

Твердотельная ZnSe-иммерсия для визуализации дефектов внутри алмаза

© Н.А. Смирнов^{1,*}, А.О. Левченко¹, С.В. Кузнецов², А.Б. Егоров¹, В.В. Шутов¹, П.А. Данилов¹,
А.А. Настулявичус¹, С.И. Кудряшов¹, А.А. Ионин¹

¹ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
119991 Москва, Россия

² ООО „Микролазер“,
121205 Москва, Россия

e-mail: sna1992@mail.ru

Поступила в редакцию 20.10.2022 г.

В окончательной редакции 29.12.2022 г.

Принята к публикации 20.01.2023 г.

Методом высокотемпературной пластинчатой деформации в атмосфере аргона было произведено запечатывание алмазных образцов в иммерсионный твердотельный состав на основе ZnSe для визуализации внутренней структуры алмаза в видимой области спектра. Показано отсутствие процессов пирогидролита на границе ZnSe-алмаз методами комбинационного рассеяния света, рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом. Произведена визуализация графических изображений внутри алмаза через пятимиллиметровый слой твердотельной иммерсии на основе ZnSe.

Ключевые слова: ZnSe, твердотельная иммерсия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, алмазная иммерсия.

DOI: 10.21883/OS.2023.02.55014.7-23

1. Введение

Алмаз является минералом с уникальными функциональными физико-химическими характеристиками, а высокий показатель преломления делает его чрезвычайно привлекательным для использования в ювелирной промышленности [1–3]. Важной задачей является визуализация внутренней структуры неограненных алмазов для выявления дефектов и их локализации. Это позволяет подобрать оптимальный размер и форму огранки будущего ювелирного изделия. Визуализация внутренней структуры неограненного алмаза затруднена наличием граней, из-за чего вследствие высокого показателя преломления ($n = 2.4$) на границе раздела воздух–алмаз происходит сильное преломление световых лучей.

В настоящее время для решения данной проблемы предложено несколько технических решений, заключающихся в плотном прижатии вещества с высоким показателем преломления [4] или создании вокруг алмаза иммерсионной среды с тем же показателем преломления. В качестве иммерсионных сред используют иммерсионные жидкости, легкоплавкие стекла и кристаллические вещества. Использовать иммерсионные жидкости не представляется возможным, так как даже самые высокопреломляющие жидкости обладают существенно более низкими показателями преломления, чем алмаз (CH_2I_2 ($n = 1.74$), $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsI}_2$ ($n = 1.85$), $(\text{Se}_2\text{Br}_2$ ($n = 2.1$)) [5,6], а также они токсичные и дорогостоящие. Использование в качестве иммерсии легкоплавких халькогенидных стекол типа $\text{As}_2\text{S}_3\text{—I—Br}$ [7] и Ge_7Se_9 [8]

является хорошей альтернативой жидкостям, так как они обладают большой вариацией составов с подходящими под алмаз показателями преломления и достаточно легко обволакивают алмаз при его погружении в жидкое стекло [8]. К недостаткам таких стекол относится их низкая лучевая стойкость ввиду их низкой теплопроводности и визуализация не в видимом, а в ближнем ИК диапазоне спектра. Одними из оптимальных материалов является селенид цинка (ZnSe), так как он обладает высоким показателем преломления ($\approx 2.4\text{--}2.6$ в области спектра 500–1100 nm) [9,10], прозрачностью в широкой спектральной области (0.5–21 μm) и высокой лучевой стойкостью [11–13]. Возможны 2 способа создания иммерсионного слоя вокруг алмаза: горячее прессование порошка ZnSe с алмазом или глубокая пластическая деформация исходной оптической заготовки из ZnSe с алмазом при высокой температуре. Порошковая технология крайне сложная в технической реализации и требует использования порошков определенного гранулометрического состава с подготовленной, очищенной от микропримесей поверхностью частиц. Высокотемпературная интенсивная пластическая деформация оптической заготовки из ZnSe с размещенным алмазом между образцами халькогенидов приводит к плотному вдавливанию алмаза и является более простым техническим решением. К настоящему моменту в литературе отсутствуют данные по методике создания иммерсионных композитов такого класса, не известны условия проведения процесса вдавливания алмаза в ZnSe.

