

УДК 546.27

СИНТЕЗ И ДЕФЕКТЫ СТРУКТУРЫ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ПОЛУЧЕНИЕМ АЛМАЗА В ДВОЙНЫХ СИСТЕМАХ ГРАФИТ–М (М – Sn, Pb)

© 2021 г. Е. А. Екимов¹, *, М. В. Кондрин¹, С. Г. Ляпин¹, Ю. Б. Лебедь²,
П. В. Энкович¹, Р. А. Хмельницкий³

¹Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук,
Троицк, Москва, 108840 Россия

²Институт ядерных исследований Российской академии наук, ул. Физическая, вл. 27, Троицк, Москва, 108840 Россия

³Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
Ленинский пр., 53, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ekimov@hppi.troitsk.ru

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 11.08.2021 г.

Принята к публикации 16.08.2021 г.

При давлениях 8–9 ГПа синтезированы алмазы в системах графит–Sn, графит–Pb при температурах соответственно выше 1500 и 2000°C. В “оловянных” алмазах обнаружены сжатые включения Sn, примесь–вакансионные (V) дефекты SnV, NVN и NV, а в “свинцовых” алмазах – сжатые включения графита и Pb, а также, предположительно, PbV-дефект, идентифицируемый по линии 557 нм в спектре люминесценции. Результаты экспериментов подтверждают каталитическую роль олова в образовании алмаза и впервые показывают возможность синтеза алмаза из графита в среде свинца.

Ключевые слова: алмаз, олово, свинец, центры окраски, структура, высокие давления

DOI: 10.31857/S0002337X2112006X

ВВЕДЕНИЕ

Разработка технологий создания центров окраски с участием Si, Ge, Sn, Pb в алмазе становится важной темой в связи с перспективами их использования в электронике и биомедицине в качестве источников одиночных фотонов, биомаркеров, датчиков для измерения локальной температуры и магнитных полей [1, 2]. Вхождение “крупных” атомов Si, Ge, Sn, Pb в алмазную решетку требует обязательного образования вакансий в соседних с примесью узлах. Как результат, примесный атом занимает позицию между двумя вакантными узлами, образуя примесь–вакансионный (V) дефект. С увеличением размера примесного атома увеличивается спин-орбитальное расщепление электронных уровней и снижается подвижность примесного атома в алмазной решетке, потенциально предоставляя новые возможности в увеличении времени спиновой когерентности и снижении влияния температурных полей на уширение линии люминесценции центра окраски. В отличие от технологий легирования с использованием методов ионной имплантации или CVD получение центров окраски в алмазе в области его термодинамической стабильности в процессе роста кристаллов под давлением может обеспечить максимально высокое совершенство структуры [3].

Однако с увеличением размера примесного атома и уменьшением его сродства к углероду в ряду Si, Ge, Sn, Pb, начиная уже с германия, становится крайне сложно обеспечить условия адсорбции примесного атома на растущей поверхности и его “врастание” в алмаз из-за конкуренции с компонентами ростовых сред. В данном контексте двойные системы углерод–легирующий элемент становятся наиболее привлекательными для выяснения принципиальной возможности синтеза легированного алмаза. Реализация данного подхода требует от ростовой среды “каталитической активности”, т.е. возможности перекристаллизации в ней углерода с образованием алмаза. Использование ростовых сред сопровождается захватом ее включений, обнаружение и изучение влияния которых на свойства алмазов важно для практического применения.

Данные по синтезу алмаза в системе графит–олово немногочисленны и противоречивы [4–6], а сведения о включениях олова в алмазе отсутствуют. Что касается свинца, то попытки синтеза алмаза из графита с его участием при давлениях 5.0–7.2 ГПа [7] и 9.6 ГПа [4] при температурах 1100–1605 и 1650°C соответственно успеха не принесли. В работе Стронга [7] было отмечено, что добавление до 10% свинца в традиционные

катализаторы (Ni, Fe) не “отравляло” синтез алмаза, а слой катализатора, примыкающий к алмазам, был обогащен свинцом, что мотивирует продолжение поиска его каталитических свойств.

