

**А. Н. Соколов, А. А. Шульженко, В. Г. Гаргин,
М. Г. Лошак, Л. И. Александрова, А. С. Николенко,
В. В. Стрельчук, А. Н. Катруша, А. М. Куцай (г. Киев)**

Структура и твердость монокристаллов природного алмаза октаэдрического габитуса в зависимости от условий баротермической обработки

Методами комбинационного рассеяния света и инфракрасной спектроскопии изучена эволюция структуры монокристаллов природного алмаза октаэдрического габитуса в зависимости от условий баротермической обработки. Установлено, что формирование при $p = 8 \text{ ГПа}$ и $T = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ поликристаллической алмазной оболочки вокруг монокристалла приводит к созданию в нем сложного структурно-напряженного состояния вследствие его пластической деформации, проявлением которого, в частности, является существенное (более чем в два раза) уширение характеристической алмазной линии (1332 см^{-1}) в спектре комбинационного рассеяния света и повышение твердости монокристалла со 105 до 120 ГПа.

Ключевые слова: алмаз, баротермическая обработка, пластическая деформация, твердость.

ВВЕДЕНИЕ

В институте Карнеги (США) был проведен цикл исследований по влиянию термообработки при высоких давлениях (НРНТ-обработка) в области стабильности алмаза на физико-механические свойства природных, синтетических и полученных CVD-методом монокристаллов алмаза [1, 2], в результате которых были предложены способы получения ультратвердых (с твердостью до 160 ГПа) и с высокой трещиностойкостью (K_{Ic} до $30 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$) монокристаллов алмаза [3, 4]. В частности, было показано, что обработка монокристаллов при температуре 2000–2700 °С и давлении 5–7 ГПа позволяет повысить твердость монокристаллов природного алмаза типа Ia с 80 до 100 ГПа и типа IIa – со 100 до 150 ГПа. Авторы указывают, что возможной причиной повышения твердости монокристаллов природного и синтетического алмаза является изменение дефектно-примесной структуры, происходящее под влиянием трансформации дефектов, связанных, прежде всего, с примесями азота. В случае же монокристалла CVD-алмаза повышение твердости после баротермической обработки происходит благодаря увеличению в нем внутренних напряжений.

Эффект повышения на 80 % твердости поликристаллического CVD-алмаза (светлого), подвергнутого баротермической обработке ($p = 8 \text{ ГПа}$, $T = 1570 \text{ К}$) в процессе получения гибридного ультратвердого поликристаллического композиционного материала, за счет пластической деформации алмазных зерен в процессе формирования жесткого каркаса вокруг CVD-алмаза был экспериментально установлен в [5].

Цель настоящей работы – изучение влияния жесткого поликристаллического алмазного каркаса, формируемого вокруг монокристалла природного алмаза в процессе его НРНТ-обработки, на его твердость.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

Для экспериментов были использованы монокристаллы природного алмаза октаэдрического габитуса с размером ребра 0,8 мм (рис. 1).

НРНТ-обработку монокристаллов алмаза проводили согласно методикам, приведенным в [5, 6].

Фурье-трансформированные инфракрасные спектры (ФТИК-спектры) получены в режиме “трансмиссии” на спектрометре Bruker Optik Vector 22, соединенном с ИК-микроскопом Bruker IRscope I (A590). Детектор охлаждался жидким азотом. Диафрагма составляла 50–100 мкм. ИК-луч



Рис. 1. Исходные монокристаллы природного алмаза октаэдрического габитуса.

проходил через противоположные грани октаэдра (111). Концентрацию азота в центрах А и С определяли компьютерным разложением ИК-спектра в однофонной области на соответствующие компоненты с последующим расчетом их концентраций по известным коэффициентам поглощения [7].

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) получены при помощи спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000, оснащенного конфокальным микроскопом Olympus BX41. В качестве источника оптического возбуждения использовали дискретную линию излучения Ar-Kr-лазера ($\lambda = 514,5$ нм). Лазерный луч фокусировали на образце в точку диаметром $\sim 0,2$ – $0,5$ мкм. Пространственное спектральное картографирование исследованного образца проводили при помощи перемещения автоматизированного столика с шагом 0,1 мкм. Точность определения частоты спектральной линии была равна $\sim 0,15$ см⁻¹.

