

Оптические свойства монокристаллов синтетических алмазов

© А.В. Мудрый[¶], Т.П. Ларионова, И.А. Шакин, Г.А. Гусаков*, Г.А. Дубров*, В.В. Тихонов*

Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия

* Научно-исследовательский институт прикладных физических проблем Белорусского государственного университета,
220108 Минск, Белоруссия

(Получена 7 октября 2003 г. Принята к печати 17 октября 2003 г.)

С использованием метода температурного градиента и беспрессовых аппаратов высокого давления в присутствии растворителей-катализаторов (никель, железо) выращены монокристаллы синтетических алмазов. Для установления природы примесно-дефектных комплексов использовались оптические методы — пропускание, люминесценция и регистрация спектров возбуждения люминесценции. Исследования проведены на кристаллах как непосредственно после выращивания, так и после термической обработки при температуре $T \approx 2000\text{--}2200$ К и давлении $P \approx 6.0\text{--}6.5$ ГПа. Разные полосы люминесценции и поглощения отнесены к примесным центрам, содержащим атомы азота и никеля.

1. Введение

Сочетание уникальных физических свойств (оптических, электрических, тепловых, механических) с высокой радиационной и химической стойкостью открывает широкие возможности для использования алмаза в приборостроении (оптические окна, теплопроводы, ультрафиолетовые сенсоры и термосенсоры, детекторы ионизирующих излучений, активные среды для лазеров, оптоэлектронные приборы и др.). Однако развитие данного направления сдерживается недостатком высококачественных кристаллов с требуемыми характеристиками. В связи с этим актуальной научно-технической задачей является синтез крупных структурно-совершенных монокристаллов алмаза с использованием новых технологических приемов и комплексное исследование их физических свойств, прежде всего оптических [1]. В настоящей работе приводятся новые данные по исследованию поглощения, люминесценции и спектров возбуждения люминесценции синтетических алмазов в зависимости от условий выращивания кристаллов и режимов последующей термобарической обработки.

2. Методика эксперимента

Синтез монокристаллов алмазов осуществлялся методом температурного градиента в интервале температур 1750–1800 К и давлений $\sim (5.4\text{--}5.5)$ ГПа с использованием аппаратов высокого давления типа „разрезная сфера“. Монокристаллы алмазов диаметром 4–7 мм выращивались в системе Ni-Fe-C. В ряде случаев проводилась стабилизирующая термобарическая обработка кристаллов в интервалах температур $T \approx (2000\text{--}2200)$ К и давлений $P \approx (6.0\text{--}6.5)$ ГПа в течение 3–24 ч. Исходные кристаллы имели насыщенную желтую окраску. Оптические свойства алмазов исследовались в широком интервале температур от 78 до 300 К с использованием методик поглощения в области длин

волн 0.2–25 мкм, фотолюминесценции (ФЛ) и регистрации спектров возбуждения люминесценции в области 0.2–2 мкм. Регистрация спектров поглощения в области 0.2–3.0 мкм проводилась на двухлучевом спектрометре Carry 500 UV-VIS-NIR (фирма Varian, США) и в области 1.4–25 мкм на фурье-спектрометре Protege-460 (фирма Nicolet, США). Спектры фотолюминесценции регистрировались с использованием монохроматора МДР-23М с дифракционными решетками 600–1200 штр/мм. В качестве детекторов оптических сигналов использовались охлаждаемые до температуры жидкого азота фотоэлектронный умножитель ФЭУ-83 (или ФЭУ-100) и германиевый $p-i-n$ -диод. Источником света служила ксеноновая лампа мощностью 1000 Вт ДКСЭЛ-1000 с набором ультрафиолетовых (УФ) светофильтров. В случае регистрации спектров возбуждения люминесценции излучение ксеноновой лампы, разложенное дифракционным монохроматором МДР-12, фокусировалось на исследуемом образце.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Проведенные эксперименты позволили зарегистрировать ряд интенсивных полос ФЛ, в том числе и электронно-колебательного типа, связанных с наличием в кристаллах синтетических алмазов остаточных неконтролируемых примесных атомов (азот, никель и др.) и собственных структурных дефектов. В качестве примера на рис. 1 приведены типичные спектры ФЛ кристаллов, снятые непосредственно после их выращивания (рис. 1, *a, b*, образец 1811), а также после термобарической высокотемпературной обработки при $T = 2173$ К и $P \approx 6.5$ ГПа в течение 16 ч (рис. 1, *c, d*, образец 2005). Как видно, в спектрах люминесценции исследованных образцов присутствует интенсивная широкая полоса А с максимумом в области длин волн 510–540 нм (энергии фотонов 2.30–2.45 эВ), характерная для пирамид роста октаэдрических граней. При комнатной температуре