Целью данной работы стало уточнение параметров синтеза алмаза в среде олова, выяснение возможности синтеза алмаза в системе Pb–C при ранее не исследованных давлениях и температурах, а также определение в алмазах неконтролируемых примесей, легирующего элемента и включений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы получали при давлении 8–9 ГПа и температуре до 2200°C в камере типа тороид, особенности синтеза изложены в работе [6]. Кусочек олова (99.9%) или свинца (99.9%) загружался в полость в центре графитового (МГОСЧ, 99.9999%) стержня. Стержень помещали во втулку из ZrO₂ в контейнере из CaCO₃. Всю сборку нагревали под давлением со скоростью 50–70°C/с пропусканием электрического тока через графитовый стержень. Продолжительность синтеза не превышала 30 с. Температуру в ячейке контролировали по показаниям вольфрам-рениевой термопары Wp5/20, спай которой размещали на боковой поверхности графитового стержня. Калибровку ячейки по давлению осуществляли при комнатной температуре по фазовым превращениям в Bi (2.55 и 7.7 ГПа) и Sn (9.4 ГПа) [8]. Для выделения алмазов полученные образцы отмывались в царской водке, хлорной кислоте и, на последнем этапе, в дистиллированной воде. Дифрактограммы были получены в конфигурации на просвет на медном и молибденовом излучениях. Рамановские и фотолюминесцентные спектры были записаны при комнатной температуре на длине волны возбуждающего излучения 488 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности получения алмазов в системе графитовый стержень–кусочек катализатора в центре стержня проследим на примере синтеза в системе графит–олово. Прямой нагрев графитового стержня позволил определить температуру синтеза алмаза по падению тока – для олова в интервале 1500–1600°C при давлениях 7.7–9.4 ГПа. Образование алмаза начиналось при 1600°C и заканчивалось при 1500°C. Поскольку термопара фиксирует температуру на боковой поверхности графитового стержня, то температуру начала синтеза 1600°C следует считать заниженной. С учетом данных [4] об отсутствии каталитической способности олова в отношении синтеза алмаза при температуре 1650°C под давлением 9.6 ГПа и результатов [5] о синтезе алмаза при 7 ГПа и 1700°C можно определить минимальную темпе-

ратуру синтеза алмаза в системе C–Sn при давлениях 7–9.6 ГПа как 1600 ± 100°C.

На рис. 1 показан графитовый стержень после синтеза, расколотый перпендикулярно (а) и вдоль (б) оси стержня. Светло-серая составляющая образца представляет собой смесь олова и алмазов, темная – непрореагировавший графит. На рис. 2 представлены дифрактограммы светло-серой составляющей до и после кислотной обработки. Линии алмаза присутствуют на обеих дифрактограммах, линии олова на дифрактограмме после кислотной обработки сдвинуты в сторону больших углов и уширены, что свидетельствует о присутствии олова в виде изолированных включений в алмазной матрице. Определенные методом Ритвельда параметры решетки включений олова составили следующие значения: $a, b = 5.7796 \text{ \AA}$, $c = 3.1508 \text{ \AA}$ (для β-олова параметры решетки $a, b = 5.8393 \text{ \AA}$, $c = 3.1876 \text{ \AA}$). Оцененное по уравнению Мурнагана давление во включениях олова составило 2.5–3.0 ГПа, т.е. алмазная матрица находится в напряженном состоянии вблизи таких включений. Исследование методами растровой электронной и оптической микроскопии микроструктуры обработанных в кислотах образцов показывает образование поликристаллического алмаза и монокристаллических фрагментов на периферии агрегата (рис. 3). В поликристаллической матрице алмаза (серый фон на рис. 3в) видны включения олова (светлые пятна). Наблюдаемая пространственная вариация микроструктуры алмаза связана с неконтролируемым падением давления и температуры (с 1600 до 1500°C) и с приближением параметров синтеза к равновесным условиям в ходе превращения графита в алмаз. С замедлением синтеза уменьшается вероятность захвата включений, и, как следствие, их присутствие обнаруживается в основном в поликристаллической матрице алмаза.

Температура синтеза 1500°C, по-видимому, соответствует росту на затравке, т. к. в процессе синтеза всегда присутствует образовавшийся ранее алмаз. На кристаллах (рис. 3д) видны крупные пластинчатые образования, указывающие на двумерный рост на существующих алмазных поверхностях.