Твердость образцов определяли с помощью микротвердомера ПМТ-3 с использованием в качестве индентора алмазной пирамиды Виккерса [8] при нагрузке на индентор 4,9 Н. Величину диагоналей отпечатка измеряли с помощью оптического микроскопа Неофот при увеличении 800.

При измерении твердости осуществляли постоянный контроль состояния вершины алмазной пирамиды. В случае отклонения размера диагоналей отпечатка от начальной величины более чем на 3 % алмазную пирамиду переграняли. В процессе измерения твердости в использованном диапазоне нагрузок не были отмечены случаи разрушения индентора.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Из анализа ФТИК-спектра (рис. 2), полученного от исходного монокристалла природного алмаза октаэдрического габитуса, следует, что это не чистый А-тип, несмотря на малую (меньше 10 %) степень агрегации азотных дефектов в В-центры, поскольку помимо некоторого количества В-центров присутствует также ярко выраженный пик дефектов типа “плетелетс”, кото-

рые всегда сопровождают появление В-центров, т. е. исследованный монокристалл по физической классификации относится к типу IaAB.

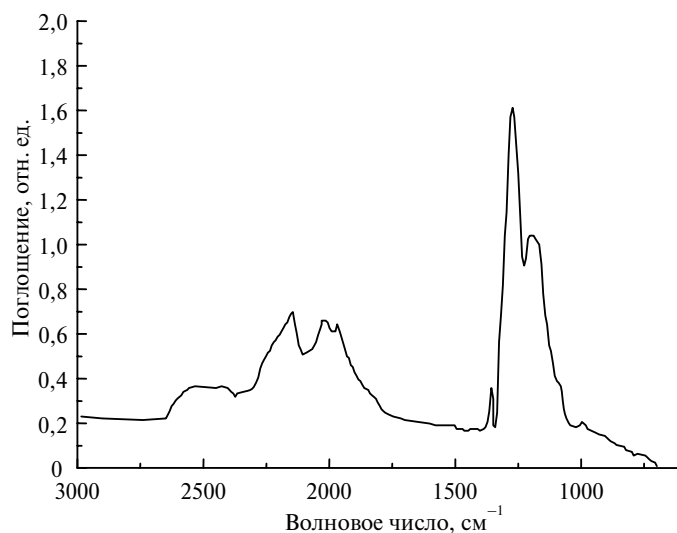


Рис. 2. ФТИК-спектр поглощения, полученный от исходного монокристалла природного алмаза.

Общая концентрация азотных ИК-активных центров достаточно высокая ($> 450\text{--}880$ ppm, т. е. $7,8 \cdot 10^{19}\text{--}1,5 \cdot 10^{20}$ см^{-3}). На всех спектрах присутствует незначительный пик 3107 см^{-1} , который показывает наличие в решетке водорода, образующего C–H-связи.

Ниже на рис. 3 приведены ФТИК-спектры, полученные после термической обработки монокристаллов алмаза в среде графита при давлении 8 ГПа и температурах 1800 и 2150 °С.

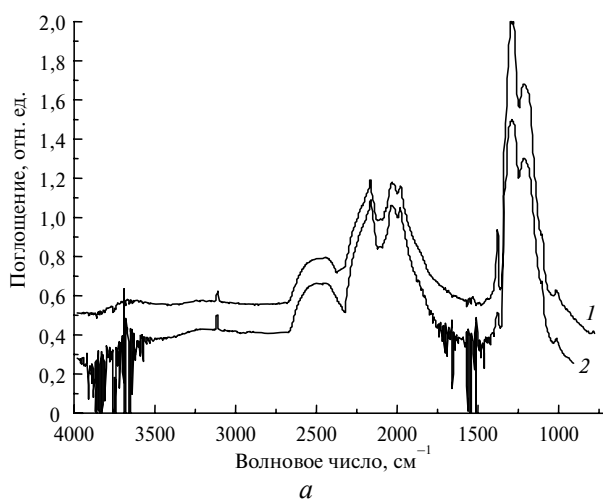


Рис. 3. ФТИК-спектры поглощения монокристалла природного алмаза типа IaAB до (1) и после (2) термобарической обработки в среде графита при $p = 8$ ГПа, $T = 1800$ (а) и 2150 (б) °С.

