

# Получение, структура, свойства

УДК 621.921.34:548.736.15

Т. В. Коваленко, С. А. Ивахненко (г. Киев)

## **Свойства алмазов, выращенных на затравке в системе магний–углерод**

*Исследованы особенности роста алмаза на затравке в ростовой системе на основе Mg–C при  $p \leq 8,2$  ГПа и  $T = 1800–2000$  °C. Выращенные алмазы были изучены методами рамановской, фотолюминесцентной и ИК-спектроскопии. Показано, что монокристаллы, полученные в этой системе, являются условно безазотными типа Ia + Ib. Рассмотрены причины захвата основных примесей – бора и кремния.*

**Ключевые слова:** монокристаллы алмаза, системы на основе магния, затравка, кремний, бор.

Системы на основе магния привлекают внимание исследователей с точки зрения возможности выращивания в них кристаллов алмаза высокого структурного совершенства при более высокой скорости роста по сравнению с известными системами [1–3]. Это объясняется тем, что при выращивании алмазов в таких растворителях углерода, в отличие от систем на основе переходных металлов, при высоких давлениях и температурах происходит образование нитрида магния, что препятствует захвату примесей азота в процессе роста, а также способствует захвату кристаллами алмаза неконтролируемой примеси бора, обуславливающей их полупроводниковые свойства. С другой стороны, высокие термобарические параметры, высокая реакционная способность компонентов, трудности поддержания (контроля) необходимых параметров, включая градиенты температуры, обуславливают ограничения проведения экспериментов в системах на основе магния.

Основные результаты исследования фазовой диаграммы Mg–C при давлениях до 7,7 ГПа приведены в [4], установлено существование карбидов MgC, MgC<sub>2</sub>, высокотемпературной модификации MgC<sub>2</sub>. Монокристаллы алмаза ранее были получены в растворителях на основе Mg [3], однако их свойства не исследовали.

Целью настоящей работы было выращивание монокристаллов алмаза в сплавах-растворителях углерода на основе магния, определение оптимальных параметров выращивания, изучение их дефектно-примесного состава методами ИК-, рамановской и фотолюминесцентной спектроскопии.

Выращивание монокристаллов алмаза в сплавах-растворителях углерода на основе магния проводили в аппарате высокого давления типа “тороид” ТС-20 при давлении 7,7–8,2 ГПа и температуре 1800–2000 °С. Длительность циклов выращивания составляла 10–30 мин.

Для проведения экспериментов была разработана ячейка высокого давления [5], нагревательные элементы которой изготавливали из дисперсно-композиционной смеси кристаллического графита и аморфного углерода. Затравки (хорошо ограненные кристаллы размером 1,2–1,5 мм типа *Ib* кубооктаэдрического габитуса, полученные спонтанной кристаллизацией из смеси графита со сплавом Fe–Ni) помещали в смесь магния с графитом в заданном соотношении; такую ростовую систему помещали в реакционный объем контейнера.

Для исследования свойств наращенного на затравку слоя из полученных монокристаллов были изготовлены плоскопараллельные пластины (рис. 1). Для получения необходимой ориентации граней кристаллов относительно кристаллографических осей были использованы выходы естественной огранки с последующей доводкой соответствующих площадок до нужных размеров.