Из анализа спектров люминесценции разных участков образца следует (рис. 4), что уменьшение скорости роста и температуры в процессе синтеза способствует снижению эффективности захвата агрегированного азота в $H3(NVN)$ -форме и вхождению SnV-, NV- и SiV-дефектов. Присутствие дефектов $H3, NV$ и SiV – результат легирования алмаза неконтролируемыми трудноудаляемыми примесями азота и кремния. Уменьшение ширины бесфононной линии (БФЛ) люминесценции SnV-дефекта в алмазе с 8 до 5.5 нм при удалении от центра агрегата к его поверхности мы связываем с уменьшением концентрации включений в

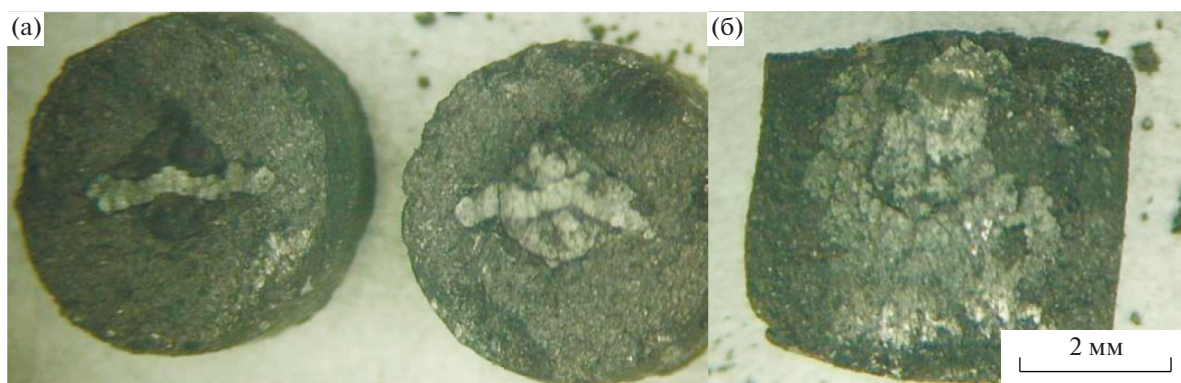


Рис. 1. Графитовый стержень с оловом после синтеза: поперечный излом (а), продольный излом (б); светло-серая масса – алмаз и олово, темная – графит.

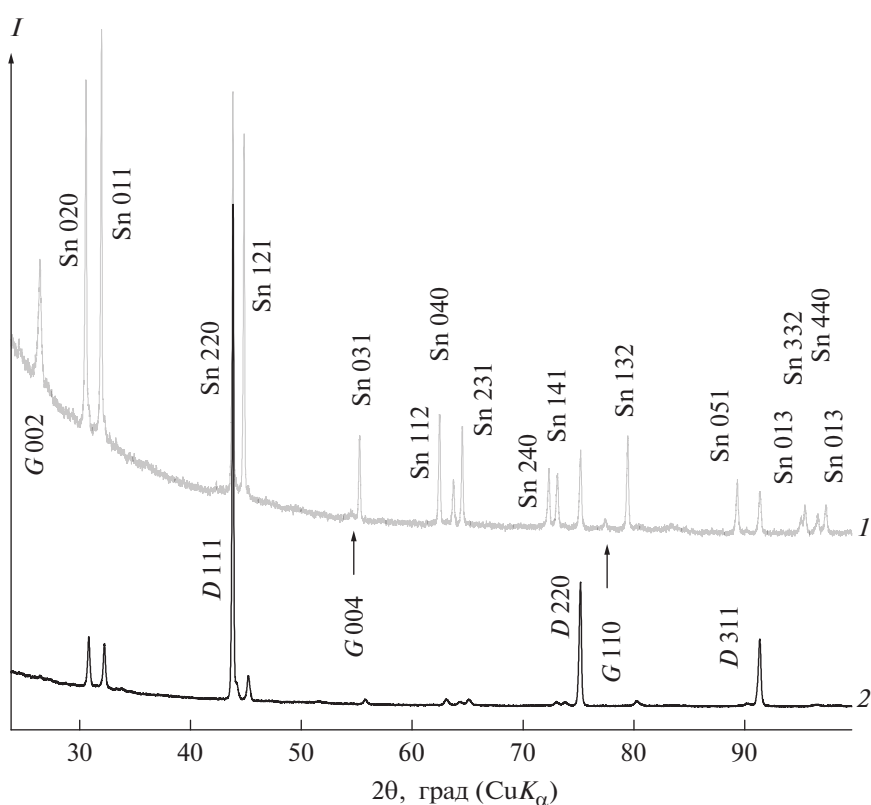


Рис. 2. Фазовый состав образцов, синтезированных в системе Sn–C, до (1) и после (2) кислотной обработки.

алмазной матрице. Избыточное уширение БФЛ SnV-дефекта в поликристаллическом алмазе хорошо соответствует сдвигу БФЛ SnV на 0.01 мЭВ (~3 нм) под давлением 3 ГПа [9]. В целом снижение температуры синтеза способствует образованию SnV-дефектов в алмазной решетке, но требует повышения чистоты ростовой среды.