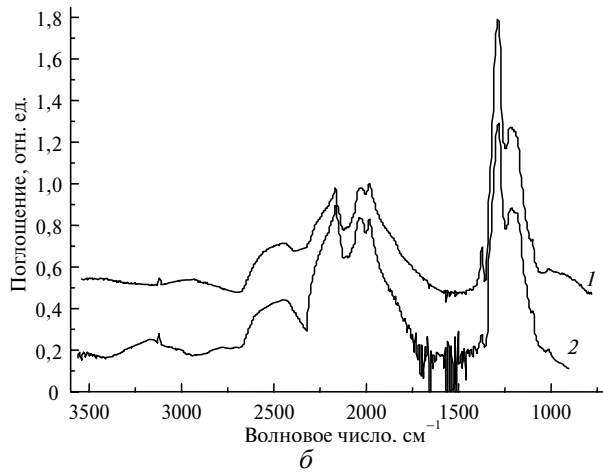


Рис. 3. (Продолжение).

На рис. 4 показаны однофоновные дефектно зависимые части приведенных выше спектров поглощения.

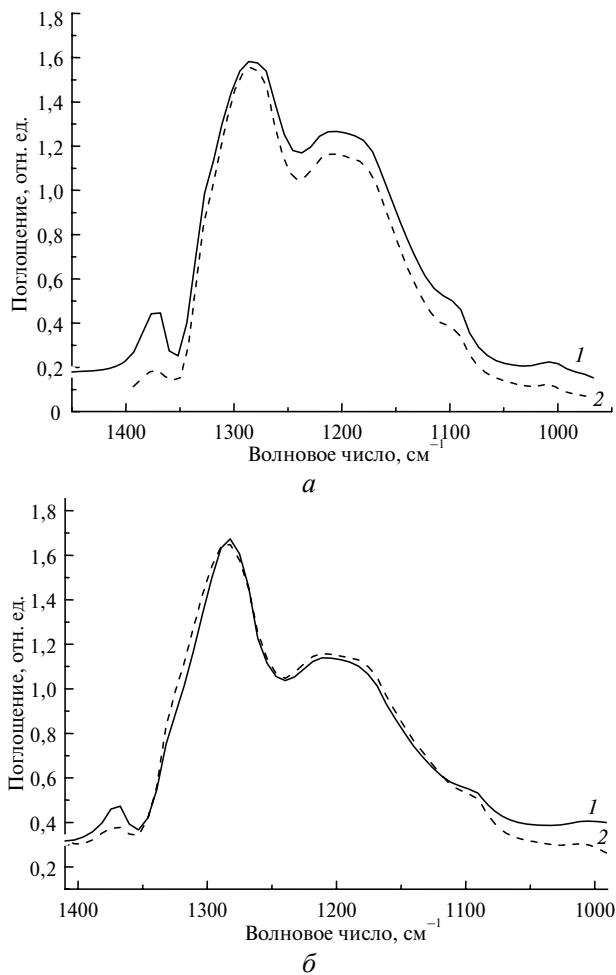


Рис. 4. Однофоновная дефектно зависимая часть спектра ФТИК-поглощения монокристалла природного алмаза типа IaAB до (1) и после (2) термобарической обработки в среде графита при $p = 8$ ГПа, $T = 1800$ (а) и 2150 (б) °С.

Как следует из рис. 3 и 4, характер изменения ФТИК-спектров после НРНТ-обработки в целом стандартный для выбранного (1800–2150 °С) интервала температур [9]. Обращает на себя внимание резкое ослабление пика дефектов плейтелитс ($1360\text{--}1370\text{ см}^{-1}$), что означает их разрушение. Поэтому можно сказать, что в кристаллах стало значительно меньше протяженных дефектов.

