

УДК УДК 671.152

DOI: 10.33839/2708-731X-23-1-127-137

А.В. Ножкина, д-р техн. наук^{1,2}, **И.И. Власов**, **В.Г. Ральченко**, **А.А. Хомич**, **Е.В. Заведеев**, кандидаты физ.-мат. наук³; **Е.С. Храменкова**, асп.², **С.А. Рамазанова**²

¹АО "Научно-исследовательский институт природных, синтетических алмазов и инструмента", Гиляровского ул. 65, 107996, г. Москва, Российская Федерация, e-mail: vniialmaz@list.ru

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский проспект, д. 4, 119049, г. Москва, Российская Федерация, e-mail: personal@misis.ru

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук», ул. Вавилова, д. 38, 119991 ГСП-1, г. Москва, Российская Федерация, e-mail: office@gpi.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЛАБОРАТОРНО-ВЫРАЩЕННЫХ АЛМАЗОВ В ХОДЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЮВЕЛИРНЫХ ВСТАВОК

В исследовании представлены результаты механической обработки синтетических алмазов Ib и IIa для получения ювелирных вставок.

Алмазное сырье Ib предварительно было подвергнуто термобарической обработке. Дефектно-примесный состав алмаза до и после обработки был исследован методами инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеивания (КР), а также фотолюминесценции. Результаты измерений спектральных характеристик для ювелирных вставок из синтетических алмазов Ib и IIa проанализированы аналогично.

Исследования спектров комбинационного рассеяния и фотолюминесценции проводились на спектрометре «Horiba LabRAM HR800» с использованием полупроводникового лазера с длиной волны 473 нм. Инфракрасные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре «Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR» в диапазоне от 450 до 4000 см⁻¹.

Исследование дефектно-примесного состава кристалла лабораторно-выращенного алмаза типа Ib до и после механической обработки показали наличие NV⁰ и NV⁻ центров в различных концентрациях на обработанных плоскостях. До механической обработки вставки A-центр и H3-центр отсутствовали в ИК- и ФЛ-спектрах. Анализ поверхности вставок после механической обработки показал наличие нового, ранее не диагностированного H3-центра (A-центр и вакансия). Наличие данного центра после обработки позволяет предположить его формирование в процессе огранки, так как в зоне контакта сырья и шлифовального диска создаются условия высокой температуры и высокого давления.

При анализе спектров комбинационного рассеяния алмаза Ib после НРНТ и механической обработки ширина пика на его полувысоте 2,7 см⁻¹ не претерпела заметных изменений, что означает соответствие структуры исследованных синтетических алмазов природным аналогам.

Анализ шероховатости поверхности ограненных лабораторно-выращенных алмазов проводился с помощью оптического интерференционного микроскопа «NEW LOOK - ZYGO 5000». Результаты исследования показали, что механическая обработка алмазными микропорошками и наноалмазными пастами позволяет получать наноразмерную шероховатость (Ra), что для алмазов типа Ib составило 2,2 нм на грани и 3,6 нм на всей поверхности кристалла. Результаты измерений качества обработанной поверхности монокристаллических лабораторно-выращенных алмазов типа IIa показали шероховатость (Ra), равную 1,04 нм по всей поверхности грани.

Ключевые слова: монокристаллы лабораторно-выращенных алмазов, лабораторно-выращенные алмазы, НРНТ-алмазы, полировка поверхности, механическая обработка,

шероховатость, морфология, микроструктура, огранка, гранильный инструмент, сверхтвердые материалы, шероховатость поверхности, НТНР-обработка алмазов

Введение

В статье представлено исследование качества поверхности монокристаллов лабораторно-выращенных алмазов после механической обработки для ювелирных вставок. Ранее в работах [1, 2] ученые исследовали возможность получения наноразмерной шероховатости на алмазных пластинах. Наиболее успешными методами шлифования являются химико-механический [3, 4], термохимический [5, 6] и традиционный с окончательной полировкой на виброполировочном столе [7]. В качестве исследуемых образцов в работах выбирались монокристаллы типа Па [2, 8] и алмазные пластины [1]. Для влияния на структурные изменения монокристаллов лабораторно-выращенных алмазов в работах [9, 10] была использована НРНТ-обработка сырья. Таким образом, работы по оценке влияния механической обработки на качество поверхности ювелирной вставки ранее не проводились. Целью исследования стало изучение влияния процесса механической обработки (шлифования) на поверхность монокристаллов лабораторно-выращенных алмазов типов Ib и Па при получении ювелирной вставки.

Материалы и методы

Исследование проводилось на двух монокристаллических лабораторно-выращенных алмазах типов Ib и Па. Монокристалл типа Ib до обработки (рис.1.а) имел зеленовато-желтый цвет, вес равный 0,78 карат, в центральной зоне наблюдались металлические включения, радужная трещина и многочисленные примеси различных размеров, затрудняющие просмотр. Второй лабораторно-выращенный алмаз типа Па до обработки (рис.1.б) имел чистый белый цвет и вес 0,60 карата, без включений, затрудняющих просмотр.

