

УДК 666.233

**А. В. Ножкина**, д-р техн. наук<sup>1</sup>, **В. И. Костиков**, член-корр. РАН<sup>2</sup>, **Ю. А. Клюев**;  
**А. М. Налетов**, канд. техн. наук; **В. Б. Дудаков**<sup>1</sup>

## СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АЛМАЗАХ ПРИ ТЕРМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

<sup>1</sup>ОАО «Научно-исследовательский институт природных, синтетических алмазов и инструмента» (ВНИИАЛМАЗ), г. Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный институт стали и сплавов (МИСиС), Россия

*В настоящей работе представлены экспериментальные данные по трансформации собственных и примесных дефектов при термических воздействиях на алмазные кристаллы, а также фазовому превращению алмаза в неалмазный углерод, происходящему на поверхности монокристаллов природных, синтетических алмазов и наноалмазов в присутствии кислорода.*

**Ключевые слова:** алмаз, трансформация дефектов, цвет, фазовые превращения.

В настоящее время накоплен значительный материал по воздействию температуры на структуру различных алмазов (природные, синтетические монокристаллы, пленки CVD, импактные порошки и пр.) как при обычном давлении (НТ) (в области стабильности углерода), так и при высоком давлении (НРНТ) (в области стабильности алмаза) [1–9].

Основные результаты воздействия температуры можно разделить на два направления:

1. Изменения в кристаллической решетке алмаза вследствие трансформации собственных и примесных дефектов.
2. Фазовые превращения алмаза в другие многочисленные формы углерода (графит, лонсдейлит, различные формы фуллеренов, нанотрубки, графены, и др.)

Причем эти процессы, скорее всего, в большинстве случаев взаимосвязаны.

В качестве примесей в различных видах алмаза обнаружены В, Н, переходные металлы и другие элементы. Однако доминирующей примесью является азот, концентрация которого может достигать порядка  $10^{20}$  ат/см<sup>3</sup> [11]. Азот не только влияет практически на все физические свойства алмаза (цвет, прочность, теплопроводность, оптические характеристики и пр.) [3; 10; 11], но и существенно изменяет кинетику роста ряда синтетических алмазов (монокристаллов, пленок). Чаще всего это проявляется в алмазе в виде неоднородного распределения азота и его дефектов по зонам роста кристаллов [10; 13].

Азот изначально входит в кристаллическую решетку алмаза при росте кристаллов в форме изоморфно-замещающего атома (С-центра), который является наиболее сильным центром желтой окраски алмазов особенно синтетических [4; 8; 10].

Экспериментально доказано, что заметной выравнивающей диффузии в алмазе не происходит даже на границах ростовых зон. Все связанные с диффузией процессы, как правило, локализованы взаимодействием дефектов в интервале 100–1000 Å.

Результаты по воздействию температуры на алмаз сводятся к следующему.

При 1100–1200 °С активизируется движение дислокаций, т. е. происходит хрупкий переход в алмазе.

При температуре более 1300 °С взаимодействуют С-центры с образованием дефекта в виде пары азотных атомов в соседних замещающих узлах кристаллической решетки алмаза (А-центр). Энергия процесса по разным данным оценивается от 3 до 5 эВ [7–10].

Если синтез алмаза происходит при более высокой температуре, А-центры образуются одновременно с ростом кристалла, формируя неоднородные соотношения А- и С-центров по

объему. Этот процесс неоднократно экспериментально исследовали, но однозначных параметров его протекания не установлено [2; 5; 6].

При температуре отжига более 2300 °С в алмазах начинают формироваться *VI*-центры (четыре атома азота в соседних замещающих положениях + вакансия). Энергия этого процесса по единичным экспериментам составляет ~5 эВ [7].

Примерно в такой же температурной области образуются *N3*-центры (три атома азота + вакансия), которые можно считать основным центром желтой окраски природных алмазов ювелирного качества.

Все упомянутые центры удалось получить экспериментально НРНТ отжигом алмазов. Экспериментально были получены также *N3*- и *N4*-центры, являющиеся продуктами взаимодействия *A* и *VI* дефектов с вакансиями в различных зарядовых состояниях (например, *H2*). Кроме того, при различных режимах отжига и особенно в комбинациях с облучением ионизирующими излучениями в алмазе получено большое количество других дефектов с участием азота и других примесей [10; 14].