В то же время имеет место зависимость характера ФТИК-спектров от температуры обработки, а именно, в образце, обработанном при $T = 2150\text{ °С}$, удалось зарегистрировать появление одиночных парамагнитных центров С (1344 см^{-1}) в отличие от образца, обработанного при $T = 1800\text{ °С}$, где такие центры не образовались. Это хорошо согласуется с теорией и практикой преобразования азотных центров при НРНТ-обработке – распад А-центров и их превращение в С-центры начинается при $T = 2150\text{ °С}$. Косвенным подтверждением этого является и изменение цвета кристаллов: образец, обработанный при $T = 1800\text{ °С}$ остается бесцветным, а образец, обработанный при $T = 2150\text{ °С}$ становится желтым (в том числе за счет парамагнитных С-центров). Таким образом, в первом случае тип алмаза по физической классификации не изменился, т. е. остался IaAB, а во втором – стал IaAB + Ib [10].

В табл. 1 приведены результаты спектрального картографирования методом КРС исходного монокристалла природного алмаза.

Таблица 1. Спектральное картографирование методом КРС исходного образца монокристалла природного алмаза

Место измерения	Положение линии, см^{-1}	Полуширина линии, см^{-1}
Центр монокристалла	1331,95	3,5
Край 1	1332,0	3,48
Край 2	1331,98	3,43

Как следует из табл. 1, исходный монокристалл характеризуется однородной кристаллической структурой (уширение линии КРС в различных точках монокристалла отличается несущественно).

На рис. 5 показан шлиф образца, представляющего собой этот же монокристалл в поликристаллической алмазной оболочке, сформированной в условиях высоких давлений (8 ГПа) и температур (1500 °С) в соответствии со способом, описанным в [5], а в табл. 2 приведены результаты спектрального картографирования методом КРС данного образца (измерения проводили в точках, обозначенных на рис. 6).

Таблица 2. Спектральное картографирование методом КРС монокристалла природного алмаза октаэдрического габитуса в поликристаллической алмазной оболочке

Место измерения	Положение линии, см^{-1}	Полуширина линии, см^{-1}
1 (монокристалл)	1332,11	3,7
2 (монокристалл)	1332,14	3,6
3 (монокристалл)	1331,81	3,7
4 (монокристалл)	1331,76	7,9
5 (поликристаллическая алмазная оболочка)	1330,81	9,3

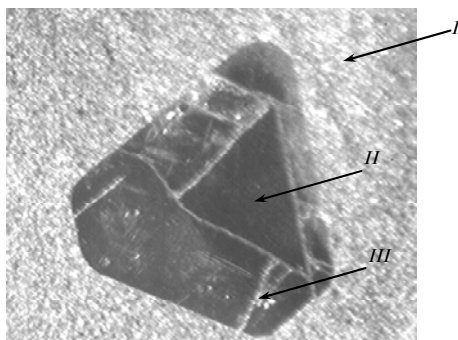


Рис. 5. Шлиф монокристалла природного алмаза октаэдрического габитуса поликристаллическую алмазную оболочку: *I* – поликристаллическая алмазная оболочка; *II* – монокристалл природного алмаза; *III* – трещина в монокристалле.

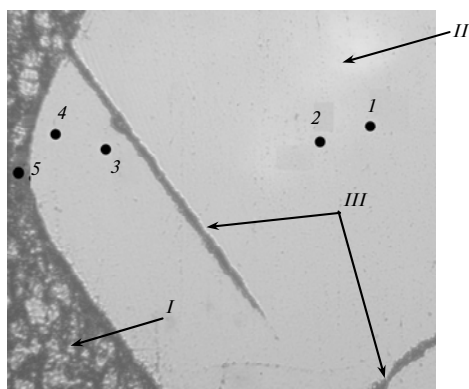


Рис. 6. Точки (1–5) записи спектров КРС (см. табл. 2) природного алмаза октаэдрического габитуса в поликристаллической алмазной оболочке: *I* – поликристаллическая алмазная оболочка; *II* – монокристалл природного алмаза; *III* – трещина в монокристалле.