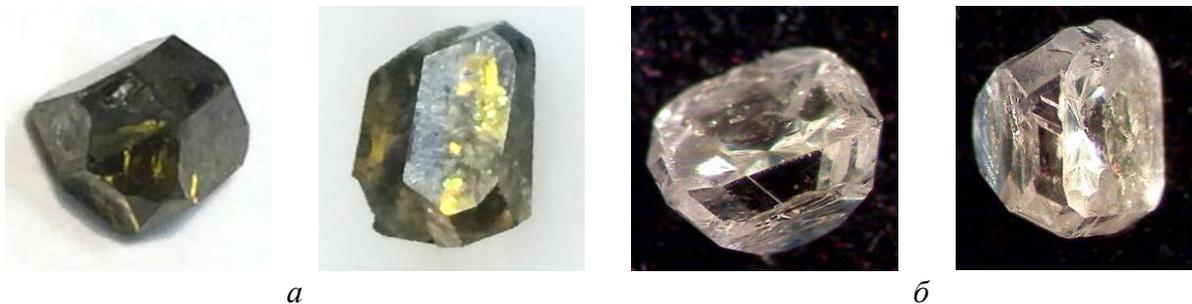


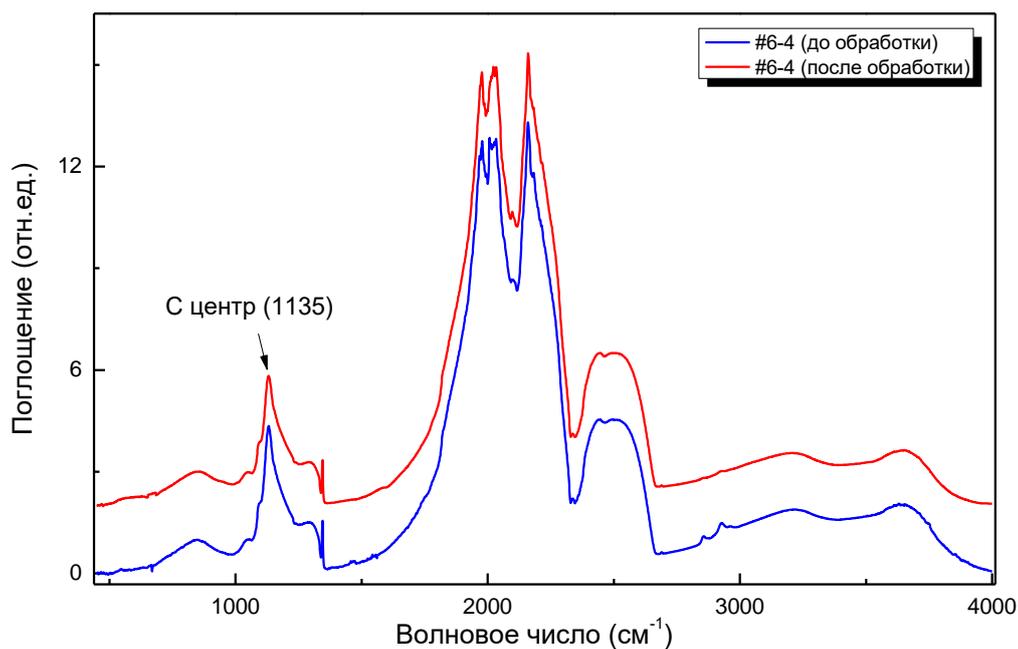
Рис. 1. Общий вид лабораторно-выращенных алмазов типа Ib (а) и Па(б) до механической обработки

Перед механической обработкой было проведено исследование необработанных синтетических алмазов на азотно-примесные центры, что показано в таблице. Полученные инфракрасные (ИК) и фотолюминесцентные (ФЛ) спектры для образца №1 показали, что синтетический алмаз типа Ib содержат С-центры и дополнительные NV0 и NV-центры, А-центров в структуре не обнаружено. Спектральные данные для синтетического алмаза типа Па (образец №2) показали отсутствие каких-либо центров.

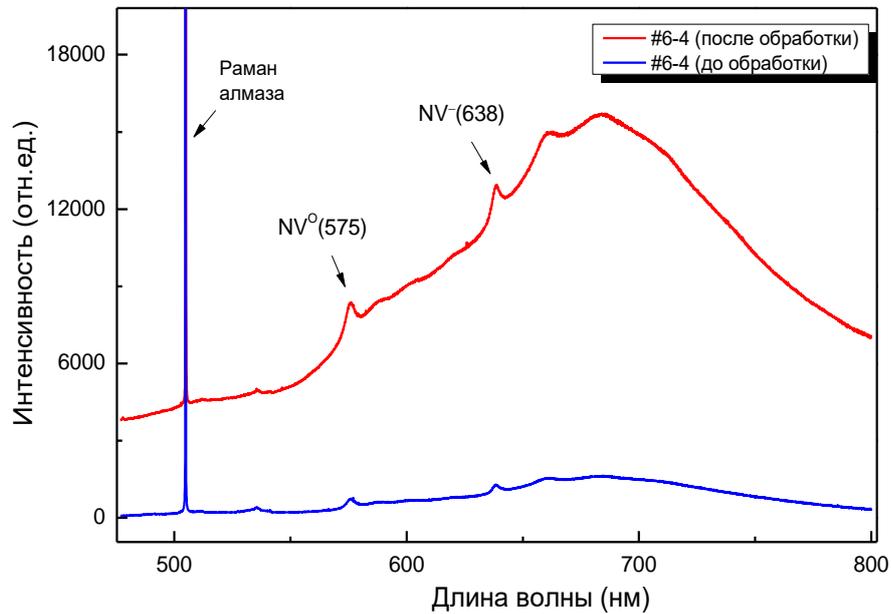
**Азотно-примесные центры в необработанных синтетических алмазах,
предназначенных для исследования**

