

**Т. В. Коваленко*, С. А. Ивахненко, В. В. Лысаковский,
С. А. Гордеев, А. В. Бурченя**

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля

НАН Украины, г. Киев, Украина

**tetiana.v.kovalenko@gmail.com*

Дефектно-примесный состав монокристаллов алмаза, выращенных в системе Fe–Mg–Al–C

Исследованы особенности формирования дефектно-примесного состава монокристаллов алмаза, выращенных в ростовой системе Fe–Mg–Al–C методом температурного градиента при давлении 7,2–8,2 ГПа и температуре 1700–1900 °С. Показано, что с увеличением содержания магния в ростовой системе тип выращенных кристаллов изменяется в последовательности $IIa \rightarrow IIb$.

Ключевые слова: монокристаллы алмаза, система Fe–Mg–Al–C, бор, дефектно-примесный состав.

Исследования кристаллизации алмаза в различных системах представляют большой интерес в связи с изучением механизмов зародышеобразования и роста кристаллов и возможностью выращивания монокристаллов с различными свойствами. Как было установлено ранее [1, 2], в системах на основе магния можно выращивать монокристаллы алмаза типа IIb , обладающие полупроводниковыми свойствами, со скоростями роста, превышающими скорости роста алмазов в традиционных системах в 8–10 раз.

Метод температурного градиента, впервые предложенный для выращивания алмаза [3, 4], используется для получения структурно-совершенных монокристаллов в ростовых системах Fe–Al, Fe–Co–Ti, Fe–Co–Zr [5, 6]. Сущность метода заключается в диффузионном переносе углерода в жидком металлическом расплаве из зоны с высокой температурой в зону с низкой температурой, в которой располагается затравка для кристаллизации алмаза. Скорость роста структурно-совершенных кристаллов алмаза в таких системах составляет 1,5–3,0 мг/ч. Известно, что в системе Fe–8 % (ат.) Al [7] возможно выращивать структурно-совершенные монокристаллы алмаза типа IIa методом температурного градиента. С другой стороны, в системах с магнием массовые скорости роста структурно-совершенных монокристаллов могут достигать 24 мг/ч [2]. Поэтому представляло интерес провести эксперименты по выращиванию монокристаллов алмаза на затравке методом температурного градиента в системе Fe–Mg–Al–C с различным содержанием магния.

Целью настоящей работы было изучение особенностей кристаллизации выращенных в системе Fe–Mg–Al–C методом температурного градиента монокристаллов алмаза и исследование формирования их дефектно-примесного состава.

Выращивание монокристаллов алмаза в сплавах-растворителях углерода на основе магния проводили в аппарате высокого давления типа “тороид”

ТС-20 при давлении 7,2–8,2 ГПа и температуре 1700–1900 °С. Длительность циклов выращивания составляла 60 мин.

Концентрацию некомпенсированного бора в кристалле определяли методом, разработанным в [8, 9]:

$$B_0 = 5,53 \cdot 10^{-4} I_{2802},$$

где B_0 – концентрация некомпенсированной примеси бора, ppm; I_{2802} (см^{-2}) – интегральная интенсивность линии 2802 см^{-1} .

Учитывая, что в алмазах содержится некоторое количество донорной примеси азота, то концентрация некомпенсированных акцепторов определяется соотношением [10]

$$N_A - N_D = 0,7 \cdot 10^{16} \alpha_{2810},$$

где $N_A - N_D$ – концентрация некомпенсированной примеси бора, см^{-3} ; α_{2810} – коэффициент поглощения при значении волнового числа $k = 2810 \text{ см}^{-1}$ (максимум полосы поглощения).

В системе Fe–Mg–Al–C при давлении 7,2–8,2 ГПа и температуре 1700–1900 °С были выращены монокристаллы алмаза массой 0,02–0,06 карат (1–11 мг).

Для кристаллов, выращенных с использованием сплава-растворителя с содержанием магния 10–30 % (ат.) ИК-спектры являются типичными спектрами кристаллов типа Па с содержанием азота менее 10^{17} см^{-3} , в которых отсутствуют дополнительные полосы поглощения в одно- и многофононной областях спектра. В таких кристаллах примесь бора отсутствует (рис. 1, кривая 1).

