

06.5;09.1

Анализ примесного состава синтетических HPHT-алмазов методом лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии в условиях лазерно-индуцированной модификации поверхности

© В.Ф. Лебедев^{1,2}, Д.В. Булыга¹, А.В. Колядин³

¹ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (Университет ИТМО), Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения, Санкт-Петербург, Россия

³ ООО „Нью Даймонд Технолоджи“, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lebedev@oi.ifmo.ru

Поступило в Редакцию 23 декабря 2019 г.

В окончательной редакции 6 февраля 2020 г.

Принято к публикации 6 февраля 2020 г.

Проведено исследование примесного состава многосекторных пластин азот- и борсодержащих синтетических HPHT-алмазов методом лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии. Показано, что сравнительный анализ интенсивностей характерных атомарных и молекулярных полос в спектре излучения плазмы в процессе лазерно-индуцированной модификации поверхности образцов позволяет различать как тип алмаза, так и кристаллографическую ориентацию анализируемого сектора образца.

Ключевые слова: лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия, лазерная абляция, алмазы, HPHT-алмазы, графитизация.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.09.49363.18164

Метод HPHT (high pressure high temperature) позволяет выращивать крупные высококачественные монокристаллические алмазы, в том числе легированные, например, бором или азотом, как для ювелирной промышленности, так и для научных и технологических приложений [1–3]. Для крупных алмазов, выращиваемых методом HPHT, характерна секторная структура, определяемая условиями роста кристалла. Наличие секторов с теми или иными кристаллографическими ориентациями определяется формой затравки, а также видом катализатора [1,3]. В структуре синтетических алмазов содержатся различного рода примеси и примесные центры, влияющие на их физические и оптические свойства [4,5].

Преимущество лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии (ЛИЭС) заключается в возможности одновременного многоэлементного химического анализа вещества в любом агрегатном состоянии с чувствительностью определения примесей на уровне единиц ppm. Авторы работы [6] продемонстрировали, что метод ЛИЭС с высокой вероятностью позволил идентифицировать в случае природных алмазов их место добычи, а в случае синтетических — лабораторию роста. При этом применялся мультивариативный анализ молекулярных полос излучения C₂ и CN в спектрах лазерной плазмы.

Ранее детально исследовалась лазерно-индуцированная графитизация CVD-алмазов (CVD — chemical vapor deposition) [7,8]. Это явление использовалось при исследовании HPHT-алмазов методом ЛИЭС [9]. Было обнаружено существенное увеличение интенсивности излучения полосы CN вследствие лазерно-индуцированной графитизации поверхности азотсодержащих алма-

зов, и это позволило идентифицировать образцы с малой концентрацией азота (тип IIa). При этом одновременно наблюдавшийся резкий рост интенсивности полосы C₂ однозначно продемонстрировал применимость метода ЛИЭС для выявления структурных связей атомов в исходном образце на примере наблюдавшегося увеличения числа двойных связей атомов углерода C=C.

В настоящей работе впервые приведены результаты исследований методом ЛИЭС примесного состава многосекторных азот- и борсодержащих синтетических HPHT-алмазов. Проведен сравнительный анализ интенсивностей характерных атомарных и молекулярных полос в спектре излучения плазмы исследуемых образцов в условиях лазерно-индуцированной модификации поверхности.

Исследовались крупные многосекторные пластины синтетических алмазов, легированных бором и азотом, размером приблизительно 5 × 5 × 0.5 mm³, выращенных компанией „Нью Даймонд Технолоджи“ методом HPHT (рис. 1). Максимальная концентрация легирующего элемента соответствовала секторам с кристаллографической ориентацией (111) и находилась на уровне 0.5 ppm при легировании образцов бором (тип IIb [10]) и 10, 100 ppm при легировании азотом (типы IIa и IIb соответственно). Это может быть объяснено наличием большей разупорядоченности углеродных связей в секторах (111), чем в секторах (100). В схеме измерений методом ЛИЭС абляция поверхности образцов осуществлялась сфокусированным импульсным излучением Nd³⁺:YAG-лазера на длине волны 1064 nm с плотностью энергии около 1 kJ/cm² [9]. Запуск ла-