Номер образца	Центр А, $\times 10^{19} \text{ см}^{-3}$	Центр С, $\times 10^{19} \text{ см}^{-3}$	Дополнительные центры (люминесценция)
	$\text{NA}^* = 5.8 \cdot 10^{18} \cdot \text{m}_{1282}$	$\text{NC}^* = 4.4 \cdot 10^{18} \cdot \text{m}_{1135}$	
Образец №1	<0.1	1.8	NV^0, NV^-
Образец №2	<0.1	<0.1	-

Метод НРНТ-обработки в области термодинамической стабильности алмаза был использован для монокристалла алмаза типа Ib для улучшения структурных показателей. Спектры комбинационного рассеяния (КР) и фотолюминесценции (ФЛ) измерялись с помощью спектрометра «Horiba LabRAM HR800» с использованием полупроводникового лазера с длиной волны 473 нм, инфракрасные (ИК) спектры поглощения снимались на ИК-Фурье-спектрофотометре «Perkin Elmer Spectrum 100» в диапазоне от 450 до 4000 см^{-1} . Результаты структурных изменений монокристалла алмаза типа Ib после НРНТ-обработки приведены на рисунке 2 (а, б).



a

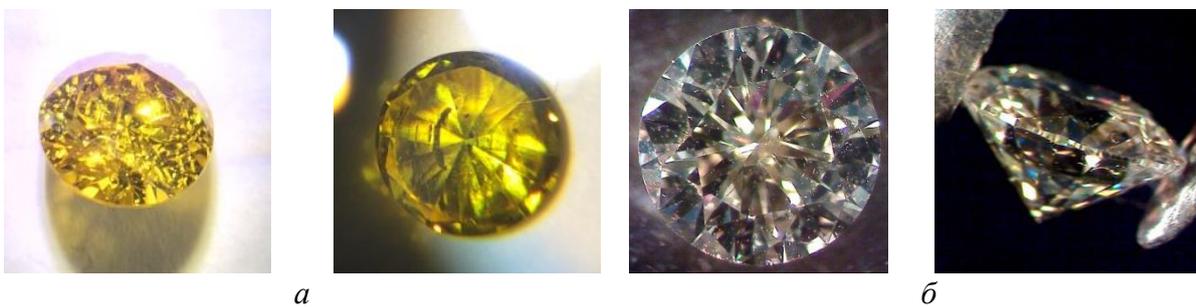


б

Рис.2. ИК-(а) и ФЛ-(б) спектры монокристалла лабораторно-выращенного алмаза типа Ib до и после НРНТ-обработки

Данные ИК- и ФЛ-спектров показали, что после термобарической обработки монокристалл алмаза Ib имел NV^0 (575 нм) и NV^- (638 нм) центры, а также С-центр (1135 см^{-1}). А-центр и НЗ-центр (504 нм) отсутствовали.

Механическая обработка монокристаллов лабораторно-выращенных алмазов осуществлялась после прогнозирования параметров ювелирной вставки по результатам сканирования и компьютерной оптимизации с помощью OGI Systems. После этого процесса кристаллы были разрезаны и отполированы. На рисунке 3 показан результат механической обработки – ограненные монокристаллы алмазов типа Ib (а) и IIa (б).



а

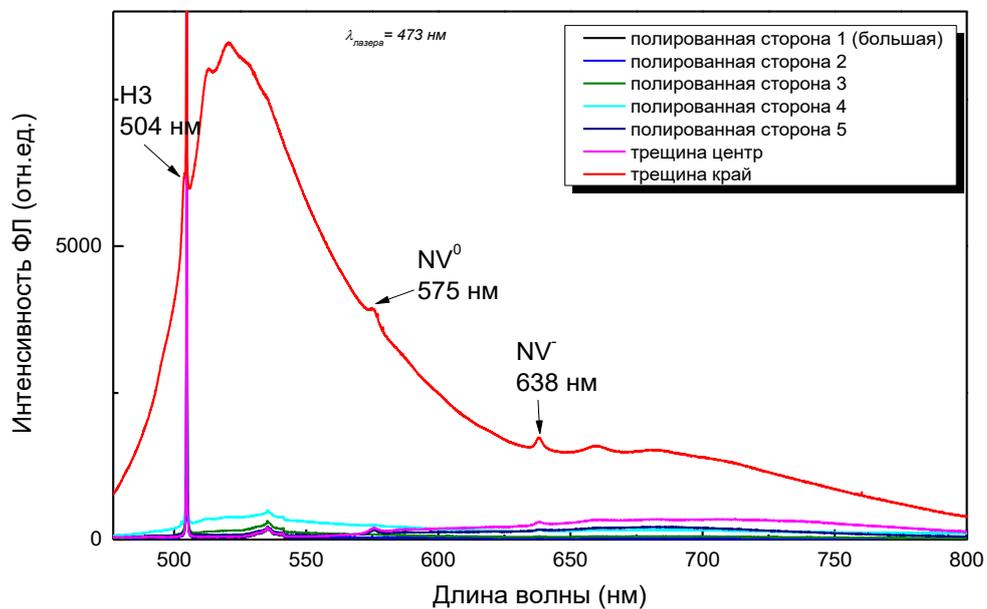
б

Рис.3. Вид лабораторно-выращенных алмазов типа Ib (а) и IIa (б) после механической обработки