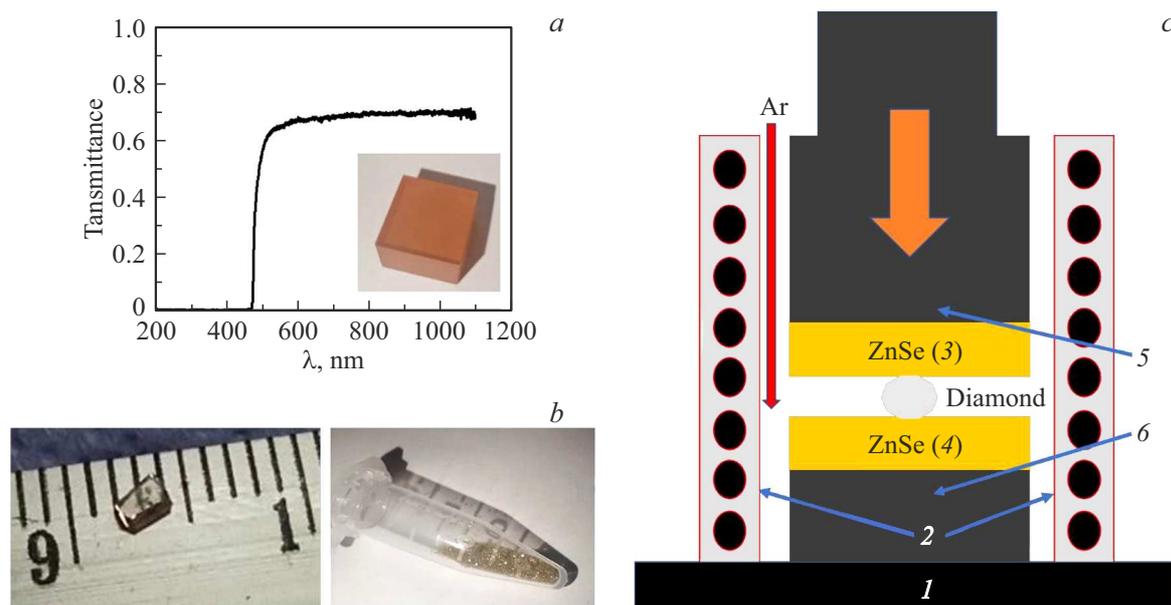


Рис. 1. (а) Спектр пропускания и фото исходной иммерсионной пластины из ZnSe. (б) Изображение образцов алмазов. (с) Схема лабораторного стенда: 1 — станина; 2 — нагреватель; 3, 4 — пуансоны, 5, 6 — пресс.

В результате целью работы была разработка методики получения иммерсионного композита ZnSe-алмаз и визуализация графических изображений в алмазе сквозь иммерсионный слой ZnSe. Для апробации технического решения был использован полированный алмаз с нанесенными в нем изображениями, так как он позволит нивелировать проблемы оптического интерфейса и верифицирует способ получения иммерсионного слоя.

2. Экспериментальная часть

В качестве исходных образцов иммерсионного слоя были использованы полированные с двух сторон пластины из ZnSe с размерами $15 \times 15 \times 5$ mm, типичный спектр пропускания в видимой и ближней ИК областях представлен на рис. 1, а. В качестве тестовых образцов был использован порошок из микроалмазов размером около $250 \mu\text{m}$ и образец полированного алмаза (тип IaB) (R_a — 5 nm), который представлял собой пластину неправильной формы с размерами $\sim 2.5 \times 1.5$ mm (рис. 1, б). На поверхности и в объеме данного алмаза заранее были нарисованы графические изображения в виде полос, состоящие из графитизированных областей, полученных с помощью прямой лазерной записи [14–16] излучением фемтосекундной длительности (0.3 ps) с длиной волны 1030 nm через объектив с числовой апертурой $NA = 0.25$. В длину данные полосы имеют размеры порядка $\approx 200 \mu\text{m}$ шириной 10–30 μm . Данные структуры будут играть роль дефектов, которые будут визуализированы с помощью оптической спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света.