Как видно из представленных выше данных, формирование в условиях высоких давлений и температур вокруг монокристалла жесткого поликристаллического алмазного каркаса сопровождается образованием в монокристалле трещин (см. рис. 5), причиной которых является неоднородность давления и температуры по объему ячейки высокого давления. Существенное (более чем в 2 раза) уширение линии в спектре КРС в контактирующих областях монокристалла и поликристаллической оболочке (см. табл. 2) является проявлением сложного структурно-напряженного состояния, сформированного в условиях высоких давлений и температур. Это в конечном итоге приводит к увеличению твердости материала – на рис. 7 показаны отпечатки индентора Виккерса при нагрузке 4,9 Н в центральной части монокристалла и в области, прилегающей к поликристаллической алмазной оболочке (вблизи точки 4, см. рис. 6).

Если в исходном монокристалле твердость по Виккерсу при нагрузке на индентор 4,9 Н составляет в среднем 105 ГПа и мало отличается как в центральной его части, так и на периферии, то после формирования поликристаллической оболочки в результате НРНТ-обработки вокруг монокристалла алмаза ситуация изменяется – в центральной части (см. рис. 7, *a*) твердость практически не изменяется, а в периферийных областях с наибольшими напряжениями (см. рис. 7, *б*) твердость возрастает со 105 до 120 ГПа.

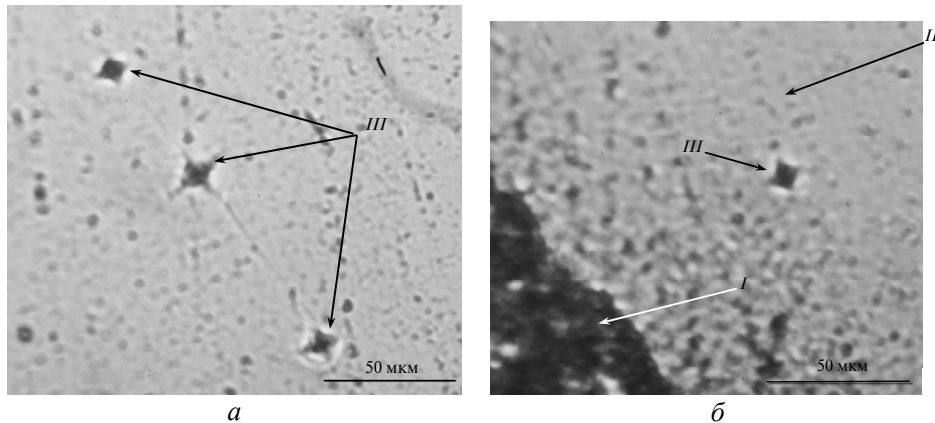


Рис. 7. Отпечатки индентора Виккерса при нагрузке 4,9 Н в центральной части монокристалла алмаза (а) и в области, прилегающей к поликристаллической алмазной оболочке (б): I – поликристаллическая алмазная оболочка; II – монокристалл природного алмаза; III – отпечатки.

Как отмечено выше (см. ФТИК- спектры поглощения), в исследуемых монокристаллах природного алмаза, подвергнутых термобарической обработке при температурах ниже 2150 °С, не изменяется дефектно-примесный состав. А поскольку формирование при высоком давлении поликристаллической алмазной оболочки вокруг монокристалла проводили при $T = 1500$ °С [5], то возникновение структурно-напряженного состояния в монокристалле, как предполагается в [1–4], не может быть следствием изменения дефектно-примесной структуры, происходящего под влиянием трансформации дефектов, связанных с примесями азота.

Анализ спектров КРС монокристалла природного алмаза октаэдрического габитуса, находящегося в поликристаллической алмазной оболочке, сформированной в условиях высоких давлений и температур, позволяет сделать вывод об общем механизме повышения как его твердости при спекании в НРНТ-условиях, так и твердости спекаемого по такой же схеме CVD-алмаза [11], а именно, за счет создания в них сложного структурно-напряженного состояния.

ВЫВОДЫ

При изучении характера изменения ФТИК-спектров поглощения установлено, что после НРНТ-обработки в среде графита при 1800 °С тип алмаза по физической классификации не изменяется, т. е. остается IaAB, а после обработки при 2150 °С – изменяется на IaAB + Ib.

Формирование при $p = 8$ ГПа и $T = 1500$ °С поликристаллической алмазной оболочки вокруг монокристалла приводит к созданию в нем вследствие пластической деформации сложного структурно-напряженного состояния, проявлением которого, в частности, является существенное (более чем в два раза) уширение характеристической алмазной линии в спектре КРС и повышение твердости монокристалла со 105 до 120 ГПа.