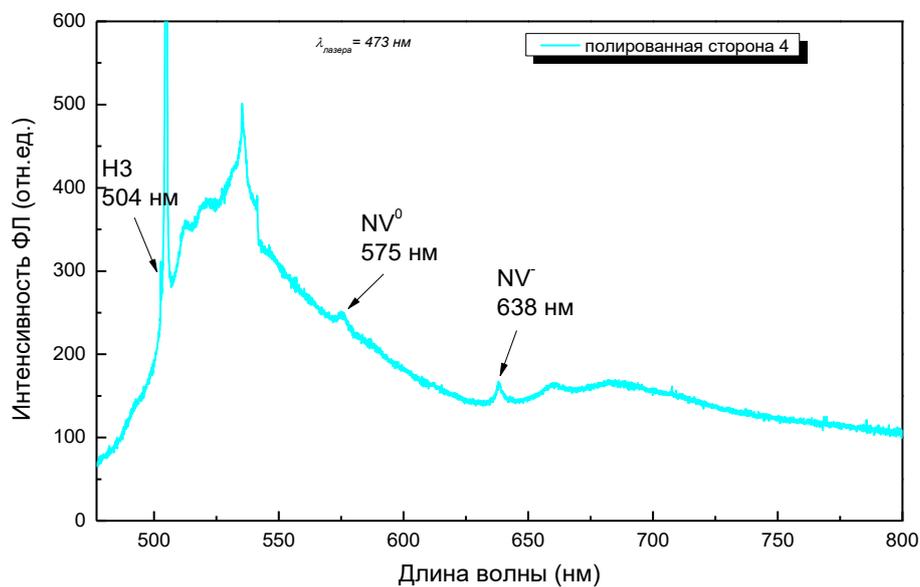
Исследование рельефа и шероховатости поверхности вставки монокристаллического синтетического алмаза проводилось на оптическом интерференционном микроскопе «New View – Zygo 5000».

Результаты исследований

После огранки монокристаллов лабораторно-выращенных алмазов типов Ib и IIa была проведена диагностика изменений свойств кристаллов (рис. 4).



а



б

Рис. 4. ФЛ спектры монокристалла лабораторно-выращенного алмаза типа Ib после механической обработки (огранки) на 5 сторонах (а) и на полированной стороне (б)

Исследования дефектной и примесной структуры показали наличие дополнительных примесно-дефектных NV^0 и NV^- центров в различных концентрациях на обработанных плоскостях.

Анализ поверхности вставок типа Ib после механической обработки показал наличие НЗ-центра (504 нм) (А-центр и вакансия), не диагностированного ранее. Наличие НЗ-центра после обработки предполагает, что он мог образоваться только во время механической обработки, поскольку А-центр на ИК-спектре и НЗ-центр на ФЛ-спектре в кристалле до огранки не были обнаружены.

На рис. 5 представлен спектр комбинационного рассеяния для полированной грани алмаза типа Ib, наблюдается рамановский пик, КР – сдвиг которого равен $1332,2 \text{ см}^{-1}$, ширина пика на полувысоте составляет $2,7 \text{ см}^{-1}$, то есть пик фактически не изменился после термобарической (НРНТ) и механической обработок. Это свидетельствует о достаточно высоком совершенстве структуры изучаемых лабораторно-выращенных алмазов и их соответствии природным аналогам.