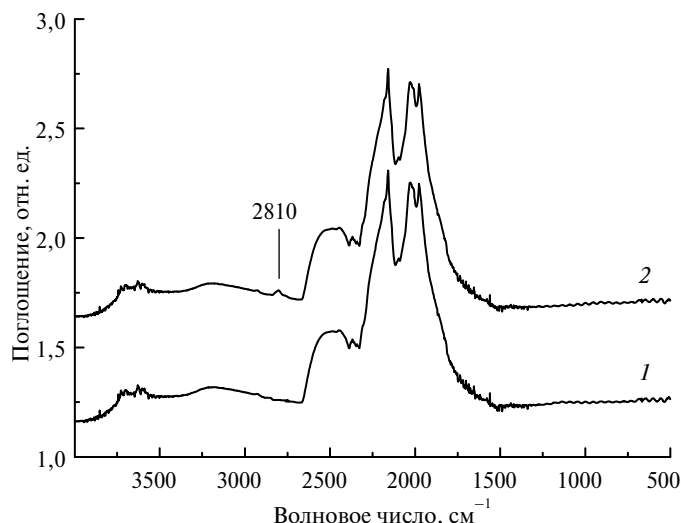


Рис. 1. ИК-спектры монокристаллов алмаза, выращенных методом температурного градиента в системе Fe–Mg–Al–C с различным содержанием магния при давлении 7,7 ГПа и температуре 1750–1850 °С: 1 – Fe₇₂–Mg₂₀–Al₈; 2 – Fe₆₂–Mg₃₀–Al₈.

При увеличении содержания магния до 30 % (ат.) и более на ИК-спектрах выращенных кристаллов наблюдается пик при 2810 см^{-1} (см. рис. 1, кривая 2), соответствующий содержанию бора $2,7 \cdot 10^{15}$ – $9,8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, которое повышается с увеличением содержания магния в растворителе и при ~ 50 % (ат.) Mg составляет $1,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Дальнейшее увеличение количества

магния в сплаве-растворителе приводит к росту кристаллов интенсивного синего и черного цвета, по оценкам содержание бора в них составляет от $6,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и выше; при этом скорости роста возрастают, структурное совершенство кристаллов существенно ухудшается – на кристаллах наблюдаются элементы скелетного роста и дендритные образования.

Зависимость содержания некомпенсированной примеси бора в кристаллах от содержания магния в сплаве Fe–Mg–Al (рис. 2) может быть описана квадратичной зависимостью

$$Y = 1,2 \cdot 10^{16} - 6,45 \cdot 10^{14} X + 1,25 \cdot 10^{13} X^2 .$$

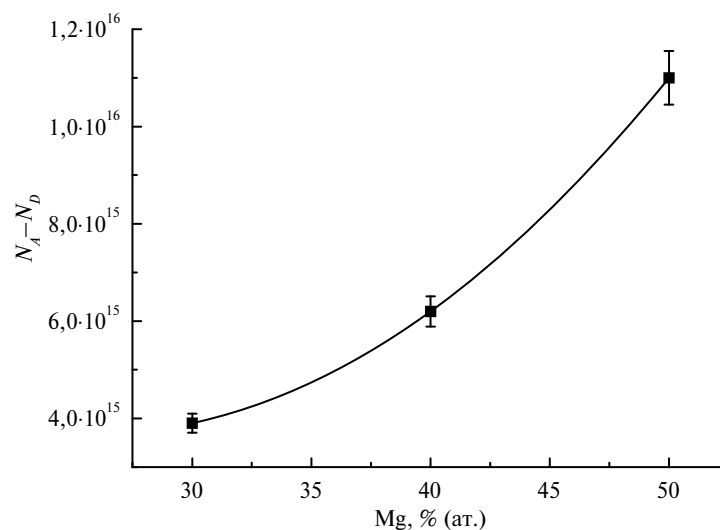


Рис. 2. Зависимость концентрации некомпенсированной примеси бора в кристаллах алмаза $N_A - N_D$ от содержания магния в сплаве-растворителе Fe–Al–Mg–C при температуре выращивания 1750–1850 °С.