При разработке лабораторного стенда для осуществления процессов высокотемпературной интенсивной пластической деформации была учтена возможность протекания процессов пирогидролиза образца селенида цинка [17,18]. В связи с чем была осуществлена продувка защитного инертного газа — аргона марки 4.8, обладающего плотностью большей, чем плотность воздуха. Принципиальная схема лабораторного стенда представлена на рис. 1, с. Образец алмаза размещался на пластине из ZnSe (4), расположенной на нижнем пуансоне (6), затем образец накрывался второй пластиной из ZnSe (3) и плотно фиксировался верхним пуансоном (5). Перед началом нагрева производилось включение системы протока аргона для предотвращения пирогидролиза и нагрев до температуры 700°C . После достижения температуры процесса проводилось нагружение верхнего пуансона с усилием 10 bar в течение 30 min с последующим охлаждением до комнатной температуры. После достижения комнатной температуры проток аргона выключался.

Рентгенофазовый анализ образцов проводился на дифрактометре Bruker D8 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением. Параметры кристаллической решетки были рассчитаны в программе TOPAS. Сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным анализом была проведена на микроскопе TESCAN VEGA IV с EDX-детектором Xplore 15. Оптическая микроскопия проводилась на микроскопе Альтами MET 5, совмещенном с компьютером. Спектры комбинационного рассеяния света были зарегистрированы на спектрометре Confotec 350 MR с лазером накачки на длине волны 532 nm.

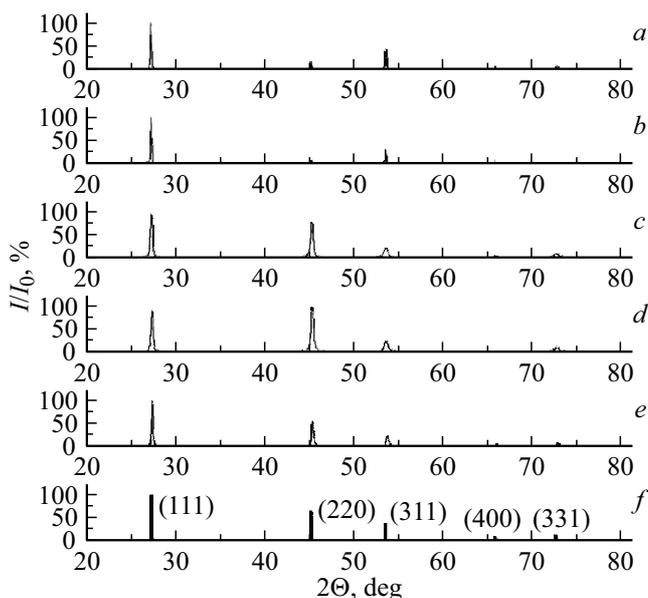


Рис. 2. Рентгенофазовый анализ образцов ZnSe: (a, b) исходные образцы до прессования, (c) периферическая часть образца после прессования, (d) центральная часть образца после прессования, (e) образец, после прессования перетертый в порошок, (f) карточка из рентгенографической базы данных для ZnSe (JCPDS 00-037-1463). В скобках представлены индексы Миллера.

3. Результаты и обсуждения

На первой экспериментальной стадии была произведена проверка фазового состава пластин ZnSe до и после прессовки при высокой температуре для исключения процесса пирогидролита. На рентгенограммах (рис. 2) исходных и прессованных образцов, а также порошка, полученного посредством частичного измельчения прессованных образцов, сохраняется схожая рентгенографическая картина, дополнительных пиков не обнаружено, что сходится с данными по параметру кристаллической решетки, представленном в рентгенографической базе данных для ZnSe (JCPDS 00-037-1463). Результаты расчета параметров решетки для двух исходных пластин из ZnSe (рис. 2, a, b), образцов после прессования в периферической (рис. 2, c) и в центральной частях (рис. 2, d) и образца, размолотого в порошок (рис. 2, e), сведены в таблице.

Это свидетельствует об отсутствии процессов пирогидролита при осуществлении процессов глубокого пластического деформирования, так как параметр кристаллической решетки не изменился существенным образом. Отсутствие процессов пирогидролита свидетельствует о том, что на границе раздела алмаз–ZnSe не будет находиться дополнительная фаза с нежелательным показателем преломления, препятствующая визуализации дефектов внутри алмаза.