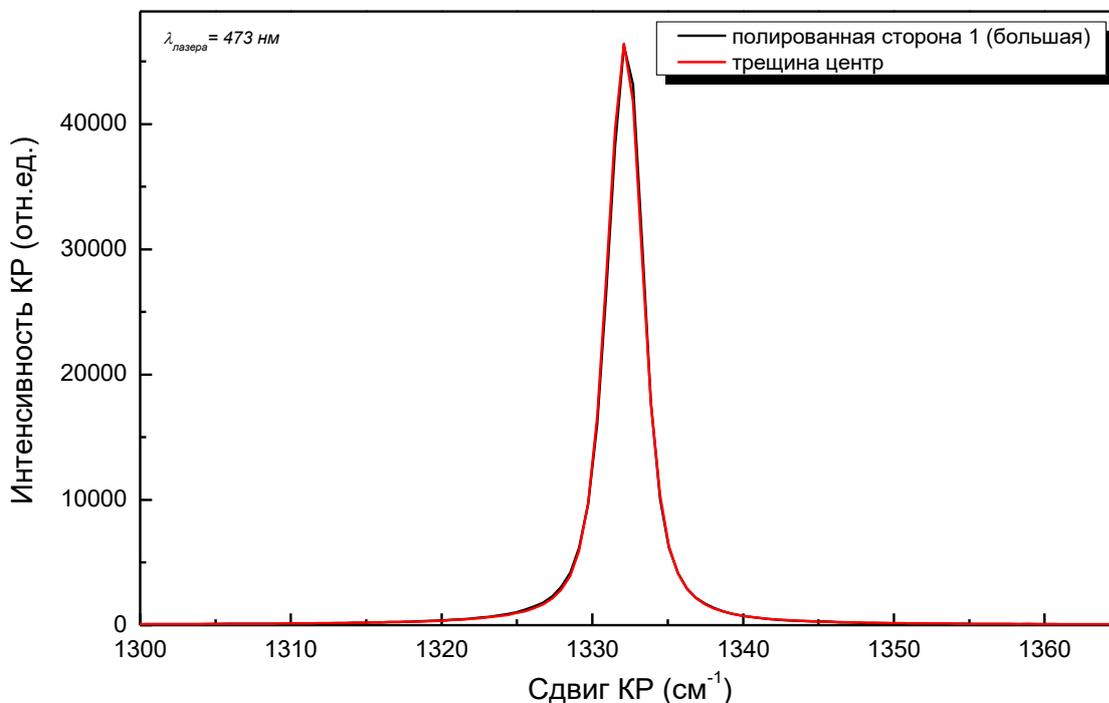
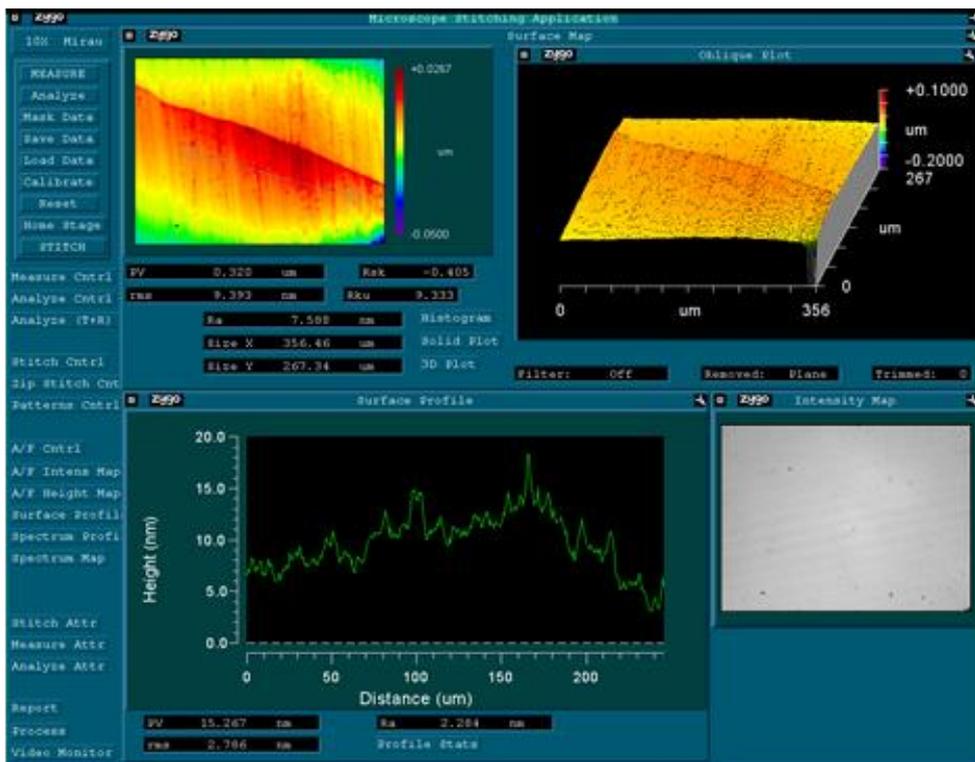
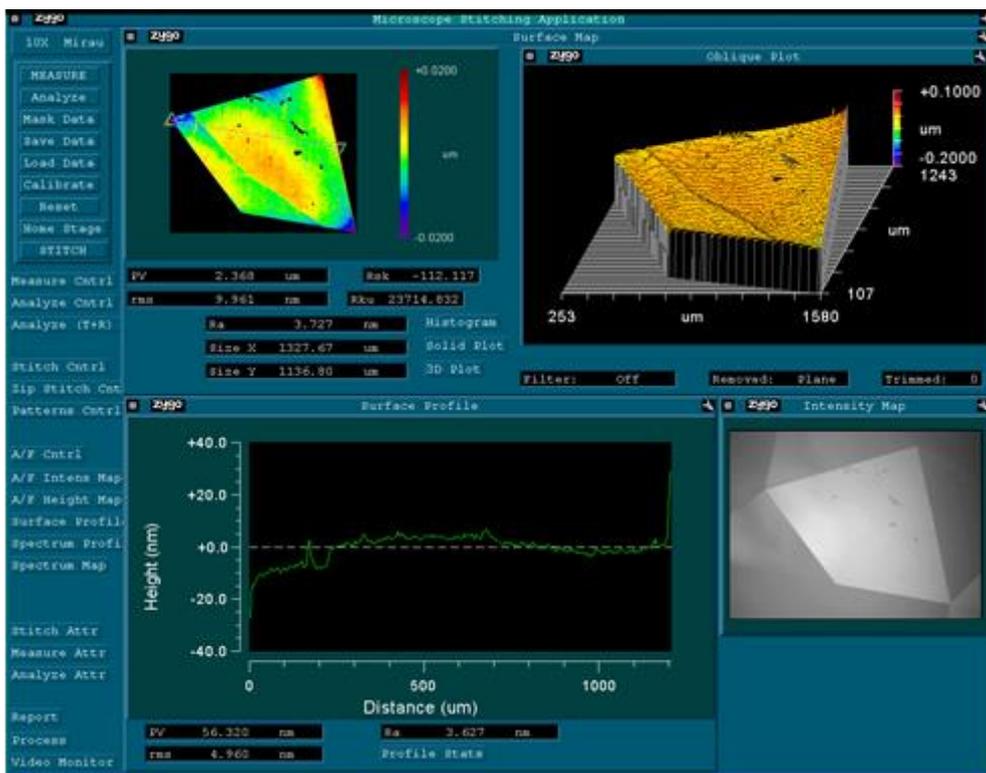