Синтез алмаза в системе графит–Pb зафиксирован при давлении около 9.4 ГПа и температурах выше 2000°C. По данным РФА, в синтезирован-

ных образцах присутствуют три фазы: алмаз, свинец и непрореагировавший графит (рис. 5). Микрорентгеноспектральный анализ не выявил дополнительных примесей в алмазе, кроме свинца (рис. 6в). После обработки алмазов последовательно в царской водке и хлорной кислоте установлено присутствие в алмазе двух видов включений: сжатого свинца и графита (рис. 5). Оценка давления по изменению параметра решетки дает значения 5 и 1.2 ГПа соответственно для включе-

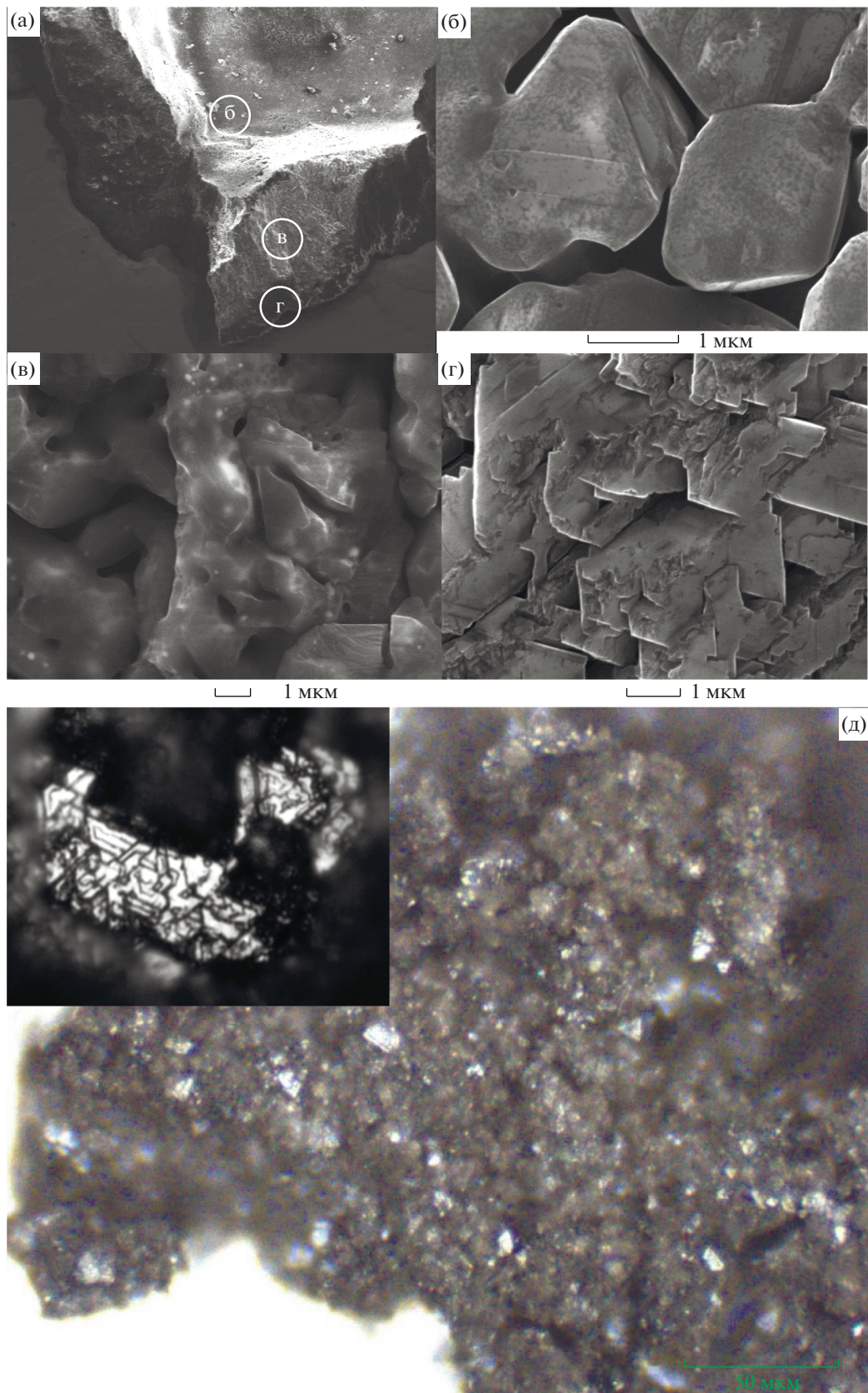


Рис. 3. Электронные микрофотографии алмаза, синтезированного в системе Sn–C, после кислотной обработки: а – поликристаллический алмаз; б, в, г – внутренняя, промежуточная и внешняя части поликристалла соответственно; д – оптическая микрофотография образовавшихся микрокристаллов на внешней поверхности поликристалла.