Большой интерес вызывают дефекты *B2* с неизвестным составом и строением, характерные для подавляющего большинства природных алмазов, содержащих одновременно *A* и *VI* дефекты. Это планарные образования толщиной в одну атомную плоскость и размерами от 100 Å до ~10 мкм в плоскостях (100) решетки алмазов. Получить *B2* экспериментально пока не удалось. Под воздействием температуры более 2000 °С и стабилизирующего давления часто существенно изменяются размеры и концентрация этих образований, а в отсутствии давления они очень быстро распадаются. Возможно, это связано с образованием на них центров зарождения внутренней графитизации алмазов [7]. Нагрев алмазов в области метастабильности в этом же температурном интервале также приводит к трансформации азотных центров, изменению окраски и графитизации дефектных участков и поверхности кристалла. Образование азотных дефектов обычно рассматривают [9] как простейшие реакции между центрами и вакансиями *V*:



Однако в процессе последовательных НРНТ отжигов при температуре 2000 °С природных алмазов с различными исходными комбинациями и концентрациями азотных дефектов методами спектроскопии в ИК и ВО был обнаружен целый ряд закономерностей и взаимосвязей кинетики их формирования.

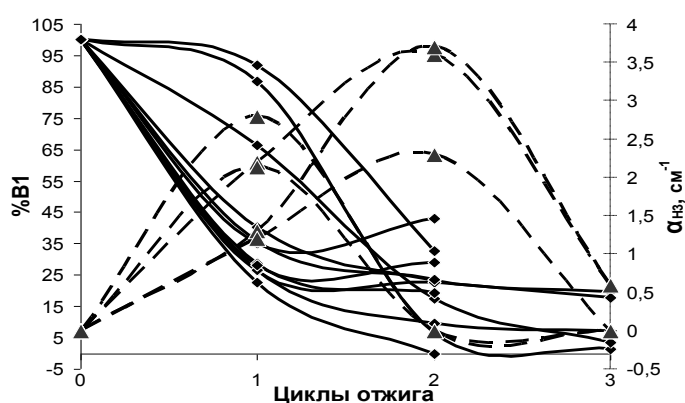


Рис. 1. Изменения коэффициентов поглощения ( $\alpha$ ) полос *B2* (—) и *N3* (-----) в спектрах ИК и ВО алмазов при последовательном отжиге (интенсивность *B2* полос приведена в процентах к исходным значениям)

Образования *C*-центров за счет диссоциации *A*-центров [9] в пределах чувствительности ИК спектроскопии ( $\geq 10^{16}$  см<sup>-3</sup>) не наблюдали.

Прямой трансформации  $A \leftrightarrow VI$ -центров, т. е. постоянного для каждого алмаза соотношения *A*/*VI*, не обнаружили.

Интенсивность *B2* полос в начале отжига быстро снижается, что сопровождается столь же резким ростом *N3* полос, а затем при стабилизации или полном исчезновении *B2* полос, *N3* полосы резко уменьшаются практически до нуля (рис. 1).

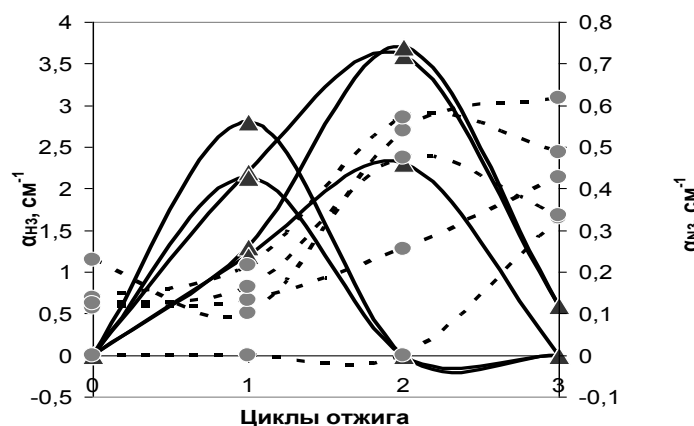


Рис. 2. Изменения коэффициентов поглощения ( $\alpha$ ) полос  $H3$  (—) и  $N3$  (-----) в спектрах ВО алмазов при последовательном отжиге

В свою очередь, снижение интенсивности  $H3$  полос сопровождается ростом или появлением  $N3$  полос, которые при исчезновении  $H3$  часто демонстрируют явную тенденцию к снижению (рис. 2).

Характерно, что в алмазах чистых типов IaA и IaB существенные количества  $H3$ -центров образуются главным образом в кристаллах со следами  $B2$  дефектов.