Легирование магнием и алюминием ростовой системы железо–углерод позволяет существенно изменять дефектно-примесный состав монокристаллов алмаза. Кристаллы алмаза, выращенные в системе Fe–C, являются кристаллами типа *Ib* с содержанием азота до $10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$, но при легировании ростовой системы алюминием количество азота в кристаллах можно уменьшить на 2–4 порядка, что позволяет получать кристаллы алмаза типа *IIa* с содержанием азота менее $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [11]. Дополнительное введение магния в ростовую систему приводит к тому, что с использованием растворителя Fe–Mg–Al можно получать монокристаллы типа *Ib* (при малых содержаниях Mg – до 9,2 % (ат.)) [12]. При увеличении содержания магния до 25 % (ат.) содержание азота в кристаллах уменьшается и образуется алмаз типа *IIa*. Рост кристаллов типа *IIb* наблюдается при содержании магния в системе $\geq 30\%$ (ат.).

Все эти особенности изменения дефектно-примесного состава алмаза можно объяснить изменением термодинамической активности основных примесей замещения углерода в кристаллической решетке алмаза, азота и бора в зависимости от состава ростовой системы и температуры выращивания. Главной особенностью изменения термодинамической активности является то, что бор, который находится в незначительном ($< 1 \cdot 10^{-5} \%$ (по массе)) количестве в источнике углерода, за счет повышения его активности на фронте кристаллизации входит в кристалл в значительных количествах. Как

было показано ранее авторами [2, 13, 14], а также согласно данным [7], при выращивании алмаза в системе Mg–C бор может содержаться в кристаллах в количестве $3,4 \cdot 10^{16} - 1,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. В системе Fe–Mg–C его количество составляет $1,26 \cdot 10^{17} - 2,86 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а в системе Fe–Mg–Al–C достигает до $6,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Такое относительно большое содержание бора в виде нескомпенсированной примеси в монокристаллах обуславливает их полупроводниковые свойства, удельное электрическое сопротивление таких кристаллов находится в пределах $1,4 \cdot 10^7 - 2,2 \cdot 10^2 \text{ Ом/см}$ [15].

Обращает на себя внимание, что массовые скорости роста кристаллов в системе Fe–Mg–Al–C (3–10 мг/ч), хотя и меньше скоростей роста, которые наблюдаются в ростовой системе Mg–C [2], однако они превышают скорости роста алмаза в системе Fe–Al–C в 5–8 раз [5]. Линейные скорости роста (1,1–1,97 мм/ч) при этом превышают скорости роста в системе Fe–Mg–C (до 9,2 % (ат.) магния) в 3,5–5 раз [12]. Уменьшение содержания магния до 9 % (ат.) и ниже приводит к снижению скорости роста, однако при этом скорость роста кристаллов в системе Fe–Mg–Al–C все равно превосходит скорости роста в системе Fe–Al–C в 2,5 раза [5].

Необходимо отметить, что температура выращивания кристаллов в раствор-расплавных системах с магнием на 200–300 °C и более превышает значения, необходимые для превращения графит–алмаз при использовании сплавов переходных металлов. Поэтому нужно полагать, что более высокие температуры позволяют увеличить количество переносимого углерода в результате диффузии. Это находит подтверждение в работах по выращиванию монокристаллов алмаза в растворителях Fe–Co–Zr и Fe–Co–Ti [16, 17], в которых показано, что при увеличении температуры выращивания на 100–150 °C (по сравнению с растворителями Fe–Ni) массовые скорости роста возрастают на 20–25 %. При этом, несомненно, что кроме увеличения скорости диффузии при возрастании температуры увеличивается скорость поверхностной диффузии и связанная с этим скорость перемещения ступеней роста на гранях кристалла.

Для кристаллов, выращенных в системе Fe–Mg–Al–C, наблюдается два основных габитусных типа – кубооктаэдрический и октаэдрический, при этом в обоих случаях на некоторых кристаллах наблюдается формирование граней тетрагонтриоктаэдра {113} в виде притупляющих полос на ребрах между гранями куба и октаэдра (рис. 3). Полученные данные хорошо согласуются с недавно опубликованными данными [18].