Рис.5. Спектр комбинационного рассеяния ограненного монокристалла лабораторно-выращенного алмаза типа Ib на полированной стороне

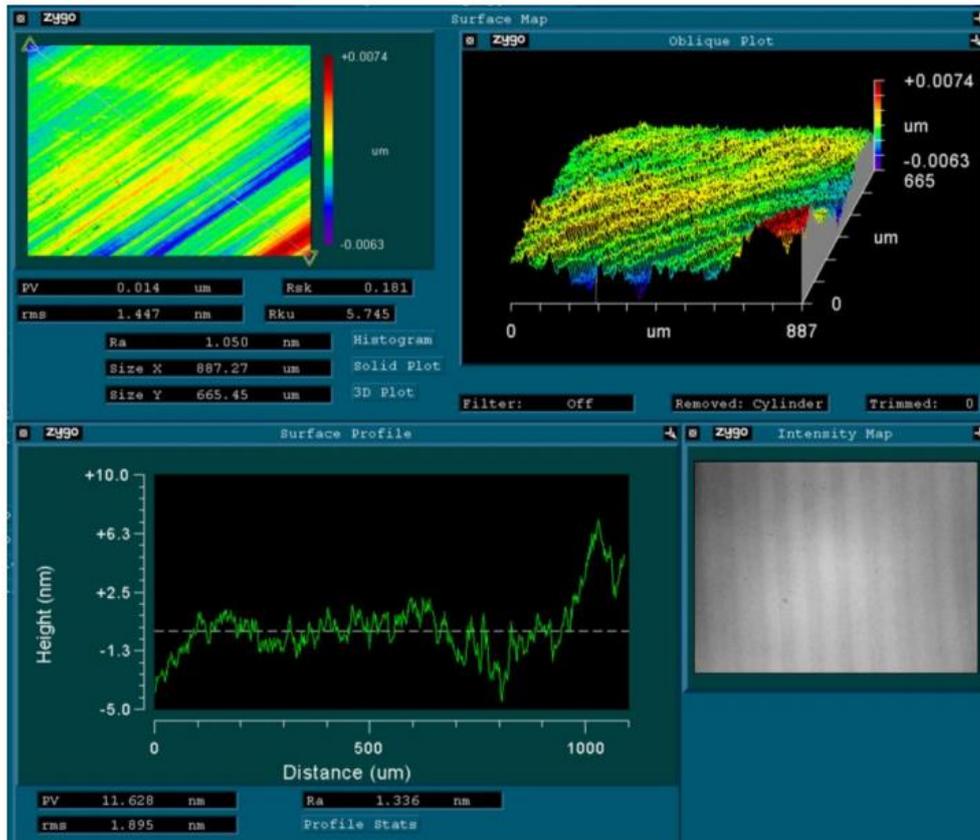
Огранка монокристаллов лабораторно-выращенных алмазов проводилась с использованием алмазных микропорошков и наноалмазных паст. После механической обработки шероховатость поверхности (Ra) алмаза типа Ib составила 2,2 нм в выбранных областях (рис.6, а) и 3,6 нм на всей поверхности граней. По результатам измерений качества поверхности ювелирной вставки лабораторно-выращенного алмаза типа Па шероховатость (Ra) составила 1,04 нм по всей поверхности кристалла (рис.6, в).



a



б



6

Рис. 6. Шероховатость поверхности огранённых лабораторно-выращенных алмазов типа Ib на выборочных гранях (а) и на всех поверхности (б), и типа IIa на всей поверхности (в)

Выводы

1. Исследование спектральных характеристик монокристалла лабораторно-выращенного алмаза типа Ib позволило выявить структурные особенности перед механической обработкой и дополнительные дефектные NV^0 и NV^- центры на любых плоскостях после огранки.

2. После механической обработки монокристалла лабораторно-выращенного алмаза типа Ib был диагностирован H3-центр (504 нм), содержащий A-центр и вакансию. Наличие H3-центра после обработки позволяет предположить его образование только в процессе огранки, поскольку A-центр на ИК-спектре и H3-центр на ФЛ-спектре до и после термобарической обработки не был обнаружен.

3. Механическая обработка поверхности алмазов микропорошками и наноалмазными пастами позволила получить наноразмерную шероховатость (R_a) равную 2,2 нм для алмаза типа Ib и 1,04 нм для алмаза типа IIa.