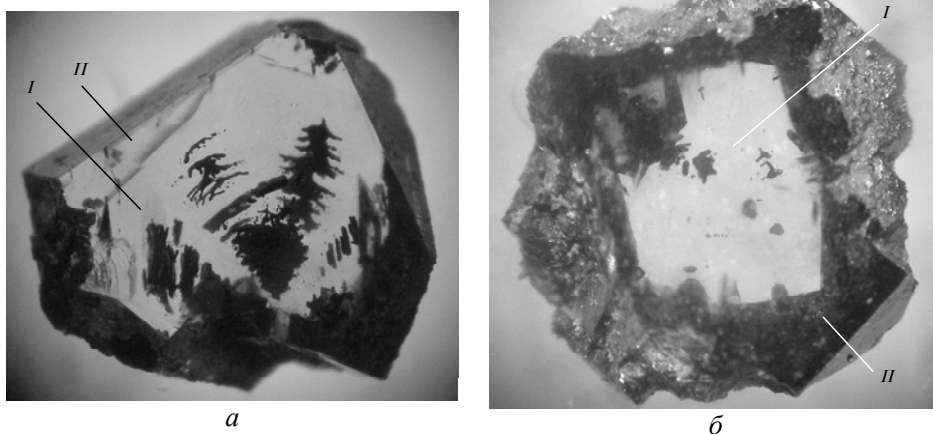


Рис. 1. Пластины, полученные из монокристаллов алмазов, выращенных с использованием различных источников углерода: *I* – область затравочного кристалла; *II* – наращенный слой; источник углерода – кристаллический графит ГСМ-1 (*a*) и дисперсно-композиционный материал на основе кристаллического графита и аморфного углерода (*б*).

В данной работе спектры ИК-поглощения были получены на спектрофотометрической установке фирмы “Bruker Optics” (Германия), включающей ИК-Фурье-спектрометр VERTEX 70v и ИК-Фурье-микроскоп HYPERION, спектры комбинационного рассеяния – с помощью двухканального КР-Фурье-модуля RAM II, подключаемого к ИК-Фурье-спектрометру. Исследования были проведены в Lulea University of Technology (Швеция).

Для получения спектров фотолюминесценции в работе были использованы спектрофотометрическая система лаборатории GemLab (Лихтенштейн) [6], в диапазоне 400–1000 нм применяли CCD-детектор двухканального спектрометра Ocean Optics SD2000 с разрешением 1,5 нм с полупроводниковым лазером (производство B&W TEK) частоты возбуждения 532,5 нм. Измерения проводили при комнатной температуре и температуре жидкого азота ( $T = 77$  К) [6].

Эксперименты по выращиванию кристаллов проводили в области термодинамической стабильности алмаза, наращивание алмазного слоя на затравку происходило по всей ее поверхности. Фазовый анализ (рис. 2) полученных смесей после проведения химической обработки для выделения спонтанных кристаллов алмаза показал, что основной фазой, наряду с алмазом, является продукт взаимодействия исходных компонентов при высоких давлениях и температурах, а именно соединение MgC (II) [7]. Дифракционные отражения фазы индицируются в гранецентрированной кубической решетке с периодом  $a = 0,5120(2)$  нм; симметрия и значение периода решетки, а также соотношение интенсивностей отражений дают возможность предположить существование для синтезированного при высоком давлении карбида магния решетки типа ZnS-сфалерит [7]. Расчет кристаллической структуры в модели структуры типа ZnS-сфалерит дает хорошее соответствие между экспериментальными и рассчитанными значениями интенсивностей отражений. Атомы компонентов в структуре размещены по правильным системам точек пространственной группы  $F\bar{4}3m$ : 4Mg в  $4(a) 0 0 0$ ; 3,48C в  $4(c) 0,25 0,25 0,25$ . Изотропная температурная поправка  $B = 4,35(2)$ . Фактор расходимости для девяти присутствующих на дифрактограмме отражений равен 0,045.