Результаты измерений и расчетов цвета алмазов в процессе отжига показали, что его насыщенность изменяется в

соответствии с [2] в зависимости как от концентрации центров окраски  $H3$ , так и  $N3$ .

Существенно влияют на фазовое превращение поверхностных слоев алмазных кристаллов при термических воздействиях различные химически активные относительно углерода среды в газообразной, жидкой и твердой фазах [2]. Основные фазовые превращения метастабильного алмаза в стабильную модификацию углерода при нормальном давлении и термической обработке происходят на поверхности кристалла, не затрагивая его бездефектного объема. Известно, что аморфизация и графитизация алмаза при термообработке в присутствии кислорода при нормальном или пониженном давлении (на воздухе или в вакууме) являются одной из стадий окисления алмаза [2]. Энергия активации процесса графитизации алмаза совпадает с энергией активации процесса окисления, а количество неалмазного углерода на поверхности алмаза определяется соотношением скорости разрушения кристаллической решетки алмаза и окисления неалмазного углерода. Кислород, как и любая другая химически активная относительно углерода среда, является катализатором фазового превращения метастабильного алмаза в различные модификации углерода [2]. Показано, что химически активные по отношению к алмазу элементы снижает величину свободной поверхностной энергии алмаза. Григорян (1961 г.), применяя методы расчета термодинамики необратимых процессов, показал, что снижение межфазной энергии ( $\Delta\sigma$ ), на границе раздела фаз, пропорционально градиенту химического потенциала ( $\Delta\mu$ ) исходных веществ и продуктов реакции:

$$\Delta\sigma = M_s \cdot \Delta\mu, \quad (1)$$

где  $M_s$  – число поверхностного переноса.

Рассматривая изменение межфазной энергии на границе твердое тело-жидкость в процессе химической реакции с позиции равновесной термодинамики (Костиков, Митин, 1967 г.) получили уравнение

$$\sigma_{Т-ж}^д = \sigma_{Т-г} - \sigma_{ж-г} + \Delta\sigma/S, \quad (2)$$

где  $\Delta\sigma$  – парциальное изменение свободной энергии химической реакции ( $P$  и  $T = \text{const}$ );  $S$  – площадь одного моля жидкости, растянутого в молекулярную пленку;  $\sigma_{Т-ж}^д$  – динамическая межфазная энергия, эрг/см<sup>2</sup>;  $\sigma_{Т-г}$  – поверхностная энергия твердого тела на границе с газом, эрг/см<sup>2</sup>;  $\sigma_{ж-г}$  – поверхностное натяжение жидкости, эрг/см<sup>2</sup>.

Из анализа уравнений (1) и (2) следует, что по мере усиления интенсивности взаимодействия увеличивается отрицательное значение  $\Delta\sigma$  и уменьшается динамическая межфазная энергия, а затем возрастает при  $\Delta\sigma = 0$ ; уравнение (2) переходит в уравнение Дюпре. Из рассмотрения уравнения следует, что в случае растекания жидкостей с высокой свободной

поверхностной энергией по твердым телам в условиях интенсивного химического взаимодействия можно ожидать в ряде случаев существования отрицательной межфазной энергии.

Таким образом, в процессе химического взаимодействия алмаза с кислородом снижается поверхностная энергия алмаза, приводя к аморфизации и графитизации поверхности, и уменьшается исходная масса алмаза вследствие окисления неалмазного углерода. Процессы такого фазового превращения особенно заметно проявляются для наноалмазов с огромной удельной поверхностью (200–300 м<sup>2</sup>/г, т. е. более чем на три порядка превышающей удельную поверхность кристаллов природных и синтетических алмазов), при термообработке которых в вакууме (рис. 3) на поверхности алмазного ядра всегда присутствуют слои неалмазного углерода, содержащие графит, луковичный углерод и др. [15, 16].

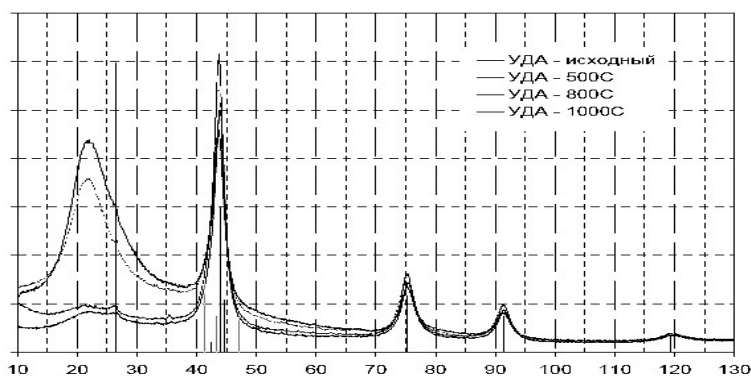


Рис. 3. Рентгенограмма порошков алмазов марки УДА

Показано, что образование на поверхности алмаза (природных, синтетических, наноалмазов) различных модификаций неалмазного углерода (рис. 4) является одной из стадий его окисления, а кинетика процесса зависит от концентрации кислорода, примесного состава и температуры обработки (см. табл. 1 и 2).