ВЫВОДЫ

Массовая и линейная скорости роста монокристаллов в системе Fe–Mg–Al–C составляют 3–10 мг/ч и 1,1–1,97 мм/ч соответственно, что ниже скоростей роста кристаллов, полученных ранее в системе Mg–C, однако выше скоростей роста кристаллов в системах Fe–Al–C (в 2,5–8 раз) и Fe–Mg–C (в 3,5–5 раз).

Основными габитусными типами выращенных кристаллов являются кубооктаэдрический и октаэдрический; в качестве второстепенных граней в некоторых кристаллах наблюдается формирование граней тетрагонтриоктаэдра {113}.

Установлено, что при выращивании монокристаллов алмаза методом температурного градиента в системе Fe–Mg–Al–C при давлении 7,2–8,2 ГПа и температуре 1750–1800 °C концентрация нескомпенсированной примеси бора

возрастает от $2,7 \cdot 10^{15}$ до $1,2 \cdot 10^{16}$ см⁻³ при увеличении содержания магния от 30 до 50 % (ат.).

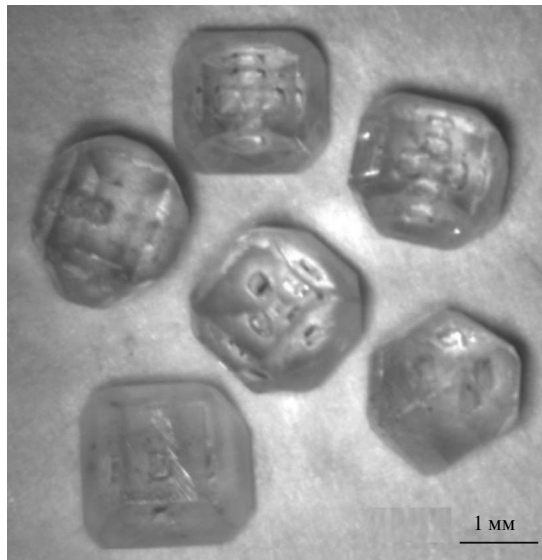


Рис. 3. Монокристаллы алмаза типа IIa массой 0,045–0,05 карат (9–10 мг), выращенные в системе Fe–Al–Mg–C с содержанием магния 20 % (ат.).

Увеличение содержания бора в системе укладывается в общую последовательность изменения дефектно-примесного состава монокристаллов алмаза, наблюдаемую в ростовых системах Mg–C и Fe–Mg–C, в которых происходит увеличение количества бора в зависимости от содержания магния и увеличения температуры выращивания до 2000 °C.

Наличие бора в кристаллах алмаза, выращенных в системах с магнием, обуславливает их полупроводниковые свойства, удельное электрическое сопротивление таких кристаллов находится в пределах $1,4 \cdot 10^7$ – $2,2 \cdot 10^2$ Ом/см.

Полученные данные позволяют заключить, что возрастание концентрации бора в кристаллах происходит в результате увеличения термодинамической активности азота и бора в сплаве растворителе.

Досліджено особливості формування дефектно-домішкового складу монокристалів алмазу при вирощуванні в ростовій системі Fe–Mg–Al–C методом температурного градієнта при тиску 7,2–8,2 ГПа і температурі 1700–1900 °C. Показано, що зі збільшенням вмісту магнію в ростовій системі тип кристалів змінюється в послідовності IIa → IIb.

Ключові слова: монокристали алмазу, система Fe–Mg–Al–C, бор, дефектно-домішковий склад.

The features of defect-impurity composition of diamond single crystals grown under high pressure high temperature by the temperature gradient method in a Fe–Mg–Al–C system at pressure 7,2–8,2 GPa and temperature 1700–1900 °C have been studied. It has been shown that with increasing the magnesium content in the growth system, the type of grown crystals is changed as IIa → IIb.

Keywords: diamond single crystals, Fe–Mg–Al–C system, boron, defect-impurity composition.