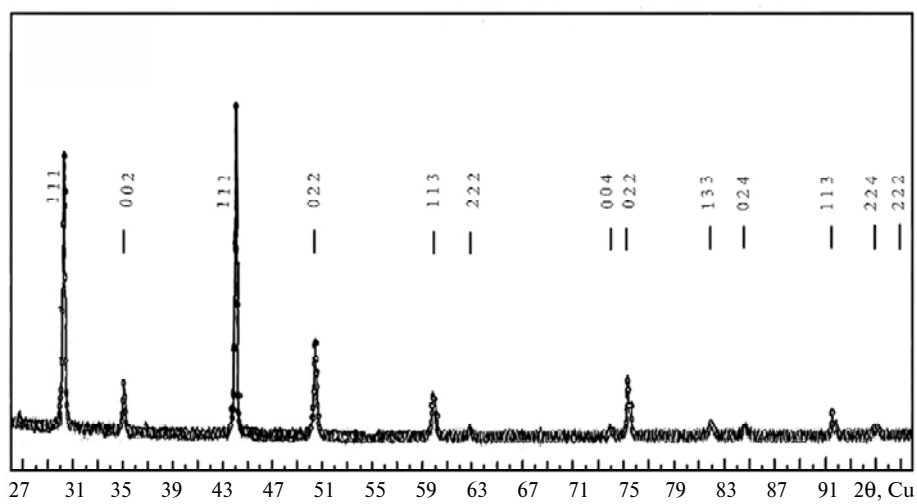


Рис. 2. Дифракционный спектр образца, полученного в системе Mg–C.

Изучение кинетики роста кристаллов, выращенных в системе на основе магния, показало, что выбранная схема нагрева позволяет достигать высоких скоростей роста: при использовании в качестве источника углерода природного кристаллического графита средняя массовая скорость роста образца составила 24 мг/ч, смеси природного графита с аморфным углеродом – 38 мг/ч.

Полученные образцы исследовали методом рамановской и ИК-спектроскопии. Результаты исследования наращенного алмазного слоя методом рамановской спектроскопии показаны на рис. 3.

Представляло интерес определение кристаллической структуры и дефектно-примесного состава наращенного на затравку алмазного слоя. Спектры, полученные в области затравочного кристалла, содержат рамановские пики первого и второго порядка, характерные для монокристаллов алмаза [8]. Рамановский пик первого порядка, характерный для монокристаллического

алмаза, зафиксирован при  $1332\text{ см}^{-1}$ ; наблюдается также пик второго порядка при  $\sim 2650\text{ см}^{-1}$ . Особенностью выращенных кристаллов является присутствие в рамановских спектрах наращенного слоя пика в области  $\sim 2225\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 3). Этот пик соответствует примесному центру, связанному с кремнием, зафиксированному на алмазных пленках, выращенных ранее методами CVD, а также в монокристаллах, выращенных методом НРНТ [9]. Изменение условий выращивания, а также выбор источника углерода практически не изменяет характер рамановского спектра – спектры образцов в зоне наращенного слоя кристаллов, выращенных с использованием различных источников углерода, подобны.

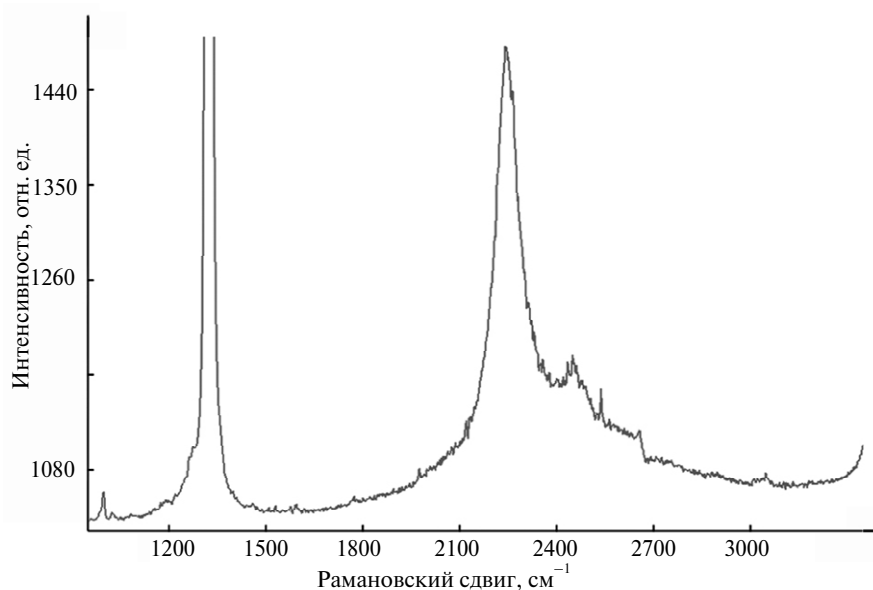


Рис. 3. Рамановский спектр монокристалла алмаза, выращенного в системе магний–углерод.