Для проверки технического решения по твердотельной иммерсии было проведено впрессовывание микро-

Результаты расчета параметров решетки

| Описание образца | a, Å |
|---|-----------|
| Исходный образец 1 | 5.6687(1) |
| Исходный образец 2 | 5.6686(1) |
| Образец после эксперимента | 5.6708(1) |
| Образец после эксперимента, центральная часть | 5.6708(1) |
| Порошок после эксперимента | 5.6697(1) |
| ZnSe, JCPDS 00-037-1463 | 5.669 |

алмазов в ZnSe. Микроалмазы были помещены между двумя пластинами из ZnSe и подвергнуты высокотемпературной глубокой пластической деформации. После проведения процесса пластины ZnSe были разделены (рис. 3, a, b). Из представленных фотографий общего плана (рис. 3, a) и в геометрии на просвет (рис. 3, b) видно, что образцы микроалмазов успешно вдавлились в пластины из ZnSe. Изучение поверхности ZnSe с впрессованными микроалмазами методами электронной микроскопии представлено на рис. 3, c. Для визуализации были использованы BSE (детектор обратно рассеянных электронов)- и SE (детектор вторичных электронов)-детекторы. Для изображения, полученного на BSE-детекторе, черный цвет соответствует алмазу, а серый цвет соотносится с ZnSe. Микроалмазы плотно впрессовались в ZnSe. Были изучены отпечатки в ZnSe, оставшиеся после механического извлечения микроалмаза. Из изображений микроскопии видно, что микроалмаз оставил четкий и ровный отпечаток внутри ZnSe. Дополнительных цветов в режиме BSE не обнаружено, что в совокупности свидетельствует о том, что процесс впрессовывания микроалмаза в ZnSe проходит успешно без образования дополнительных фаз или микронеоднородностей на границе материалов.

При рассмотрении химического состава с помощью EDX (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия) на границе раздела микроалмаз–ZnSe перераспределение химических элементов отсутствовало (рис. 4, a). Также для подтверждения отсутствия возникновения новых соединений были получены спектры комбинационного рассеяния света с микрообластей на ZnSe до обработки и после обработки в области рядом с микроалмазом (рис. 4, b). На спектрах наблюдаются пики с центрами около 116, 138, 206, 252 и 498 cm^{-1} . Пики вблизи 206, 252 и 498 cm^{-1} относятся к TO-, 1LO- и 2LO-фононным модам ZnSe. Пик около 116 cm^{-1} можно отнести к селену, а пик, расположенный около 138 cm^{-1} , может быть связан с границами раздела зерен [19,20]. Незначительное перераспределение интенсивности пиков может быть связано с отжигом ZnSe, а также из-за возникающих незначительных напряжений в ZnSe [21]. Спектры комбинационного рассеяния ZnSe до и после высокотемпературной пластической деформации меня-