ний графита и свинца. Давление в сжатом графите оценивалось по данным [10], а в свинце — по уравнению Мурнагана. Различие давления во включениях обусловлено в основном различием в термическом расширении графита и свинца и кристаллизацией последнего при охлаждении. Массовый захват включений сжатого графита алмазом при перекристаллизации поликристаллического графита в жидкой (флюидной) фазе свинца представляется маловероятным процессом. Так, например, не обнаружено его присутствие в алмазе, синтезированном в среде олова (рис. 2). В то же время, включения сжатого графита являются характерным признаком прямого превращения графита в алмаз при давлениях выше 10–11 ГПа и температурах 1800–2100°C [11], где ростовой средой является сжатый графит. Минимальное давление прямого образования алмаза зафиксировано при синтезе алмаза из чистого стеклоглуглерода — 9 ГПа, 2200°C [12]. Образованию алмаза в этом случае предшествовала графитизация разупорядоченного углерода, при этом более высокая температура синтеза алмаза согласуется с общей тенденцией ее снижения при повышении давления. Мы полагаем, что в отсутствие примесей контейнерного материала прямое превращение графита в алмаз при 9 ГПа могло быть стимулировано высокой температурой синтеза (>2000°C) и использованием хорошо окристаллизованного графита вместо стеклоглуглерода.

Присутствие свинца в алмазе, обнаруженное методом РФА (рис. 5) в виде сжатых включений и микрорентгеноспектральным анализом в алмазной матрице (рис. 6), свидетельствует о каталитической перекристаллизации углерода в расплаве свинца наряду с прямым превращением графита в алмаз в условиях эксперимента. Включения свинца в алмазной матрице хорошо видны на микрофотографии излома поликристаллического алмаза (рис. 6б). Таким образом, одновременное присутствие сжатых включений свинца и графита в алмазе указывает на протекание каталитического синтеза в среде свинца и прямого перехода графита в алмаз.

В спектрах люминесценции обработанных кислотами “свинцовых” алмазов (рис. 7) кроме рамановской линии алмаза обнаруживаются линии 529 (1600 см⁻¹) и 557 нм, которые мы приписываем рамановской линии сжатого графита и, предположительно, линии люминесценции PbV-дефекта [13]. Спектры записывались при низкой мощности лазерного излучения (<0.2 мВт), чтобы гарантированно не стимулировать образование sp²-углерода в приповерхностном слое. Пространственная вариация спектральных особенностей свидетельствует о неоднородности структуры образца и разной природе линий 529 и 557 нм.

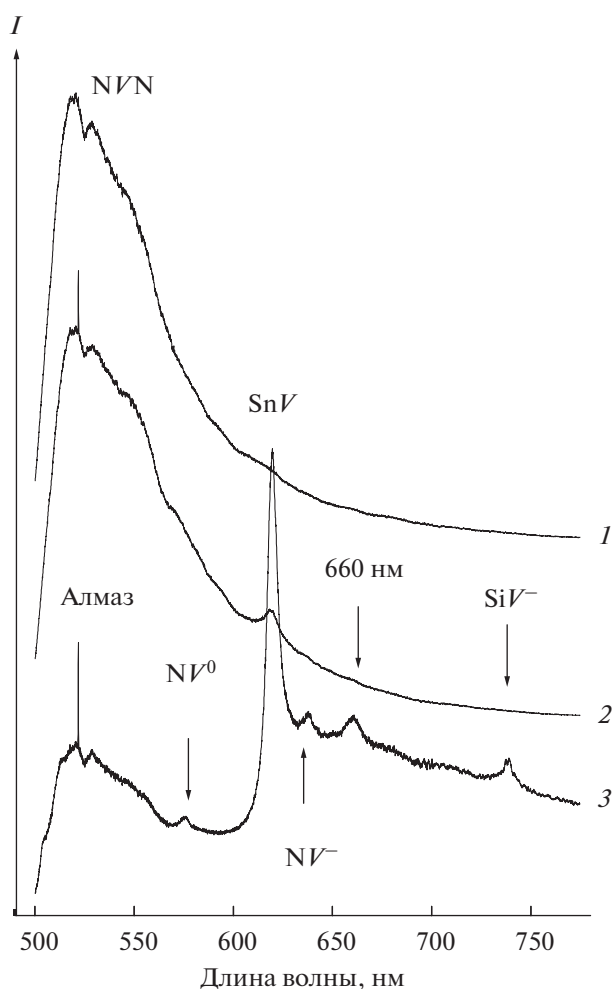


Рис. 4. Спектры люминесценции внутренней (1), промежуточной (2) и внешней (3) частей поликристаллического алмаза, синтезированного в системе Sn–C (см. рис. 3).