[¶] E-mail: mudriy@iftpt.bas-net.by

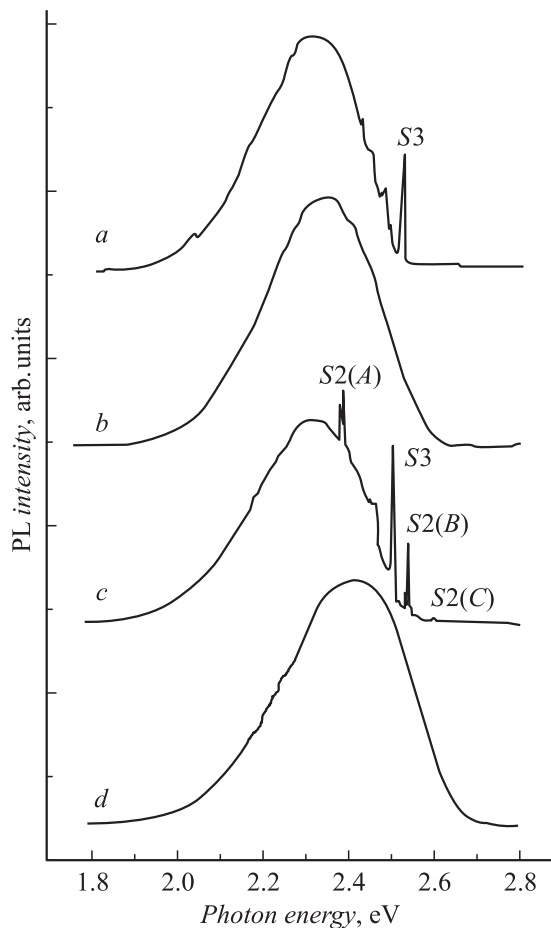


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции (PL) монокристаллов алмаза, снятые при температурах 78 (*a, c*) и 300 К (*b, d*). *a, b* — образец 1811; *c, d* — образец 2005.

полоса имеет затянутое длинноволновое крыло и полуширину ~ 370 мэВ. При охлаждении кристаллов до 78 К в спектрах фотолюминесценции проявляется электронно-колебательная полоса с головной бесфононной линией S3 с энергией (длиной волны) ~ 2.496 эВ (496.7 нм) и характерными для нее низкоэнергетическими колебательными повторениями 2.457 эВ (504.6 нм), 2.426 эВ (511 нм) и 2.391 эВ (518 нм). Энергии соответствующих фононов составляют ~ 40 , 70 и 105 мэВ, что согласуется с данными [2–5]. При этом наиболее отчетливо в спектрах проявляется электронный переход с участием квазилокального фонона с энергией ~ 40 мэВ (рис. 2). В спектрах также присутствует менее интенсивная бесфононная линия 2.621 мэВ (473.3 нм), относящаяся к этому же центру люминесценции. Кристаллы исходных синтетических алмазов в этом случае имеют желто-зеленый насыщенный цвет. Эксперименты показали, что термобарическая высокотемпературная обработка при давлении 6.5 ГПа и температуре отжига ~ 2173 К в течение 20 ч изменяет цвет синтетических алмазов — они становятся значительно светлее с характерным мягким зеленым оттенком. Спектры фотолюминесценции таких