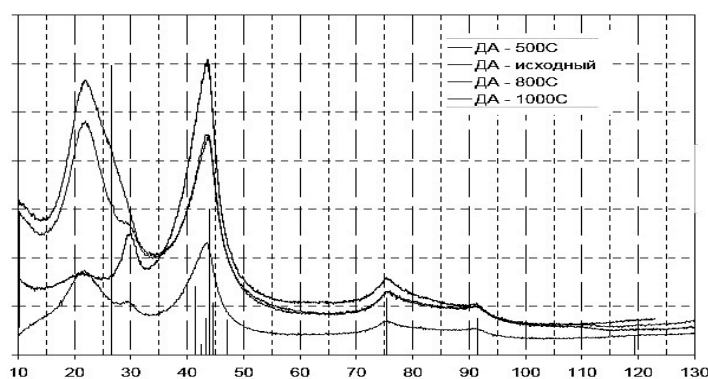


Рис. 4. Рентгенограмма порошков марки ДА

Таблица 1. Степень окисления алмазов с различным содержанием примесей

Характеристика алмаза	Степень окисления, %	Содержание примесей, %					
		Si	Ca	Fe	Mg	Al	Cu
Исходный	43,4	0,003	0,001	0,008	0,0001	0,004	0,0006
С пониженным содержанием примесей	26,1	0,003	0,001	0,001	Следы	0,003	0,0003

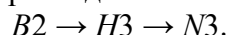
Таблица 2. Потеря массы при отжиге алмазов с различным покрытием

Определение потери массы алмаза при отжиге покрытых алмазов в вакууме $10^{-4}$ мм.рт.ст. при $T = 1300^{\circ}\text{C}$ $\tau = 1$ час											
$T = 1300^{\circ}\text{C}$ $\tau = 1$ час											
Металл покрытия	Масса алмаза до отжига, г.	Масса металла, г.	Масса алмаза с покрытием, г.	Масса после отжига	После снятия металла, МгС	После снятия	После обработки в хромовой смеси	После плавки	$\Delta m$ после плавки, г.	h, мкм	% потеря
Nb	0,1872	0,0128	0,2020	0,2015	0,1938	0,1882	0,1872	0,1872	-	0	
W	0,1905	0,0111	0,2016	0,2021	0,1898	0,1894	0,1894	0,1890	0,0015	1,25	0,78
Mo	0,1871	0,0152	0,2023	0,2026	0,1873	0,1866	0,1863	0,1863	0,0008	0,75	0,43
Cr	0,1947	0,0070	0,2017	0,2017	0,2013	0,1996	0,1940	0,1940	0,0007	0,58	0,35
Непокрытые алмазы	0,2000						0,1998	0,1998	0,0002	0,16	0,01

Определение потери массы алмаза при отжиге покрытых алмазов в вакууме $10^{-4}$ мм.рт.ст. при $T = 1500^{\circ}\text{C}$ $\tau = 1$ час									
Металл - покрытие	Масса, мг, г.					Потери массы $\Delta m$ $10^4$ , г.			$\Delta h$ , мкм
	Алмазов до отжига	Покрытия до отжига	Покрытых алмазов		Алмазов после снятия покрытия	Покрытия после отжига	После обработки в хромовой смеси	После плавки	
			до отжига	после отжига					
W	0,1891	0,0111	0,2002	0,1914	0,1802	0,0111	88	89	7,46
Nb	0,1870	0,0128	0,1998	0,1998	0,1817	0,0128	0	53	4,44
Mo	0,1750	0,0152	0,1902	0,1762	0,1616	0,0152	140	146	11,2
Cr	0,1834	0,0070	0,1904	0,1790	0,1779	0,0011	114	55	4,6
алмазы	0,2000				0,1990			10	0,83

Фазовые превращения в объеме алмаза при температуре нагрева до  $2300^{\circ}\text{C}$  происходят только на дефектных участках кристалла.