А.В. Ножкіна^{1,2}, І.І. Власов, В.Г. Ральченко, А.О. Хоміч, Є.В. Заведєєв³,
Є.С. Храмченкова, С.О. Рамазанова²

¹АТ «Науково-дослідний інститут природних, синтетичних алмазів та інструменту» ВНІАЛМАЗ»

²Національний дослідницький технологічний університет «МІСіС»

³ФДБУН «Інститут загальної фізики ім. А. М. Прохорова РАН»

ДОСЛІДЖЕННЯ ШОРСТКОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ ЛАБОРАТОРНО-ВИРОЩЕНОГО АЛМАЗУ ЗА ЧАС ПРОВЕДЕННЯ МЕХАНІЧНОЇ ОБРОБКИ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ЮВЕЛІРНИХ ВСТАВОК

У дослідженні представлені результати механічної обробки синтетичних алмазів Іb і Іа для отримання ювелірних вставок.

Алмазну сировину Іb попередньо було піддано термобаричній обробці. Дефектно-домішковий склад алмазу до і після обробки було досліджено методами інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії і спектроскопії комбінаційного розсіювання (КР), а також фотолюмінесценції. Результати вимірювань спектральних характеристик для ювелірних вставок із синтетичних алмазів Іb і Іа проаналізовані аналогічно.

Дослідження спектрів комбінаційного розсіювання та фотолюмінесценції проводилися на спектрометрі «Horiba LabRAM HR800» з використанням напівпровідникового лазера з довжиною хвилі 473 нм. Інфрачервоні спектри поглинання реєстрували на спектрофотометрі «Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR» в діапазоні від 450 до 4000 cm^{-1} .

Дослідження дефектно-домішкового складу кристала лабораторно-вирощеного алмазу типу Іb до і після механічної обробки показали наявність NV0 і NV- центрів в різних концентраціях на оброблених площинах. До механічної обробки вставки А-центр і НЗ-центр були відсутні в ІЧ і ФЛ-спектрах. Аналіз поверхні вставок після механічної обробки показав наявність нового, раніше не діагностованого НЗ-центру (А-центр і вакансія). Наявність даного центру після обробки дозволяє припустити його формування в процесі огранювання, так як в зоні контакту сировини і шліфувального диска створюються умови високої температури і високого тиску.

При аналізі спектрів комбінаційного розсіювання алмазу Іb після НРНТ і механічної обробки ширина піку на його напіввисоті 2,7 cm^{-1} не зазнала помітних змін, що означає відповідність структури досліджених синтетичних алмазів природним аналогам.

Аналіз шорсткості поверхні огранених лабораторно-вирощених алмазів проводився за допомогою оптичного інтерференційного мікроскопа «NEW LOOK – ZYGO 5000». Результати дослідження показали, що механічна обробка алмазними мікропорошками і наноалмазними пастами дозволяє отримувати нанорозмірну шорсткість (Ra), що для алмазів типу Іb склало 2,2 нм на грані і 3,6 нм на всій поверхні кристала. Результати вимірювань якості обробленої поверхні монокристалічних лабораторно-вирощених алмазів типу Іа показали шорсткість (Ra), рівну 1,04 нм по всій поверхні грані.

Ключові слова: монокристали лабораторно-вирощених алмазів, лабораторно-вирощені алмази, НРНТ-алмази, полірування поверхні, механічна обробка, шорсткість, морфологія, мікроструктура, огранювання, гранувальний інструмент, надтверді матеріали, шорсткість поверхні, НТНР-обробка алмазів.

А.В. Nozhkina^{1,2}, І.І. Vlasov, V.G. Ralchenko, А.А. Khomich, E.V. Zavedeev³,
E.S. Khranchenkova, S.A. Ramazanova²

¹VNIIALMAZ, Moscow, Russia

²National University of Science and Technology MISIS, Moscow, Russia

³Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

QUALITY OF MECHANICAL TREATMENT OF SYNTHETIC DIAMOND JEWELRY

Studies presents results of the mechanical processing of synthetic diamonds Ib and Ia on the quality of the jewelry inserts.

Presample diamond Ib was subjected to thermobaric treatment. Using Infrared spectroscopy (IR) , Raman spectroscopy and photoluminescence (PL) researchers have investigated the defect-appropriate composition of diamond crystals of group Ib before and after machining. The results of measurements of spectral characteristics for jewelry inserts made of synthetic diamonds Ib and IIa were also obtained.

The Raman and PL spectra were held on «Horiba LabRAM HR800» spectrometer using a semiconductor laser with a wavelength of 473 nm. The IR absorption spectra were recorded on «Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR» spectrophotometer in the 450-4000 cm^{-1} range. The study of the defect-impurity composition of crystals of synthetic diamonds before and after machining showed the presence of defectimpurity NV^0 and NV centers in various concentrations on the treated planes. A-center and H3-center were absent in the IR-spectra and in the PL-spectra before machining the insert. Analysis of the surface of the inserts after machining showed the presence of a new, previously undiagnosed H3-center (A-center and a vacancy). The presence of an H3-center after treatment suggests that it could have been formed during the process of faceting, as the surface has a high-temperature and highpressure in the contact zone. It was found that the width of the peak of the Raman spectra at its halfheight of 2.7 cm^{-1} did not noticeably change after HPHT and mechanical processing This means that the structure of the investigated synthetic diamonds and their compliance with natural analogues.