кристаллов при температуре жидкого азота имеют более богатую квазилинейчатую структуру, расположенную на высокоэнергетическом крыле широкой полосы. В спектрах люминесценции проявляются интенсивные узкие бесфононные линии S2(A) при ~ 2.369 эВ (523.3 нм), S2(B) при ~ 2.535 эВ (489.1 нм), S2(C) при ~ 2.594 эВ (477.8 нм) и ряд менее интенсивных компонент, сопутствующих этим линиям, включая колебательные повторения. Наблюдаемые после термобарической обработки линии (A, B, C) (см. также тонкую структуру спектров на рис. 2) могут быть отнесены к оптическим переходам в электронной структуре так называемых S2-центров [5]. Следует отметить, что группа линий S2 (A, B, C) проявлялась также со значительно меньшей интенсивностью для большинства исследованных нами исходных синтетических алмазов. Высокотемпературная термобарическая обработка таких образцов приводила к возрастанию интенсивности линий S2 в 5–10 раз. В общем эксперименты показывают значительное увеличение интенсивности электронно-колебательных полос, как S3, так и S2, при термобарической обработке алмазов. Возрастание концентрации соответствующих центров люминесценции S2 и S3, как уже отмечалось, способствует просветлению кристаллов и увеличивает интенсивность люминесценции в 3–5 раз по сравнению с исходными образцами при одинаковых уровнях возбу-

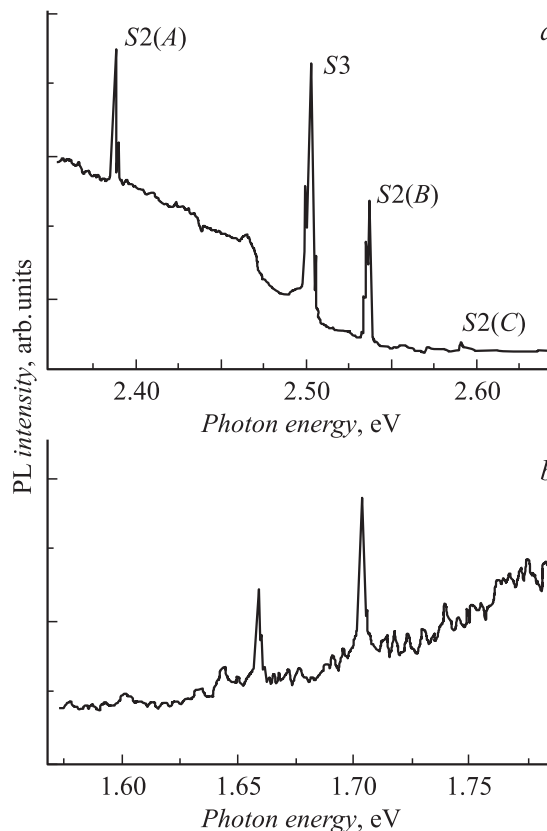


Рис. 2. Тонкая структура спектров фотолюминесценции (PL) образца 2005 при 78 К. *a, b* — разные выделенные участки спектра.

ждения. Этот факт, по нашему мнению, свидетельствует об отжиге центров безызлучательной рекомбинации при термобарической обработке и активной перестройке дефектов в кристаллической матрице с участием остаточных технологических примесей и прежде всего азота и никеля. Ранее эти центры люминесценции были обнаружены в природных и синтетических алмазах и отнесены к атомам никеля в положительно заряженном состоянии, ассоциированным в комплексе с дивакансией и 2–3 атомами азота в ближайшем окружении [2–5]. При этом отметим, что относительная интенсивность спектральных групп $S2$ и $S3$ для разных исходных синтетических алмазов могла существенно различаться: так, например, в спектрах ФЛ образца 1811 система $S2$ вообще не проявляется (рис. 1). Термобарическая обработка также значительно изменяет относительное соотношение интенсивностей спектральных групп $S2$ и $S3$, хотя общие спектральные закономерности сохраняются для всех обработанных образцов (при 2000–2200 К $P \approx 6.5$ ГПа в течение 5–20 ч). Тем не менее общее увеличение и относительное перераспределение интенсивностей электронно-колебательных полос $S2$ и $S3$ в спектрах указывает на значительную трансформацию дефектов, содержащих примесные атомы никеля и азота, что и приводит к изменению цвета алмазов от насыщенного желто-зеленого к мягкому светло-зеленому.