Исследования с использованием методов фотолюминесцентной (ФЛ) спектроскопии позволили установить природу рамановского пика  $\sim 2225\text{ см}^{-1}$ . ФЛ-спектры выращенных кристаллов приведены на рис. 4. В спектрах ФЛ при температуре жидкого азота  $T = 77\text{ К}$  наблюдаются пики при 575 и 637 нм, характерные для синтетических и подвергнутых НРНТ-обработке алмазов [8]. Кроме того, в переходной зоне между наращенным слоем и затравочным кристаллом зафиксирован дуплет пиков при 736,46 и 736,81 нм (см. рис. 4), который соответствует примесному дефекту, в который входит атом Si [9, 10].

Основной моделью примесного дефекта с атомом кремния является его комбинация в замещающем углерод положении с вакансией (Si–V); комплекс находится в нейтральном зарядовом состоянии [8]. Si-центры обнаружены также в кристаллах с низкой концентрацией азота, выращенных в системах, содержащих Ti или Zr (т. е. элементы, связывающие азот) с добавлением 6–10 % кремния [9, 10]. Учитывая, что Mg также эффективно связывает азот [11], можно предположить, что механизм внедрения и структурная модель этого центра в исследуемых кристаллах соответствуют модели, предложенной в [9, 10].

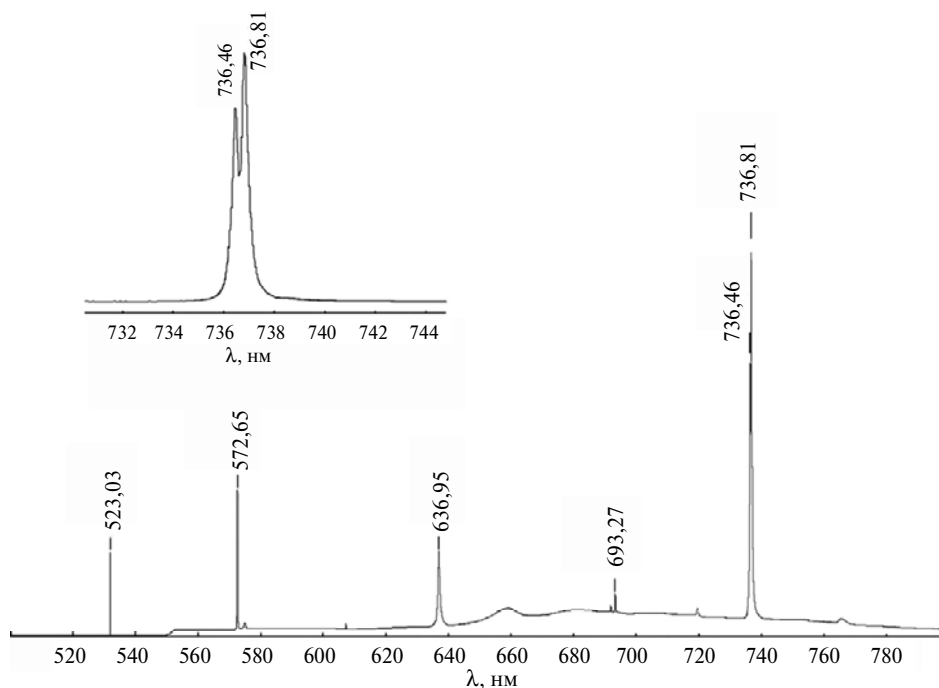


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции монокристалла алмаза, выращенного в системе на основе магния.

Для выяснения природы пика, связанного с кремнием был выполнен прецизионный рентгеноспектральный анализ аморфного углерода, который входил в состав источника, обеспечивающего поступление углерода к растущему кристаллу. Было установлено, что в аморфном углероде содержится кремний (0,09 % (ат.)) Это позволило заключить, что в процессе перекристаллизации алмаза кремний из аморфного углерода попадает в монокристалл и является причиной возникновения интенсивного рамановского пика  $\sim 2225 \text{ см}^{-1}$  на спектрах выращенных кристаллов.