The study of the surface and surface roughness using an optical interference microscope "NEW LOOK - ZYGO 5000" showed that polycrystalline crystals and nanodiamonds make it possible to obtain roughness of nanoscale particles, the roughness value (Ra) is 2.2 nm in areas and 3.7 nm. on the entire surface of the face. The results of measurements of the quality of the treated surface of single-crystal synthetic diamonds IIa showed a roughness value (Ra) is 1.04 nm over the entire surface of the face.

Key words: *single crystals of laboratory-grown diamonds, laboratory-grown diamonds, HPHT-diamonds, surface polishing, machining, roughness, morphology, microstructure, faceting, cutting tools, superhard materials, surface roughness, HTHP-diamond processing*

Литература

1. Doronin M.A., Polyakov S.N., Kravchuk K.S., Molchanov S.P., Lomov A.A., Troschiev S.Yu., Terentiev S.A. Limits of single crystal diamond surface mechanical polishing // *Diamond and Related Materials.* – 2018. – Vol. 87. P. 149–155.
2. Tatsumi N., Harano K., Ito T. Sumiya H. Polishing mechanism and surface damage analysis of type IIa single crystal diamond processed by mechanical and chemical polishing methods // *Diamond and Related Materials.* –2016. – Vol. 63. P. 80–85.
3. Thomas E. L., Nelson G. W., Mandal S., Foord J. S., Williams O. A. Chemical mechanical polishing of thin film diamond // *Carbon.* – 2014. – Vol. 68. P 473–479.
4. Kubota A., Fukuyama S., Ichimori Y. Touge M. Surface smoothing of single-crystal diamond (100) substrate by polishing technique // *Diamond and related materials.* –2012. – Vol. 24. P. 59–62.
5. Weima J. A., Zaitsev A. M., Job R. Kosaca G.C., Blum F., Grabosch G., Fahmer W.R., Knopp J. (1999). Nano-polishing and subsequent optical characterization of CVD polycrystalline diamond films // *IECON'99. Conference Proceedings. 25th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society (Cat. No. 99CH37029).* Vol. 1. – San Jose: IEEE, 1999. – P. 50–55.
6. Kubota A., Nagae S., Motoyama S. Touge M. Two-step polishing technique for single crystal diamond (100) substrate utilizing a chemical reaction with iron plate // *Diamond and Related Materials.* – 2015. – Vol. 60. P. 75–80.
7. Sharonov G. V., Petrov S. A. Superfinishing polish of diamond substrates for epitaxial technology // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics.* –2011. – Vol. 84, N 5. – P. 1188–1191.
8. Sumiya H., Toda N., Satoh S. Mechanical properties of synthetic type IIa diamond crystal // *Diamond and Related Materials.* – 1997. – Vol. 6, N 12. – P. 1841–1846.

9. Dobrinets I. A., Vins V. G., Zaitsev A. M. HPHT-treated diamonds. – Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag, 2016. – 257 p.
10. Chen N., Ma H., Yan B. Chen L., Chen L., Guo L., Miao X., Fang C., Jia X. Characterization of Various Centers in Synthetic Type Ib Diamond under HPHT Annealing // *Crystal Growth and Design*. – 2018. – Vol. 18, N 7, 3870–3876.

Поступила 15.06.20

References

1. Doronin, M. A., Polyakov, S. N., Kravchuk, K. S. et. al. (2018). Limits of single crystal diamond surface mechanical polishing. *Diamond and Related Materials*, Vol.87, 149–155.
2. Tatsumi, N., Harano, K., Ito, T. et. al. (2016). Polishing mechanism and surface damage analysis of type IIa single crystal diamond processed by mechanical and chemical polishing methods. *Diamond and Related Materials*, Vol.63, 80–85.
3. Thomas, E. L., Nelson, G. W., Mandal, S., Foord, J. S., & Williams, O. A. (2014). Chemical mechanical polishing of thin film diamond. *Carbon*, Vol.68, 473–479.
4. Kubota, A., Fukuyama, S., Ichimori, Y. et. al. (2012). Surface smoothing of single-crystal diamond (100) substrate by polishing technique. *Diamond and related materials*, Vol.24, 59–62.
5. Weima, J. A., Zaitsev, A. M., Job, R. et. al. (1999). Nano-polishing and subsequent optical characterization of CVD polycrystalline diamond films. In *IECON'99. Conference Proceedings. 25th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society (Cat. No. 99CH37029) (Vol. 1, pp. 50-55). IEEE*.
6. Kubota, A., Nagae, S., Motoyama, S. et. al. (2015). Two-step polishing technique for single crystal diamond (100) substrate utilizing a chemical reaction with iron plate. *Diamond and Related Materials*, Vol.60, 75–80.
7. Sharonov, G. V., Petrov, S. A. (2011). Superfinishing polish of diamond substrates for epitaxial technology. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, Vol.84, 5, 1188–1191.
8. Sumiya, H., Toda, N., Satoh, S. (1997). Mechanical properties of synthetic type IIa diamond crystal. *Diamond and Related Materials*, Vol.6, 12, 1841–1846.
9. Dobrinets, I. A., Vins, V. G., Zaitsev, A. M. (2016). HPHT-treated diamonds. *Springer-Verlag Berlin An*.
10. Chen, N., Ma, H., Yan, B. et. al. (2018). Characterization of Various Centers in Synthetic Type Ib Diamond under HPHT Annealing. – *Crystal Growth and Design*, Vol.18, 7, 3870–3876.