На рис. 2, *b* показана длинноволновая область спектра ФЛ термобарически обработанного образца 2005. Как видно, в этой спектральной области обнаруживается группа узких линий 1.704, 1.660 и 1.605 эВ. Анализ относительных интенсивностей этих линий в спектрах ФЛ, в частности линий 1.704 и 1.660 эВ, показывает, что они различны для разных кристаллов и изменяются по-разному в зависимости от условий термобарической обработки (температура 2000–2200 К, давление 6.5 ГПа, длительность 5–20 ч). Такие факты указывают на их связь по крайней мере с несколькими независимыми центрами люминесценции, включающими в свой состав фоновые примеси — азот и никель. В пользу отнесения этих линий к никельсодержащим (азотсодержащим) центрам указывает тот факт, что интенсивность линий 1.704 и 1.660 эВ заметно возрастает при регистрации спектров ФЛ из области кристалла, прилегающей к затравочной. Эти линии ранее обнаружены в [4–6] и также приписаны никельсодержащим (азотсодержащим) центрам.

На рис. 3 приведены спектры возбуждения люминесценции, снятые для двух образцов при их регистрации в максимуме интенсивности полос и линий; значения энергий фотонов, при которых осуществлялась регистрация, указаны на рисунке. Как видно, спектры содержат широкие полосы возбуждения с максимумами при ~ 2.8 эВ (440 нм) и 3.6 эВ (340 нм), относительная интенсивность которых в значительной степени определяется условиями регистрации, т.е. принадлежностью к соответствующим полосам ФЛ. Эти факты указывают на независимость линий $S2(A)$, $S2(B)$ и соответствующих

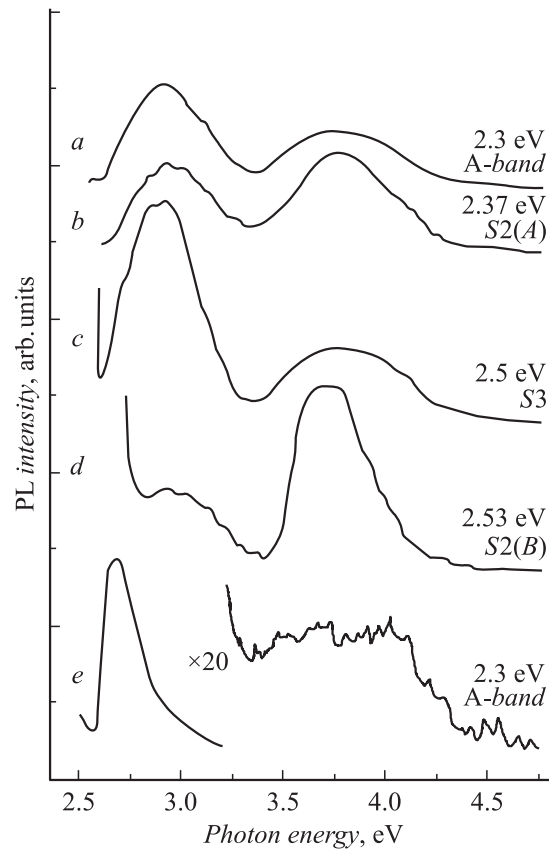


Рис. 3. Спектры возбуждения фотолюминесценции (PL) монокристаллов алмаза при 78 К: *a–d* — образец 2005; *e* — образец 1811. Указаны энергии фотонов, при которых осуществлялась регистрация.