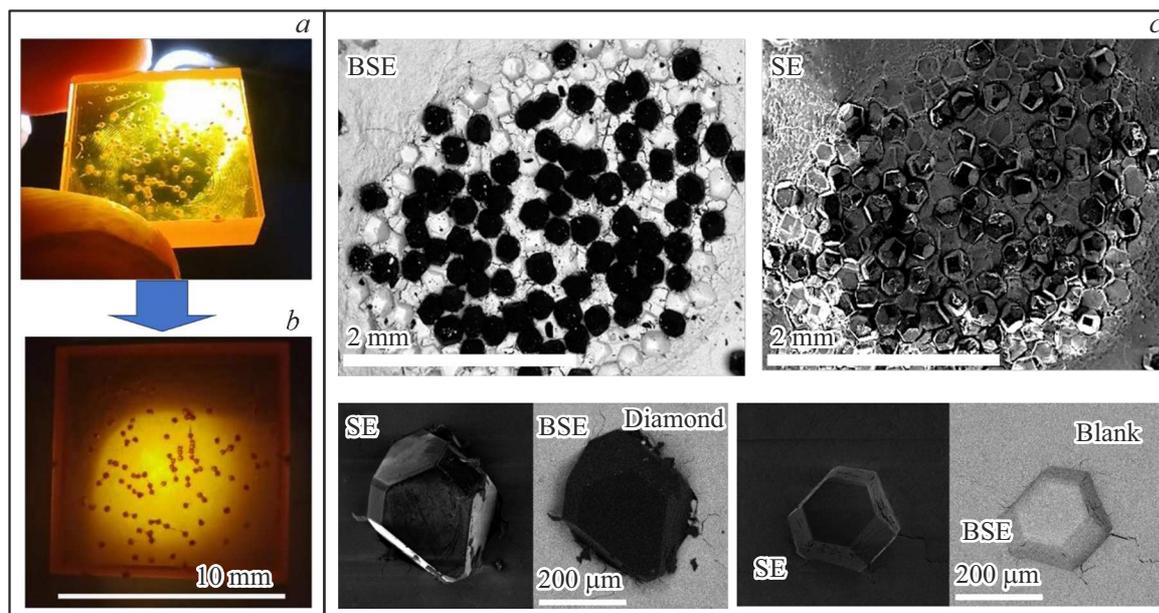


Рис. 3. (a) Общий вид образца. (b) Образец на просвет. (c) Визуализация границы раздела при разделении двух пластин ZnSe на сканирующем электронном микроскопе.

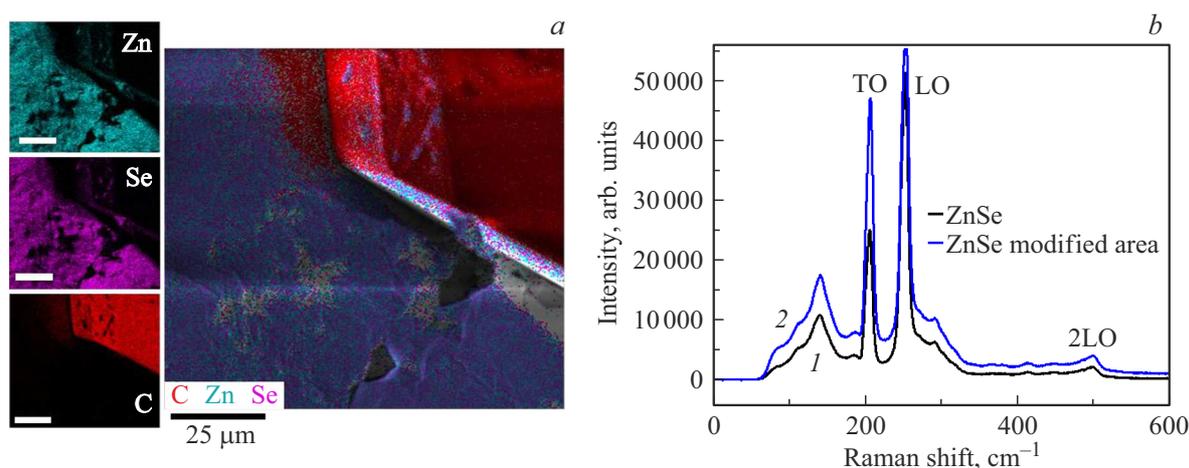


Рис. 4. (a) EDX-анализ в области границы раздела микроалмаз–ZnSe. (b) Спектры комбинационного рассеяния света исходной пластины ZnSe (1) и после запрессовки в области вблизи микроалмаза (2).

ются слабо, что свидетельствует об отсутствии фазовых и структурных изменений.

Впрессовывание алмаза с размерами 2.5×1.5 mm в матрицу ZnSe проводилось аналогичным способом. После запрессовки алмаза в иммерсионный материал противоположная сторона ZnSe была отполирована. Визуализация нарисованных графических изображений в алмазе сквозь 5 mm слой твердотельной иммерсии на основе ZnSe проводилась методом оптической микроскопии через объектив с числовой апертурой $NA = 0.25$. Наблюдаются четкие графические изображения без искажений. Видны отдельные линии, полученные на фемтосекундном лазере, которые были записаны в алмазе до его впрессовывания (рис. 5, a). Для основного пика

комбинационного рассеяния алмаза (1332 cm^{-1}) [22–24] с шагом $50 \mu\text{m}$ была построена 2D-карта интенсивности сигнала (рис. 5, b). На карте наблюдается граница алмазной пластинки и расположение графических изображений в алмазе, что выражается в небольшом уменьшении сигнала комбинационного рассеяния света (более темные области). При этом стоит отметить, что все основные колебательные пики ZnSe расположены в области частот менее 500 cm^{-1} и не перекрываются с сигналом комбинационного рассеяния от алмаза (рис. 5, c), что позволяет производить визуализацию внутренней структуры алмаза.