Синтез алмаза в среде свинца при температурах и давлениях, относящихся скорее к прямому превращению графита в алмаз, ставит особняком роль свинца в процессе синтеза по сравнению с оловом и другими нетрадиционными катализаторами, включая германий. При отсутствии сопоставимых данных по растворимости углерода в свинце и олове при высоких давлениях (полученных одним методом), существенное различие в каталитической способности олова и свинца в образовании алмаза можно объяснить сродством к углероду. В ряду элементов четвертой группы Si, Ge, Sn, Pb энергия связи с углеродом снижается, при этом кремний образует с углеродом прочное ковалентное соединение SiC и по этой причине не проявляет каталитической активности в отношении синтеза алмаза. Однако самая низкая энергия связи углерода со свинцом может обуславливать более низкую каталитическую активность и растворимость углерода в свинце по сравнению с оло-

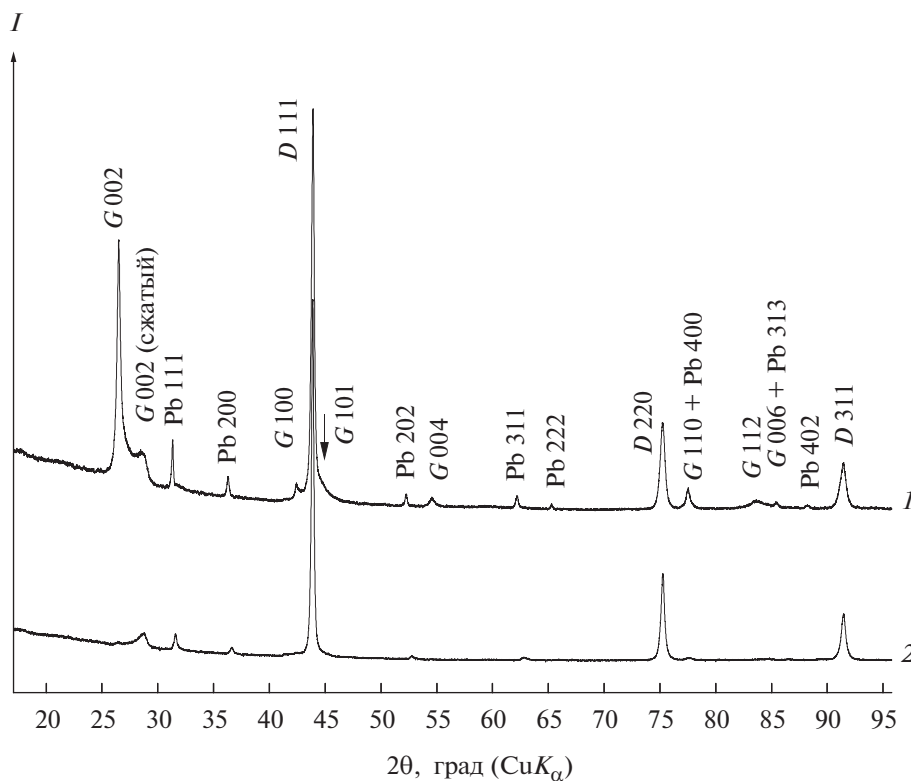


Рис. 5. Фазовый состав образцов, полученных в системе Pb–C до (1) и после (2) кислотной обработки.