им центров люминесценции, т.е. на возможное отнесение их к двум различным по своей природе дефектам, что согласуется с предположением [3]. Спектр возбуждения люминесценции образца 1811 содержит принципиально другую основную полосу возбуждения — с максимумом 2.66 эВ (485 нм) и слабо интенсивную полосу в области 3.6 эВ (340 нм) (соотношение интенсивностей полос 2.66 и 3.6 эВ составляло 1:20). Приведенные данные для образцов 2005 и 1811 являются доказательством значительной трансформации дефектов структуры в кристаллах алмазов при термобарической обработке, что подтверждено также независимыми измерениями спектров поглощения образцов в УФ и видимом диапазонах.

На рис. 4 приведены спектры инфракрасного (ИК) поглощения исходных и обработанных при высоких температурах и давлениях кристаллов алмаза. Для удобства представления спектры смещены друг относительно друга по вертикальной оси. Как видно, в спектральной области 1500–3500 см^{-1} присутствуют широкие полосы, обусловленные собственными колебаниями атомов решетки алмаза. Эти полосы не претерпевают изменений в процессе термобарической обработки. Груп-

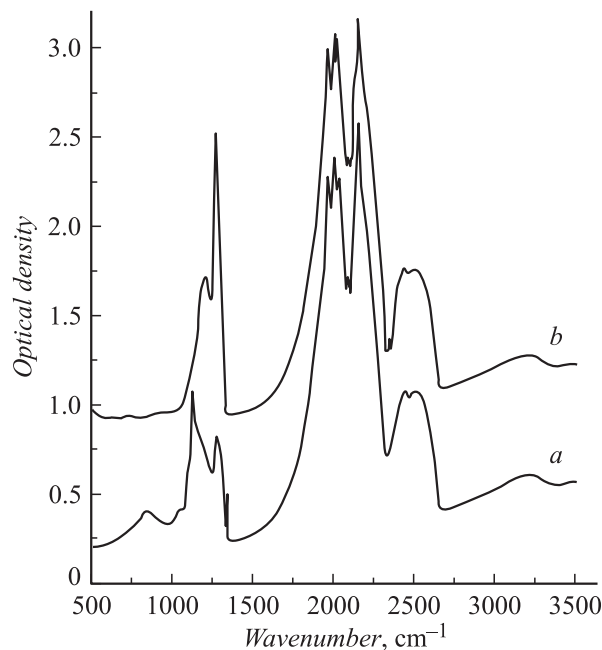


Рис. 4. Спектры ИК поглощения образца 2005 до (а) и после (b) термобарической обработки.

па полос в области частот $1000\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ связана с колебательными модами примесного азота, входящего в состав различных дефектов. Полоса поглощения с максимумом при 1130 см^{-1} соответствует С-дефекту — одиночный атом азота в положении замещения. Полоса с максимумом при 1280 см^{-1} обусловлена А-дефектом — пара атомов азота в соседних замещающих положениях. Кроме полос, связанных с примесью азота, в спектре исходного кристалла присутствует также широкая полоса с максимумом при $\sim 860\text{ см}^{-1}$, которая, по данным [7,8], обусловлена центрами Ме–Х. Эти дефекты образуются по границам микроскопических включений металла — растворителя (Ме). Входящая в их состав компонента Х может быть углеродом и (или) азотом. Основные изменения, происходящие в спектрах ИК поглощения монокристаллов алмаза в результате термобарической обработки, сводятся к следующему. Практически полностью исчезают полосы 1130 и 860 см^{-1} , и наблюдается рост интенсивности полосы 1280 см^{-1} . Таким образом, при выбранных условиях термобарической обработки происходят отжиг центров Ме–Х и агрегация одиночных атомов азота в пары (А-дефект). Оценки концентрации примеси азота в различных формах, проведенные с использованием методики [9], показывают, что степень агрегации С-дефектов для всех исследованных кристаллов превышает 90%. Следует также отметить, что в проведенных нами экспериментах не зафиксировано увеличения общей концентрации примеси азота в монокристаллах синтетического алмаза после термобарической обработки. Эти результаты ставят под сомнение высказанное в [8] предположение о вхождении примеси азота в состав центров Ме–Х.