На рис. 5 представлены типичные ИК-спектры, полученные в области затравочного кристалла и наращенного слоя. Исследования методом ИК-спектроскопии выявили следующие особенности в дефектно-примесном составе выращенных монокристаллов. Спектр затравочного кристалла – типичный спектр алмаза типа *Ib* (наблюдаются полосы поглощения  $1345$  и  $1135 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на наличие в кристаллах примесного азота в виде диспергированных парамагнитных атомов замещения). В ИК-спектрах наращенного слоя в области проявления решеточных колебаний наблюдаются полосы поглощения при  $2460$  и  $2810 \text{ см}^{-1}$ , которые указывают на наличие в кристалле некомпенсированной примеси бора (центр В). В то же время, в однофононном районе отсутствуют полосы поглощения, соответствующие атомам азота. Полученные данные позволяют утверждать, что в исследуемой системе возможно получение алмазов с содержанием азота  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$  вследствие связывания азота в ростовой системе и образования нитрида  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  в условиях высоких давлений и температур [3].

При выращивании монокристаллов алмаза в системах на основе магния использование синтетического графита МГ-ОСЧ в качестве источника углерода приводило к изменению в дефектно-примесном составе затравочного кристалла. После выдержки ростовой системы в течение 30 мин в области

термодинамической стабильности алмаза в структуре дефектно-примесного состава затравочного кристалла, согласно данным ИК-спектроскопии, наблюдали наличие непарамагнитных азотных агрегатов – дефектов А ( $1282, 1215 \text{ см}^{-1}$ ), в то время как в ИК-спектрах исходного кристалла (тип *Ib*) присутствуют полосы  $1135, 1344 \text{ см}^{-1}$ , обусловленные наличием центров С (рис. 6). По-видимому, воздействие высоких давления и температуры приводит к отжигу дефектов С и их последующей агрегации в дефекты типа А. При этом, кинетика процесса агрегации при температуре  $1800\text{--}2000 \text{ }^\circ\text{C}$  позволяет за период времени выдержки 30 мин получить практически 100 % агрегацию азота в непарамагнитные комплексы.

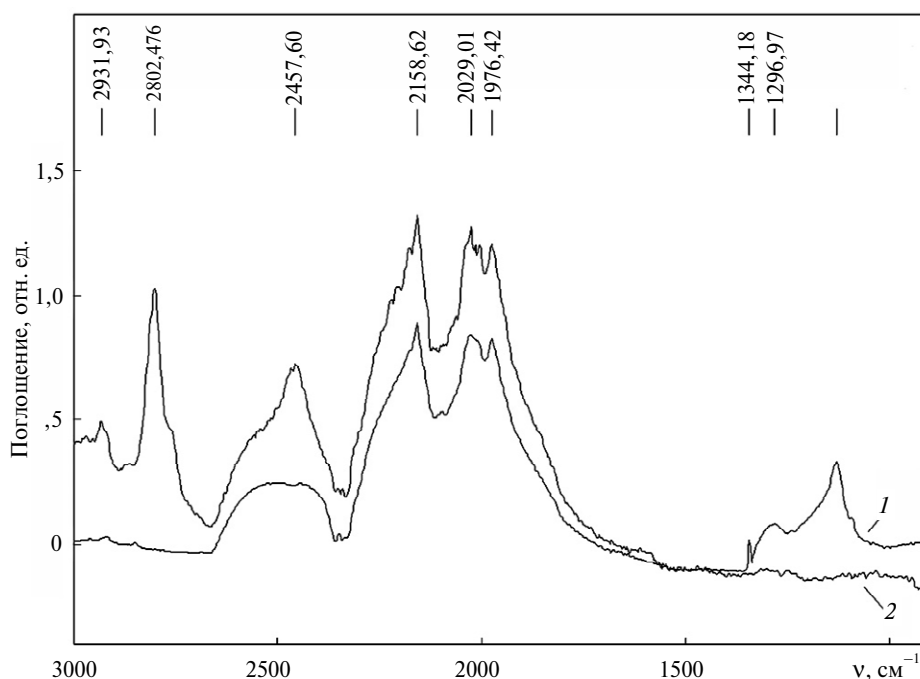


Рис. 5. Типичный ИК-спектр кристалла алмаза, выращенного в системе Mg–C: 1 – область затравочного кристалла; 2 – наращенный слой.