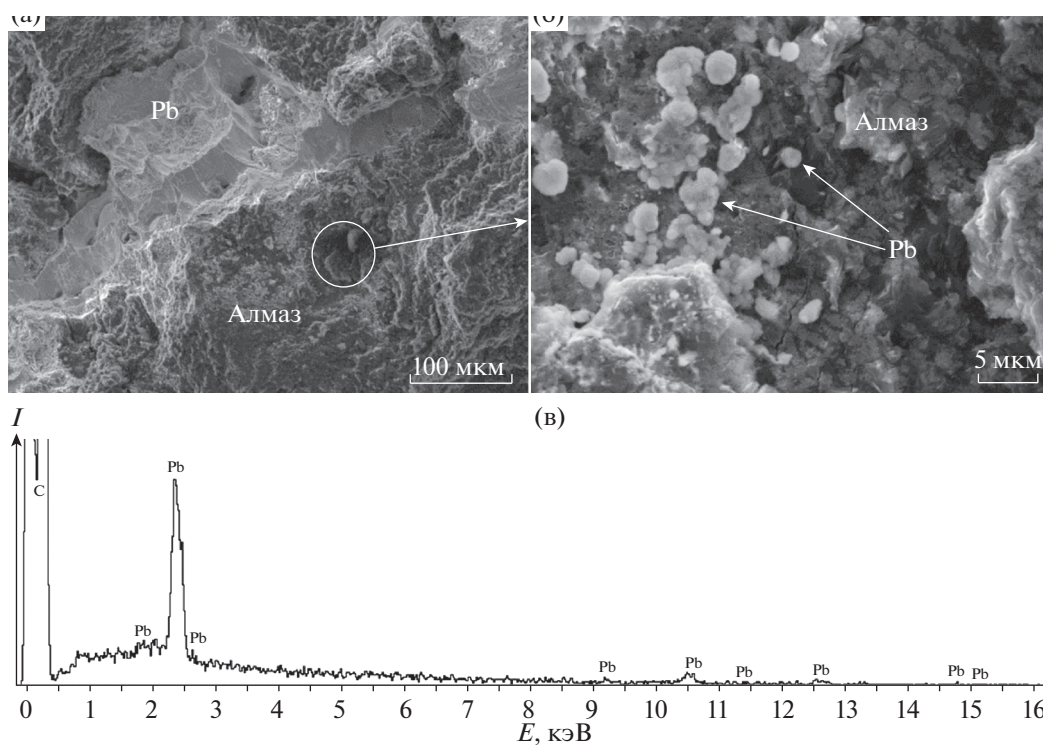


Рис. 6. Микроструктура (а, б) и характеристический рентгеновский спектр образца (в), синтезированного в системе Pb–C.

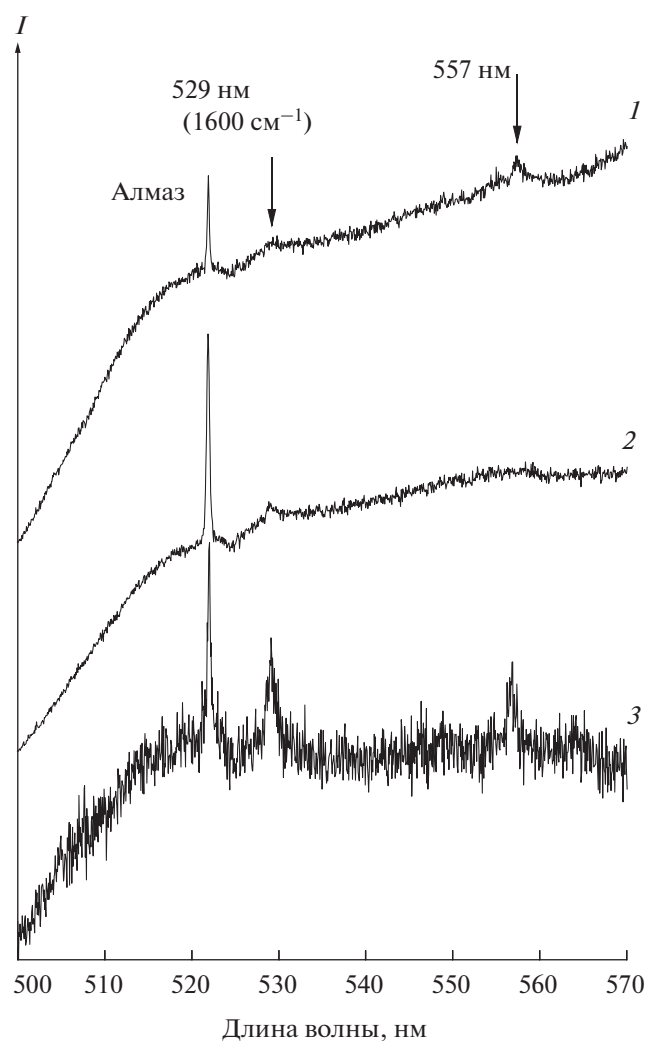


Рис. 7. Характерные спектры фотолюминесценции (1–3) образца алмаза, синтезированного в системе Pb–C, после кислотной обработки.