Установлено, что вид спектров фотолуминесценции различается для разных кристаллов в зависимости от технологических условий их выращивания и определяется распределением примесей (азот, никель и др.) по секторам роста и граням кристаллов. Показано, что термобарическая обработка кристаллов синтетического алмаза в интервале температур $2000\text{--}2200\text{ К}$ и стабилизирующем давлении $6\text{--}6.5\text{ ГПа}$ приводит к агрегации значительной части (более 90%) С-дефектов с образованием А-дефектов и практически полному отжигу центров Ме–Х. При этом цвет кристаллов изменяется от насыщенного желто-зеленого до светло-зеленого и увеличивается их прозрачность. В результате термобарической обработки наблюдается существенное увеличение интенсивности люминесценции (в 3–5 раз) по сравнению с исходными кристаллами, что, по-видимому, связано с отжигом безызлучательных центров рекомбинации. Происходят значительные изменения и в спектре возбуждения А-свечения, что свидетельствует о перестройке в спектрах поглощения образцов и является доказательством значительной трансформации дефектов структуры в кристаллах алмазов при термобарической обработке.

Работа выполнена при поддержке ГНТП „Алмазы“ (задание № 3412/2.41) и БРФФИ (проект № Ф03-031).

Список литературы

- [1] В.С. Соловьев, Г.А. Гусаков, С.В. Рейман, О.В. Крекотень, А.В. Мудрый, В.В. Тихонов. Порошковая металлургия, **23**, 23 (2000).
- [2] В.Е. Ильин, Е.В. Соболев, О.П. Юрьева. ФТТ, **12**, 2159 (1970).
- [3] V. Nadolinny, A. Yelisseyev. Diamond Relat. Mater., **3**, 17 (1993).
- [4] A. Yelisseyev, Yu. Babich, V. Nadolinny, D. Fisher, B. Feigelson. Diamond Relat. Mater., **11**, 23 (2002).
- [5] I.N. Kupriyanov, V.A. Gusev, Yu.M. Borzdov, A.A. Kalinin, Yu.N. Pal'yanov. Diamond Relat. Mater., **8**, 1301 (1999).
- [6] S.C. Lawson, H. Kanda, K. Watanabe, I. Kiflawi, Y. Sate, A.T. Collins. J. Appl. Phys., **79**, 4348 (1996).
- [7] В.Г. Малоголовец, А.С. Вишневский, А.С. Поваренных. ДАН СССР, **243**, 111 (1978).
- [8] В.Г. Малоголовец, С.А. Иванченко, Г.В. Чипенко. Сверхтвердые матер., **82**(1), 7 (1993).
- [9] H. Kanda, S. Yamaoka. Diamond Relat. Mater., **2**, 1420 (1993).

Редактор Л.В. Шаронова

Optical properties of synthetic diamond single crystals

*A.V. Mudryi, T.P. Larionova, I.A. Shakin,
G.A. Gusakov*, G.A. Dubrov*, V.V. Tichonov**

Institute of Solid State and Semiconductors Physics,
National Academy of Sciences of Belorussia,
220072 Minsk, Belarus

* Institute of Applied Physics Problems,
Belorussian State University,
220108 Minsk, Belorussia

Abstract Single crystals of diamond were grown by the high-pressure high-temperature (HPHT) method using nickel (iron) containing metals as the solvent catalyst. Photoluminescence, photoluminescence excitation and absorption measurements were employed to study the nature of impurity-related defects in as-grown and HPHT treated diamonds. The different optical absorption and luminescence bands in both as-grown and annealed diamonds have been attributed to nitrogen or nitrogen-nickel-related defect centers.