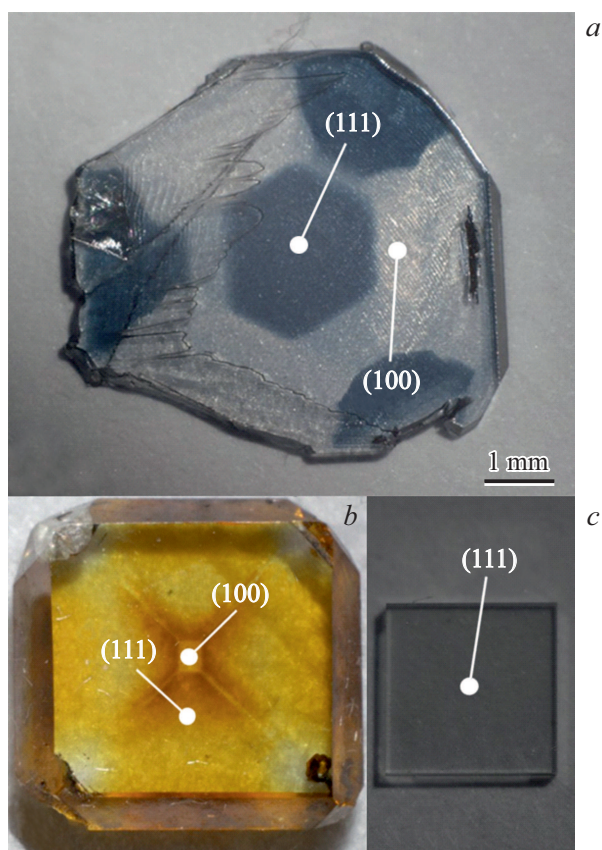


Рис. 1. Внешний вид многосекторальных пластин НРНТ-алмазов. *a* — пластина, легированная бором (0.5 ppm); *b* и *c* — пластины, легированные азотом (100 и 10 ppm соответственно).

зера, синхронизация его работы со спектрометром и обработка спектров плазмы (нормализация, корректировка базовой линии и т.д.) осуществлялись с помощью собственного программного обеспечения [11], а спектры плазмы регистрировались спектрометром с волоконным выходом AvaSpec-ULS2048L (Avantes). Для предотвращения химического взаимодействия лазерного факела с окружающим воздухом образцы обдувались низкоскоростной струей аргона [12].

В процессе последовательной, импульс за импульсом, лазерной модификации поверхности образцов наблюдался рост интенсивности излучения молекулярной полосы C_2 (спектральный диапазон 495–517 nm [9]), что являлось следствием увеличения числа двойных связей $C=C$ (рис. 2). Такие связи соответствуют sp^2 -гибридизации атомов углерода, и их наличие подтверждается появлением G -полосы (1600 cm^{-1}) в спектрах комбинационного рассеяния, что связано с графитизацией поверхности алмаза в зоне абляции [9].

Интенсивность полосы C_2 зависела от вида и концентрации легирующего элемента, а также от кристаллографической ориентации сектора алмазной пластины. Максимальный рост наблюдался для сектора (111) образца

с высокой концентрацией азота (100 ppm, насыщенный желтый цвет). В этом случае, а также для сектора (100) наблюдался стационарный режим абляции поверхности образца, что проявлялось в отсутствии изменения интенсивности полосы C_2 после десятого импульса лазерного излучения (зависимости 1 и 2 на рис. 2). Для низколегированного азотом алмаза (10 ppm), а также для борсодержащих образцов стационарный режим абляции не наблюдался (рис. 2, вставка), причем для алмазов, легированных бором, различие в интенсивностях полосы C_2 для секторов (111) и (100) оказалось менее существенным.