Обнаружено, что трансформироваться примесные дефекты могут по механизму, отличному от общепринятых представлений о реакциях простейших дефектов с вакансиями, который можно интерпретировать как распад  $B2$  по схеме:



Возможно, именно этот механизм вследствие генерации избыточных вакансий активизирует процессы превращения дефектов на начальных стадиях отжига, а замедление их в конце [8, 9] является результатом полного распада  $B2$ , когда скорость реакций начинает лимитироваться только концентрацией термически активируемых вакансий.

*У даній роботі наведено експериментальні дані з трансформації власних і домішкових дефектів при термічних впливах на алмазні кристали, а також фазові перетворення алмазу в неалмазний вуглець, що відбувається на поверхні монокристалів природних, синтетичних алмазів і наноалмазів у присутності кисню.*

**Ключові слова:** алмаз, трансформація дефектів, колір, фазові перетворення.

*This paper presents experimental data on the transformation of intrinsic and extrinsic defects in the thermal influence on the diamond crystals, and phase transformation of diamond to non-diamond carbon, what is happening on the surface of single crystals of natural, synthetic diamonds and nanodiamonds in the presence of oxygen.*

**Key words:** diamond, transformation defects, color, phase transformations.

### Литература

1. De Weerd F., Collins A. T. Optical study of the annealing behavior of the 3107 cm<sup>-1</sup> defect in natural diamonds // *Diamond and Related Mater.* – 2006. – V. 15. – N 4/8. – P. 593–596.
2. Evans T., Qi Z. The kinetics of aggregation of nitrogen atoms in diamond // *Proc. Roy. Soc.* – London A. – 1982. – V. 381. – N 1780. P. 159–178.
3. Влияние отжига монокристаллов алмаза в условиях их термодинамической стабильности на образование и превращение структурных дефектов / Л. Д. Белименко, В. А. Лаптев, Ю. А. Клюев и др. // *ДАН СССР.* – 1981. – Т. 259. – № 6.
4. Некоторые результаты измерения цвета алмазов / Ю. А. Клюев, А. М. Налетов, Н. А. Колчеманов и др. // *Сверхтвердые матер.* – 2001. – № 3. – С. 24–29.
5. Collins A. T. Migration of nitrogen in electron irradiated type Ib diamond // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1978. – V. 11. – N 10. – P. L417–L422.
6. De Weerd F., Collins A. T. The influence of pressure on high-pressure, high-temperature annealing of type Ia diamonds // *Diamond and Related Mater.* – 2003. – V. 12. – N 3/7. – P. 507–510.
7. Орлов Ю. Л. Минералогия алмаза. – М.: Наука, 1973. – 222 с.
8. Винс В. Г., Сарин В. А., Новая LPHT технология облагораживания природных алмазов низких цветовых групп: Докл. на XI конф. «Рынок драгоценных металлов и камней». – М.: МИРЭА, 2008.
9. Винс В. Г., Елисеев А. П., Сарин В. А., Физические основы современных методов облагораживания природных алмазов и бриллиантов // *Драгоценные металлы. Драгоценные камни.* – 2008 – № 12(180) – С.155–163; 2009. – № 2(182). – С.132–145; 2009. – № 3(183). – С.127–148.
10. Природные и синтетические алмазы / Г. Б. Бокий, Г. Н. Безруков, Ю. А. Клюев и др. – М.: Наука, 1986. – 220 с.
11. Davies G. The optical properties of diamond. *Chemistry and physics of carbon* / Ed. P. L. Walker, P. Thrower. 1977. – V.13. – P. 1–143.
12. Ножкина А. В. Влияние металлов на фазовое превращение алмаза в графит // *Труды ВНИИалмаза*, 1986 г.
13. Chrenko R. M., Tuft R. E., Strong H. M. Transformation of the state of nitrogen in diamond // *Nature.* – 1977. – V. 270. – P. 141–144.
14. Zaitcev A. *Optical properties of Diamond: A data handbook.* – Berlin: Springer, 2001. – 502 p.
15. Onion-like carbon from ultra-disperse diamond // V. I. Kuznetsov, A. L. Cuvilin, Y. V. Butenko et al. // *Chem. Phys. Lett.* – 1994. – V. 222. – P. 343–348.
16. Налетов А. М., Ножкина А. В. Лонсдейлит в наноалмазах // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр.* – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2011 – Вып. 14. – С. 195–201.

Поступила 10.06.13