1. *Novikov N. V., Shulzhenko A. A.* The increase of synthetic diamond growth // *Science and Technology of New Diamond* / Eds. S. Saito, M. Yoshikava. – Tokyo: KTK Scientific Publishers / Terra Scientific Publishers Co, 1990. – P. 217–219.
2. *Коваленко Т. В., Ивахненко С. А.* Свойства алмазов, выращенных на затравке в системе магний–углерод // *Сверхтв. материалы.* – 2013. – № 3. – С. 3–10.
3. *Strong H. M., Wentorf R. H.* The growth of large diamond crystals // *J. Naturwissenschaften.* – 1972. – **59**, N 1. – S. 1–7.
4. *Wentorf R. H.* Some studies of diamond growth rates // *J. Phys. Chem.* – 1971. – **75**, N 12. – P. 1833–1837.
5. *Лысаковский В. В.* Закономерности кристаллизации алмаза на затравку в раствор-расплавных системах Fe–Co–Ti(Zr)–C: Дис. ... канд. техн. наук. – К., 2008. – 131 с.
6. *Сунпрун Е. М., Каленчук В. А., Ивахненко С. А. и др.* Дефектно-примесный состав монокристаллов алмаза типа Ib кубического габитуса // *Сверхтв. материалы.* – 2016. – № 6. – С. 3–8.
7. *Синтетические сверхтвердые материалы: В 3 т. Синтез сверхтвердых материалов* / Под ред. Н. В. Новикова. – К.: Наук. думка, 1986. – Т. 1. – 280 с.
8. *Collins A. T., Williams A. W. S.* The nature of the acceptor centre in semiconducting diamond // *J. Phys. C: Solid St. Phys.* – 1971. – **4**. – P. 1789–1800.
9. *Fisher D., Sibley S. J., Kelly C. J.* Brown colour in natural diamond and interaction between the brown related and other colour-inducing defects // *J. Phys.: Condensed Matter.* – 2009. – **21**, N 36. – P. 1–10.
10. *Новиков Н. В., Кочержинский Ю. А., Шульман Л. А. и др.* Физические свойства алмаза: Справ. / Под ред. Н. В. Новикова. – К.: Наук. думка, 1987. – 189 с.
11. *Kanda H., Akaishi M., Yamaoka S.* Synthesis of diamond with the highest nitrogen concentration // *Diamond Relat. Mater.* – 1999. – **8**, N 8–9. – P. 1441–1443.
12. *Huang G.-F., Zheng Y.-J., Li Z.-C. et al.* Effects of Mg on diamond growth and properties in Fe–C system under high pressure and high temperature condition // *Chin. Phys. B.* – 2016. – **25**, N 8, art. 088104.
13. *Коваленко Т. В., Ивахненко С. А., Куцай А. М.* Особенности дефектно-примесного состава алмазов, полученных в системе магний–углерод // *Восточно-европейский журнал передовых технологий.* – 2015. – **3**, № 11(75). – С. 39–42.
14. *Коваленко Т. В., Ивахненко С. А., Белявина Н. Н. и др.* Фазовые превращения в системе Fe–Mg–C при высоких давлениях // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология изготовления и применения: Сб. науч. тр.* – 2016. – Вып. 19. – С. 327–334.
15. *Коваленко Т. В., Романко Л. А., Ивахненко С. А.* Электрофизические свойства полупроводниковых алмазов, выращенных в системе магний–углерод // *Материалы и покрытия в экстремальных условиях (МЕЕ-2016): Сб. науч. тр.* – К., 2016. – С. 58.
16. *Лысаковский В. В.* Особенности выращивания монокристаллов алмаза в системе Fe–Co–Zr–C // *Сверхтв. материалы.* – 2014. – № 5. – С. 11–16.
17. *Лысаковский В. В., Ивахненко С. А.* Кинетика роста монокристаллов алмаза в растворителях Fe–Co, легированных титаном и цирконием // *Там же.* – 2009. – № 1. – С. 11–17.
18. *Khokhryakov A. F., Sokol A. G., Borzdov Y. M. et al.* Morphology of diamond crystals grown in magnesium-based systems at high temperatures and high pressures // *J. Crystal Growth.* – 2015. – **426**, N 15. – P. 276–282.

Поступила 19.10.16