З використанням методів комбінаційного розсіяння світла та інфрачервоної спектроскопії вивчено еволюцію структури монокристалів природного алмазу октаедричного габітусу в залежності від умов баротермічної обробки. Встановлено, що формування при $p = 8$ ГПа і $T = 1500$ °С полікристалічної алмазної оболонки навколо монокристалу призводить до створення в ньому складного структурно-напруженого

стану внаслідок його пластичної деформації, проявленням якого, зокрема, є суттєве (більш ніж в два рази) уширення характеристичної алмазної лінії (1332 cm^{-1}) в спектрі комбінаційного розсіювання світла і підвищення твердості монокристала з 105 до 120 ГПа.

Ключові слова: алмаз, баротермічна обробка, пластична деформація, твердість.

The structure evolution of octahedral natural diamond single crystals has been studied depending on the HPHT treatment using Raman scattering and infrared spectroscopy. It has been found that the formation of a polycrystalline diamond capsule around a single crystal at $p = 8\text{ GPa}$ and $T = 1500\text{ }^\circ\text{C}$ gives rise to a combined structural–stressed state in the single crystal due to its plastic strain. This state has been manifested by a significantly (more than double) broadening of the characteristic line of diamond (1332 cm^{-1}) in the Raman spectrum and the increase of a single crystal hardness from 105 to 120 GPa.

Keywords: diamond, HPHT treatment, plastic strain, hardness.

1. Yan C., Mao H., Li W. Ultrahard diamond single crystals from chemical vapor deposition // Phys. Stat. Sol. A. – 2004. – **201**, N 4. – P. R25–R27.
2. Liang Q., Yan Ch., Meng Y. et al. Enhancing the mechanical properties of single-crystal CVD diamond // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009. – **21**, N 36, art. 364215.
3. Pat. 7115241 US, IPC C30B21/02, C30B23/00. Ultrahard diamonds and method of making thereof / R. J. Hemley, Ho-Kwang Mao, Chih-shiue Yan. – Publ. 03.10.2006.
4. Pat. 7157067 US, IPC C30B25/10, C30B29/04. Tough diamonds and method of making thereof / R. J. Hemley, Ho-Kwang Mao, Chih-shiue Yan. – Publ. 02.01.2007.
5. Шульженко А. А., Ашкинази Е. Е., Соколов А. Н. и др. Новый гибридный ультратвердый материал // Сверхтв. материалы. – 2010. – № 5. – С. 3–14.
6. Катруша А. Н., Заневский О. А., Шевчук С. Н. и др. Влияние давления на агрегационные характеристики примеси азота в монокристаллах алмаза // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения. – Киев: ИСМ НАН Украины, 2009. – Вып. 12. – С. 204–207.
7. De Weerd F., Collins A. T. The influence of pressure on high-pressure, high-temperature annealing of type Ia diamond // Diamond Rel. Mater. – 2003. – **12**. – P. 507–510.
8. Глазов В. М., Вигдорович В. Н. Микротвердость металлов и полупроводников. – М.: Металлургия, 1969. – 248 с.
9. Винс В. Г., Елисеев А. П. Влияние отжига при высоких давлениях и температурах на дефектно-примесную структуру природных алмазов // Перспективные материалы. – 2010. – № 1. – С. 49–57.
10. Винс В. Г., Елисеев А. П., Сарин В. А. Физические основы современных методов облагораживания природных алмазов и бриллиантов // Драгоценные металлы. Драгоценные камни. – 2008. – **180**, № 12. – С. 155–163; 2009. – **182**, № 2. – С. 132–145; 2009. – **183**, № 3. – С. 127–148. – http://vinsdiam.com/?l=ru&id=?lt_3
11. Шульженко А. А., Ашкинази Е. Е., Богданов Р. К. Гибридный алмазный композиционный поликристаллический материал и его свойства // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения. – Киев: ИСМ НАН Украины, 2010. – Вып. 13. – С. 214–223.

Ин-т сверхтвердых материалов

Поступила 02.04.12

им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Ин-т физики полупроводников

им. В. Е. Лашкарева НАН Украины