Помимо азота и бора характерными примесями, влияющими на электропроводность, теплопроводность и оптические свойства синтетических НРНТ-алмазов, являются примеси водорода и кислорода [13–15]. На рис. 3 представлены зависимости интенсивностей атомарных полос излучения водорода (H_α , $\lambda_{\text{max}} = 656.28\text{ nm}$) и кислорода ($\lambda_{\text{max}} = 777.2\text{ nm}$) от номера импульса лазерного излучения, т.е. в процессе последовательной лазерно-индуцированной модификации исследуемых образцов. Очевидно, что вид приведенных зависимостей является индикатором как секторной структуры образца, так и вида легирующего элемента (азот, бор). Вхождение водорода в структуру алмаза (рис. 3, *a*) резко увеличивается с ростом уровня легирования алмаза как азотом, так и бором и существенно зависит от кристаллографической ориентации сектора образца (максимально для ориентации (111)). Однако в случае легирования бором влияние кристаллографической ориентации на вхождение водорода в структуру менее значительно. Не вполне ясны причины резкого падения интенсивности полосы H_α на начальной стадии графитизации (пер-

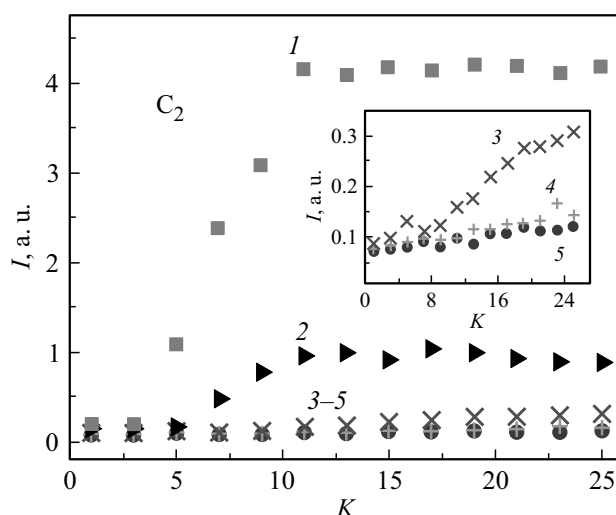


Рис. 2. Зависимости интенсивности (I) полосы C_2 от номера лазерного импульса (K). 1, 2 — сектора (111) и (100) соответственно алмаза с концентрацией азота 100 ppm; 3 — сектор (111) алмаза с концентрацией азота 10 ppm; 4, 5 — сектора (100) и (111) соответственно алмаза с концентрацией бора 0.5 ppm.

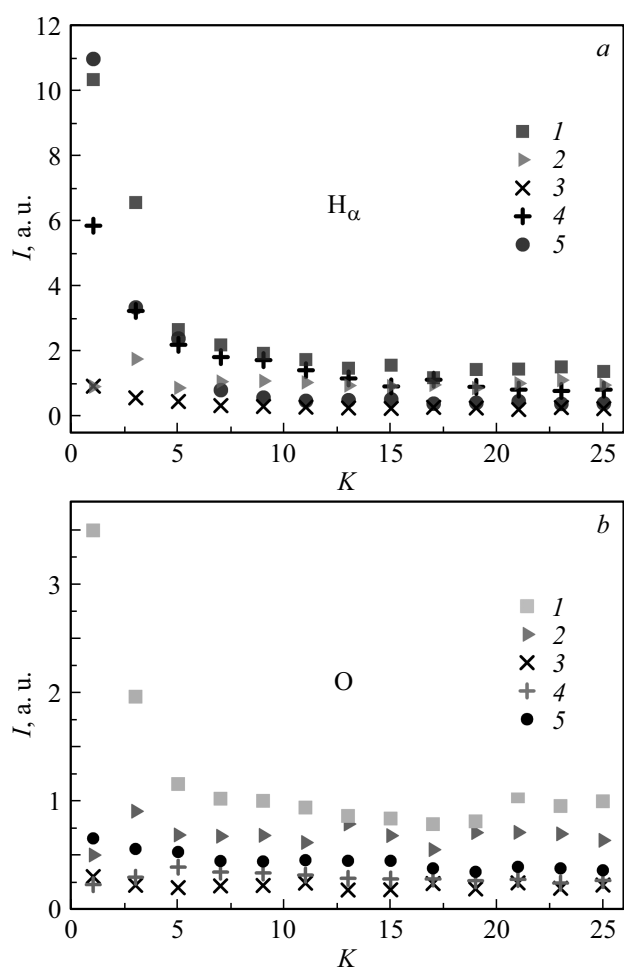


Рис. 3. Зависимости интенсивностей (I) полос H_{α} (a) и O (b) от номера лазерного импульса (K). Обозначения те же, что на рис. 2.