Помимо всего прочего ZnSe является прозрачным материалом в ближней и средней ИК области, что

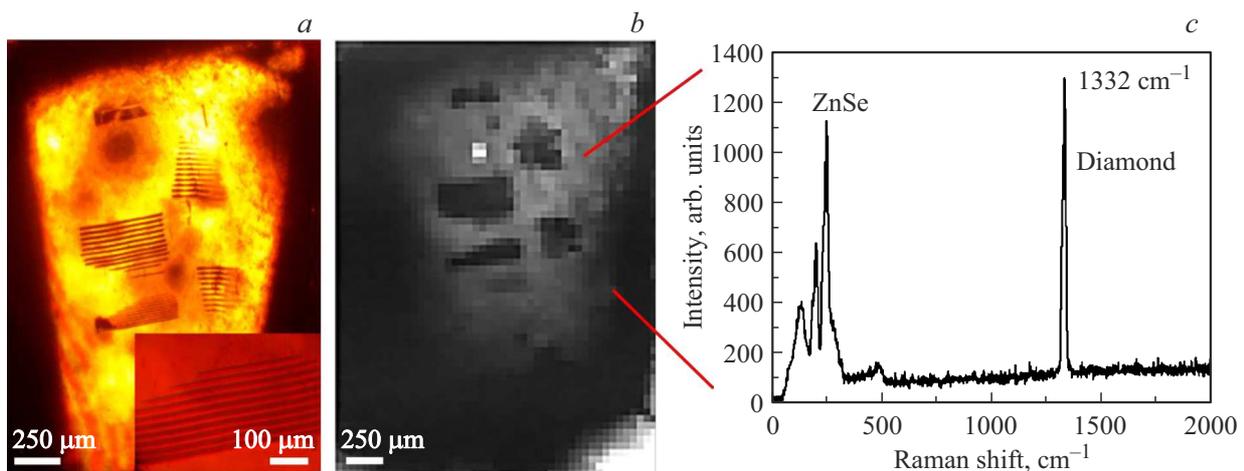


Рис. 5. (a) Снимок с оптического микроскопа. Вставка (увеличенное изображение); (b) карта комбинационного рассеяния света, построенная для 1332 cm^{-1} ; (c) типичный спектр алмаза.

позволяет производить характеризацию неограниченных алмазов с помощью ИК спектроскопии [11–13]. Это способствует расширению возможностей использования различных диапазонов длин волн спектра и оборудования для характеристики и визуализации микро- и макродефектов внутри алмазов.

Заключение

Методами высокотемпературной пластической деформации в токе аргона было успешно осуществлено впрессовывание микро- и макроалмазов в ZnSe для реализации концепции твердотельной иммерсии. Методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом и комбинационным рассеянием света было доказано отсутствие процессов пирогидролитического разрушения на границе ZnSe–алмаз. Осуществлена успешная визуализация графических изображений внутри алмаза через 5 mm слой твердотельной иммерсии из ZnSe.