Таким образом, в системе магний–углерод при высоких давлениях и температурах получена новая фаза высокого давления – карбид магния состава MgC–MgC (II), который, в отличие от других карбидов магния, стабилен и не разлагается в нормальных условиях после воздействия высоких давлений и температур.

Низкое содержание азота в выращенных кристаллах является следствием следующих факторов:

- высокой температуры кристаллизации алмаза, при которой растворимость азота в растворителе достаточно высока;
- присутствием магния, который связывает азот и ограничивает его поступление в область кристаллизации.

Высокая температура выращивания алмаза ( $1800\text{--}2000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) приводит к большой скорости роста монокристаллических слоев и всего монокристалла. Примененная схема выращивания позволила в ростовой системе на основе Mg–C получить рост алмаза на затравке, отличительной особенностью кото-

рого является высокая скорость роста (средняя линейная скорость роста составляет 0,6–0,8 мм/ч, массовая скорость – 24–36 мг/ч, что в 8–10 раз превышает скорости роста монокристаллов алмаза в системах с использованием переходных металлов).

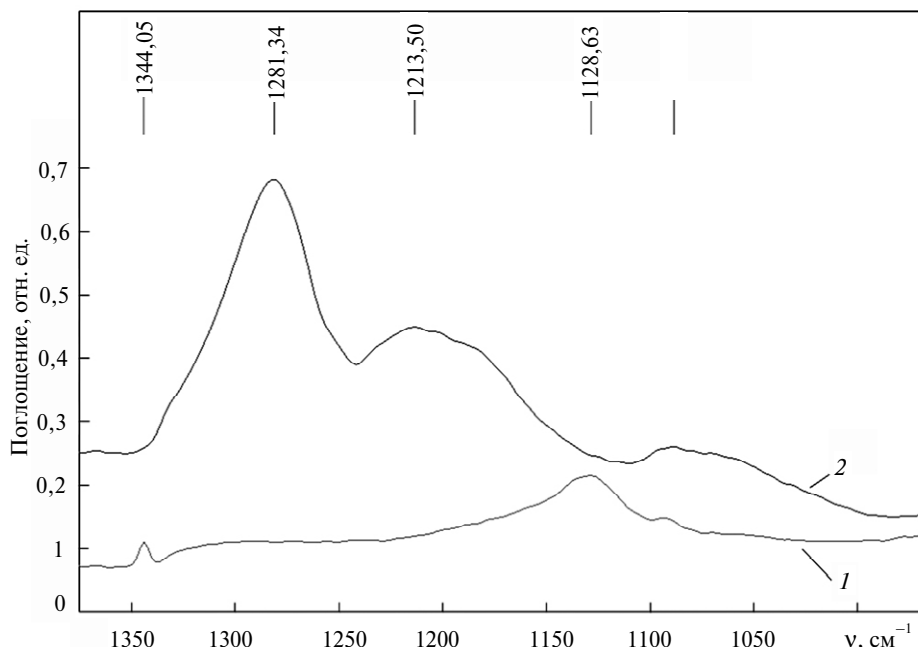


Рис. 6. ИК-спектры в однофононной области затравочного кристалла алмаза исходного типа *Ib* до (1) и после (2) проведения эксперимента (после термобарического отжига тип кристалла соответствует *IaA*).