вые пять лазерных импульсов). Возможно, это падение связано с наличием в структуре сектора (111) достаточно большого количества слабосвязанного водорода, входение которого может быть обусловлено большей разупорядоченностью углеродных связей в этом секторе. Это подтверждается ранее проведенным исследованием борсодержащих алмазов методом инфракрасной спектроскопии. Было показано, что входение бора максимально для кристаллографической ориентации (111) и минимально для (100) [3]. Для примеси кислорода наблюдаются схожие закономерности (рис. 3, b), однако легирование алмазов бором приводит к значительно меньшему входению примеси кислорода в кристаллическую структуру алмаза.

Таким образом, сравнительный анализ интенсивностей характерных для алмаза молекулярных и атомарных полос излучения в процессе лазерно-индуцированной модификации синтетических HPHT-алмазов может быть полезным при отборе кристаллов с соответствующими электронными и оптическими свойствами для применения в фотонике и электронике.

Благодарности

Авторы выражают благодарность К.В. Павлову за участие в проведении экспериментов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D'Haenens-Johansson U, Katrusha A, Moe K.S., Johnson P, Wang W. // *Gems Gemol.* 2015. V. 3. P. 260–279.
- [2] Tallaire A., Mille V., Brinza O., Tran Thi T.N., Brom J.M., Loguinov Y., Katrusha A., Koliadin A., Achard J. // *Diamond Relat. Mater.* 2017. V. 77. P. 146–152. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2017.07.002>
- [3] Klepikov I.V., Koliadin A.V., Vasilev E.A. // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2017. V. 286. P. 012035. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/286/1/012035>
- [4] Briddon P.R., Jones R. // *Physica B.* 1993. V. 18. P. 179–189. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90235-X](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90235-X)
- [5] Екимов Е.А., Кондрин М.В. // *УФН.* 2017. Т. 187. № 6. С. 577–598. <https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.11.037959>
- [6] McManus C.E., Dowe J., McMillan N.J. // *Microsc. Microanal.* 2017. V. 23. P. 2282–2283. <https://doi.org/10.1017/S1431927617012077>
- [7] Конов В.И. Углеродная фотоника. М.: Наука, 2017. 327 с.
- [8] Konov V.I. // *Laser Photon. Rev.* 2012. V. 6. P. 739–766. <https://doi.org/10.1002/lpr.201100030>
- [9] Лебедев В.Ф., Павлов К.В., Колядин А.В. // *Квантовая электроника.* 2018. Т. 48. № 12. С. 1171–1173.
- [10] Fridrichová J., Bacik P., Škoda R., Antal P. // *Acta Geol. Slovaca.* 2015. V. 7. P. 11–18.
- [11] Lebedev V.F., Kozlyakov M.S., Stepanov D.N. // *Spectr. Acta B.* 2017. V. 137. P. 23–27.
- [12] Lebedev V.F., Rabchinskii M.K., Kozlyakov M.S., Stepanov D.N., Shvidchenko A.V., Nikonov N.V., Vul' A.Y. // *J. Anal. Atom Spectrom.* 2018. V. 33. P. 240–250.
- [13] Albin S., Watkins L. // *Appl. Phys. Lett.* 1990. V. 56. P. 1454–1456. <https://doi.org/10.1063/1.102496>
- [14] Hu X.J., Ye J.S., Liu H.J., Hu H., Chen X.H. // *Diamond Relat. Mater.* 2011. V. 20. P. 246–249. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2010.12.014>
- [15] Baba K., Aikawa Y., Shohata N. // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 69. P. 7313–7315. <https://doi.org/10.1063/1.347580>