вом при сопоставимых температурах. Оптимальными металлами по энергии связи с углеродом являются германий и олово, в которых образование алмаза идет при давлениях ниже прямого превращения графита в алмаз и относительно умеренных температурах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтез алмаза в системе C–Sn осуществлен при 1600–1500°C и ранее не исследованных давлениях 7.7–9.4 ГПа. С учетом литературных данных минимальную температуру синтеза алмаза в системе C–Sn при давлениях 7–9.6 ГПа можно определить как $1600 \pm 100^\circ\text{C}$. Установлено, что снижение температуры и скорости роста алмазов приводит к уменьшению вероятности захвата включений олова и вхождения NVN-дефектов, способ-

ствуя образованию SnV-центров окраски в алмазе. Показано, что сжатые включения олова являются источниками локальных напряжений до 3 ГПа, существенно “размывающих” энергетический спектр эмиссии фотонов SnV-центров.

Впервые осуществлен синтез алмаза в системе C–Pb, который начинается при давлении 9.4 ГПа и температурах выше 2000°C. Образование включений сжатого графита и свинца в алмазе указывает на одновременное протекание прямого и каталитического синтеза в системе C–Pb. Обнаружение линии 557 нм в спектре люминесценции алмаза, которая может быть связана с присутствием структурных дефектов с участием свинца, стимулирует дальнейшие исследования в этом направлении.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-12-00407).

Авторы благодарят И.П. Зиброва за помощь в проведении исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bradac C., Gao W., Forneris J., Trusheim M.E., Aharonovich I. Quantum Nanophotonics with Group IV Defects in Diamond // *Nat. Commun.* 2019. V. 10. P. 5625.
2. Екимов Е.А., Кондрин М.В. Нетрадиционный синтез нано- и микрокристаллических алмазов при высоких статических давлениях // *УФН.* 2019. Т. 189. С. 208–216.
3. Екимов Е.А., Кондрин М.В. Примесно-вакансионные комплексы в алмазе: перспективы синтеза и применений // *УФН.* 2017. Т. 187. С. 577–598.
4. Lv S.J., Hong S.M., Yuan C.S., Hu Y. Selenium and Tellurium: Elemental Catalysts for Conversion of Graphite to Diamond under High Pressure and Temperature // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 95. P. 242105.
5. Palyanov Yu.N., Borzdov Y.M., Kupriyanov I.N., Bataleva Y.V., Khokhryakov A.F. Diamond Crystallization from a Tin–Carbon System at HPHT Conditions // *Diamond Relat. Mater.* 2015. V. 58. P. 40–45.
6. Ekimov E.A., Lyapin S.G., Kondrin M.V. Tin-Vacancy Color Centers in Micro- and Polycrystalline Diamonds Synthesized at High Pressures // *Diamond. Relat. Mater.* 2018. V. 87. P. 223–227.
7. Strong H.M. Catalytic Effects in the Transformation of Graphite to Diamond // *J. Chem. Phys.* 1963. V. 39. P. 2057–2062.
8. Kondrina K.M., Kudryavtsev O.S., Vlasov I.I., Khmel-nitskiy R.A., Ekimov E.A., High-Pressure Synthesis of Microdiamonds from Polyethylene Terephthalate // *Diamond Relat. Mater.* 2018. V. 83. P. 190–195.

9. *Razgulov A.A., Lyapin S.G., Novikov A.P., Ekimov E.A.* Low-Temperature Photoluminescence Study of SnV Centers in HPHT Diamond // *Diamond. Relat. Mater.* 2021. V. 116. P. 108379.
10. *Hanfland M., Beister H., Syassen K.* Graphite under Pressure: Equation of State and First-Order Raman Modes // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 39. P. 12598.
11. *Irifune T., Kurio A., Sakamoto S., Inoue T., Sumiya H., Funakoshi K.* Formation of Pure Polycrystalline Diamond by Direct Conversion of Graphite at High Pressure and High Temperature // *Phys. Earth Planetary Interiors.* 2004. V. 143–144. P. 593–600.
12. *Hirano S.I., Shimono K., Naka S.* Diamond Formation from Glassy Carbon under High Pressure and Temperature Conditions // *J. Mater. Sci.* 1982. V. 17. P. 1856–1862.
13. *Tchernij D., Lüthmann S., Herzig T., Küpper T. et al.* Single-Photon Emitters in Lead-Implanted Single-Crystal Diamond // *ACS Photonics.* 2018. V. 5. P. 4864–4871.