Исследования методом ИК-спектроскопии показали, что на ИК-спектрах полученных кристаллов присутствуют полосы поглощения, указывающие на наличие в них нескомпенсированной примеси бора, которая присутствует в источнике углерода, что позволяет отнести полученные кристаллы к типу *IIb*. С другой стороны, отсутствие полос поглощения, соответствующих атомам азота, позволяет классифицировать кристаллы как тип *IIa*, согласно физической классификации. Таким образом, выращенные кристаллы алмаза в системе Mg–C можно отнести к типу *IIa + IIb*.

Использование источника углерода с кремнием приводит к тому, что растущие кристаллы захватывают примесь кремния как примесь замещения. Структурной моделью этого дефекта является комбинация атома кремния в замещающем углерод положении плюс вакансия (Si–V); комплекс находится в нейтральном зарядовом состоянии.

*Досліджено особливості росту алмазу на затравці в ростовій системі на основі Mg–C при  $p \leq 8,2$  ГПа и  $T = 1800–2000$  °C. Кристали, що було вирощено, досліджено методами раманівської, фотолюмінесцентної і ІЧ-спектроскопії. Показано, що монокристали, які було отримано в цій системі, є умовно безазотними типу *IIa + IIb*. Розглянуто причини захоплення основних домішок – бору і кремнію.*

**Ключові слова:** монокристали алмазу, системи на основі магнію, затравка, кремній, бор.

*Special features of the diamond seed-growth in the Mg–C growth system at pressure  $\leq 8.2$  GPa and a temperature of  $\sim 1800$ – $2000$  °C have been studied. The grown diamonds have been investigated by Raman, photoluminescence, and IR spectroscopies. It has been shown that single crystals produced in this system are type IIa+IIb conditionally nitrogen-free and the basic impurities are boron and silicon. The reasons for the capture of the B and Si impurities have been considered.*

**Keywords:** diamond single crystals, magnesium-based systems, seed, silicon, boron.

1. Pat. 1315778 GB, IPC B01J3/06 (C01B31/06). Synthesis of diamond / A. A. Shulzhenko, A. F. Getman. – Publ. 02.05.73.
2. Pat. 954019 CA, IPC B01J3/06 (C01B31/06). Method of synthesis of diamond / A. A. Shulzhenko, A. F. Getman. – Publ. 03.09.74.
3. Шульженко А. А., Новиков Н. В., Чипенко Г. В. Особенности роста алмаза в системах на основе магния // Сверхтв. матер. – 1988. – № 3. – С. 10–11.
4. Шульженко А. А., Игнатъева И. Ю., Белявина Н. Н., Белоусов И. С. Диаграмма состояния системы магний–углерод при давлении 7,7 ГПа // Там же. – 1988. – № 6. – С. 3–5.
5. Коваленко Т. В., Ивахненко С. А., Белявина Н. Н. и др. Особенности выращивания монокристаллов алмаза в системах на основе магния при температуре до 2000 °C // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Киев: Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2010. – Вып. 13. – С. 255–259.
6. Kovalenko T., Katrusha A., Ivakhnenko S. et al. Properties of diamonds grown on the seed in magnesium-based systems // Diamond Relat. Mater. – In press.
7. Коваленко Т. В., Ивахненко С. О., Белявина Н. М., Шульженко О. О. Дослідження спонтанної кристалізації алмаза в системах на основі магнію // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Киев: Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2007. – Вып. 10. – С. 280–284.
8. Zaitsev A. M. Optical properties of diamond: a data handbook. – Berlin: Springer, Verlag, 2001. – 502 p.
9. Sittas G., Kanda H., Kiflawi I., Spear P. M. Growth and characterization of Si-doped diamond single crystals grown by the HPHT method // Diamond Relat. Mater. – 1996. – 5. – P. 866–869.
10. Kiflawi I., Sittas G., Kanda H., Fisher D. The irradiation and annealing of Si-doped diamond single crystals // Ibid. – 1997. – 6. – P. 146–148.
11. Шульженко А. А. О механизме образования синтетических алмазов // Сверхтвердые материалы в промышленности. – Киев: Госплан УССР, 1973. – С. 9–15.

Ин-т сверхтвердых материалов  
им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Поступила 25.02.13