Благодарности

Работа поддержана грантом РФФИ 21-79-30063.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C.J. Wort, R.S. Balmer. *Materials today*, **11** (1–2), 22–28 (2008). DOI: 10.1016/S1369-7021(07)70349-8
- [2] K.V. Ravi. *Materials Science and Engineering, B*, **19** (3), 203–227 (1993). DOI: 10.1016/0921-5107(93)90190-X
- [3] N.Yang, J.S. Foord, X. Jiang. *Carbon*, **99**, 90–110 (2016). DOI: 10.1016/S1369-7021(07)70349-8
- [4] V. Yurgens, J.A. Zuber, S. Flågan, M. De Luca, B.J. Shields, I. Zardo, T. Jakubczyk et al. *ACS Photonics*, **8** (6), 1726–1734 (2021). DOI: 10.1021/acsp Photonics.1c00274
- [5] R. Meyrowitz. *American Mineralogist: J. Earth and Planetary Materials*, **40** (5–6), 398–409 (1955).
- [6] M. Deetlefs, K.R. Seddon, M. Shara. *New Journal of Chemistry*, **30** (3), 317–326 (2006). DOI: 10.1039/B513451J
- [7] A. Semencha, M.G. Dronova, V. Klinkov, A. Osipov, J. Mistry et al. *Key Engineering Materials*, **822**, 848–855 (2019). DOI: 10.028/www.scientific.net/KEM.822.848
- [8] R.A. Khmel'nitskiy, O.E. Kovalchuk, Y.S. Gulina, A.A. Nastulyavichus, G.Y. Kriulina, N.Y. Boldyrev, S.I. Kudryashov, A.O. Levchenko, V.S. Shiryaev. *Diamond and Related Materials*, **128**, 109278 (2022). DOI: 10.1016/j.diamond.2022.109278
- [9] H.H. Li. *J. Physical and Chemical Reference Data*, **13** (1), 103–150 (1984). DOI: 10.1063/1.555705
- [10] I.V. Gritsenko, M.S. Kovalev, N.G. Stsepuro, Y.S. Gulina, G.K. Krasin, S.A. Gonchukov, S.I. Kudryashov. *Laser Phys. Lett.*, **19**, 076201 (2022) DOI: 10.1088/1612-202X/ac7136
- [11] Н.А. Смирнов, А.Е. Рупасов, С.Н. Шельгина, А.О. Левченко, М.С. Савинов, С.И. Кудряшов. *Опт. и спектр.*, **130** (4), (2022). DOI: 10.21883/OS.2022.04.52267.52-21
- [12] H. Garcia, J. Serna, E. Rueda. *OSA Continuum*, **3** (3), 498–504 (2020).
- [13] A. Deneville, D. Tanner, P.H. Holloway. *Phys. Rev. B*, **43** (8), 6544 (1991). DOI: 10.1103/PhysRevB.43.6544
- [14] G.K. Krasin, M.S. Kovalev, S.I. Kudryashov, P.A. Danilov, V.P. Martovitskii, I.V. Gritsenko, I.M. Podlesnykh, R.A. Khmel'nitskiy, E.V. Kuzmin, Yu.S. Gulina, A.O. Levchenko. *Appl. Surface Science*, **595**, 153549 (2022). DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.153549
- [15] S.I. Kudryashov, A.O. Levchenko, P.A. Danilov, N.A. Smirnov, A.A. Rudenko, N.N. Melnik, A.A. Ionin. *Appl. Phys. Lett.*, **115** (7), 073102 (2019). DOI: 10.1063/1.5114630
- [16] V.V. Kononenko, T.V. Kononenko, S.M. Pimenov, M.N. Sinyavskii, V.I. Konov, F. Dausinger. *Quantum Electronics*, **35** (3), 252 (2005). DOI: 10.1070/QE2005v035n03ABEH002900
- [17] Г.Ф. Пинаев, А.И. Мурашкевич, В.М. Горяев. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **12** (7), 1301–1304 (1976).

- [18] М.П. Кулаков, А.В. Фадеев. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, **19** (3), 347 (1983).
- [19] H. Li, B. Wang, L. Li. *J. Alloys and Compounds.*, **506** (1), 327–330 (2010). DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.06.201
- [20] E. Mosquera, N. Carvajal, M. Morel, C. Marín. *J. Luminescence*, **192**, 814–817 (2017). DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.08.017
- [21] C.M. Lin, D.S. Chuu, T.J. Yang, W.C. Chou, J.A. Xu. *Huang. Phys. Rev. B*, **55** (20), 13641 (1997). DOI: 10.1103/PhysRevB.55.13641
- [22] S.A. Solin, A.K. Ramdas. *Phys. Rev. B*, **1** (4), 1687 (1970). DOI: 10.1103/PhysRevB.1.1687
- [23] A. Olejniczak, R. Tomala, P. Zemojtel, A.F. de Araujo Maia, O. Bezkrivnyi, B. Macalik, O. Игнатенко, D. Beben, W. Streck. *Опт. и спектр.*, **130** (1), (2022). DOI: 10.21883/os.2022.01.51907.39-21
- [24] E.A. Ekimov, V.A. Sidorov, E.D. Bauer, N.N. Mel'Nik, N.J. Curro, J.D. Thompson, S.M. Stishov. *Nature*, **428**, 542–545 (2004). DOI: 10.1038/nature02449