

УДК 621.921.34:548.736.15

В. В. Лысаковский, канд. техн. наук, **Т. В. Коваленко**; **С. А. Ивахненко**, чл.-корр. НАН Украины, **М. А. Серга**, канд. техн. наук, **О. А. Заневский**, канд. хим. наук, **С. Н. Гордеев**

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

ОСОБЕННОСТИ ДЕФЕКТНО-ПРИМЕСНОГО СОСТАВА МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА, ВЫРАЩЕННЫХ В РАСТВОР-РАСПЛАВНЫХ СИСТЕМАХ Fe–Co–Mg–C В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРОДА

В работе были проведены исследования по получению монокристаллов алмаза со стойкими СН-центрами. Определены составы сплавов-растворителей и оптимальные p , T -параметры выращивания.

Ключевые слова: монокристаллы алмаза, раствор-расплавные системы, водород, СН-центры.

Выращивание монокристаллов алмаза при высоких давлениях и температурах предполагает использование растворителей углерода на основе таких металлов, как кобальт, никель, железо, кальций, магний. Однако полученные в таких системах кристаллы алмаза содержат большое количество примесного азота и включений металла-растворителя, что существенно отличает их от природных алмазов.

Известно, что природные алмазы могут содержать в своей структуре водород в виде как отдельных атомов или молекул, так и различных соединений. В литературе описаны эксперименты по получению монокристаллов алмаза, в которых концентрация примесного водорода достигает 0,7 ат.% [1]. Однако несмотря на имеющиеся возможности введения водорода в кристаллическую решетку, особенности поведения этого элемента в алмазах изучены недостаточно [2]. В этой связи представляет интерес изучение влияния водорода на процесс роста алмаза, захват примесей и включений при выращивании монокристаллов алмаза методом температурного градиента.

Выращивание монокристаллов алмаза в сплавах-растворителях углерода на основе Fe₆₀–Co₄₀ масс.% проводилось в аппарате высокого давления (АВД) типа «БАРС» при давлении $P = 4,9$ – $5,1$ ГПа и температуре 1420–1680 °С. Основа сплава растворителя изготавливалась из особо чистых порошков железа и кобальта путем прямого прессования смеси заданного состава с последующим спеканием в атмосфере водорода. При выращивании в качестве элемента, связывающего азот, использовался магний в виде фольги толщиной 50 мкм, которую добавляли в реакционный объем, помещая между источником углерода и растворителем. Затравочная система состояла из одного кристалла, в качестве затравок использовались алмазы размером 0,4–0,5 мм, ориентированные к металлу-растворителю гранью куба. Длительность цикла выращивания составляла 140–150 ч, скорость выхода на рабочую температуру составляла 0,3–1,0 °С. Для выращивания были выбраны следующие сплавы-растворители: Fe₆₀–Co₄₀ + Mg_{1,0} + VN_{0,2} (образец 8756) и Fe₆₀ – Co₄₀ + Mg_{0,05} (образец 8750) масс.%. Для исследования дефектно-примесного состава из полученных монокристаллов были изготовлены плоскопараллельные пластины размерами (3–4)·(4–5)·(0,1–0,2) мм (рис.1). В обоих образцах, области S_2 , S_3 соответствуют октаэдрическим секторам роста, S_I – области куба.

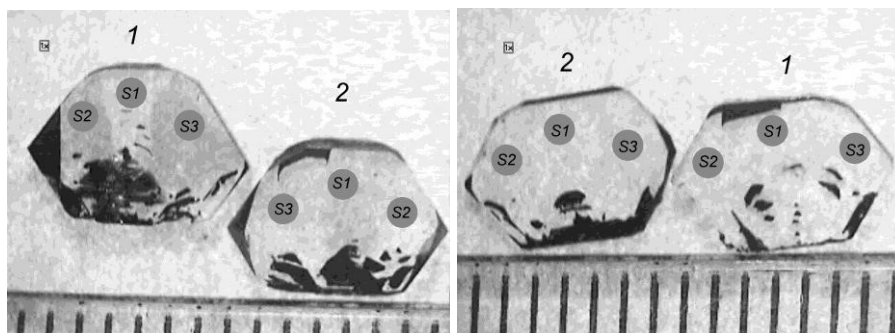


Рис. 1. Общий вид пластин монокристалла алмаза, выращенных в системе Fe–Co–Mg–C в АД типа «БАРС»: а – образец 8756; б – образец 8750; области S₂, S₃ соответствуют октаэдрическим секторам роста, S₁ – области куба

Полученные образцы были исследованы методом ИК-спектроскопии. Оптические спектры образца 8756 (рис.2) характерны для алмазов типа IIb, в которых преобладает акцепторная примесь бора в концентрации, превышающей содержание донорных примесей (азот, вакансии и пр.). ИК-спектры смещены друг относительно друга на 5% по вертикали. На спектрах кристаллов присутствуют полосы СН_x-колебаний с основными максимумами на 2851 и 2922 см⁻¹, причем в областях 1–1S, 2–1S, 2–2S присутствуют обе полосы, однако на спектрах 1–2S, 1–3S, 2–3S полоса с максимумом 2922 см⁻¹ отсутствует. Последнее, по-видимому, связано с тем, что эта полоса менее интенсивна по сравнению с полосами, принадлежащими бору. Концентрации примесей бора, азота и водорода, рассчитанные по интенсивностям пиков [3; 4] в различных секторах образца 8756, приведены в табл. 1. Из приведенных данных видно, что максимальная интенсивность пиков поглощения 2851 и 2922 см⁻¹ наблюдается в октаэдрических секторах роста. Наибольшая концентрация СН-центров зафиксирована в области S₂ пластины 1 (рис. 1, а). С увеличением концентрации бора интенсивность пиков также увеличивается, что указывает на увеличение концентрации СН-центров.

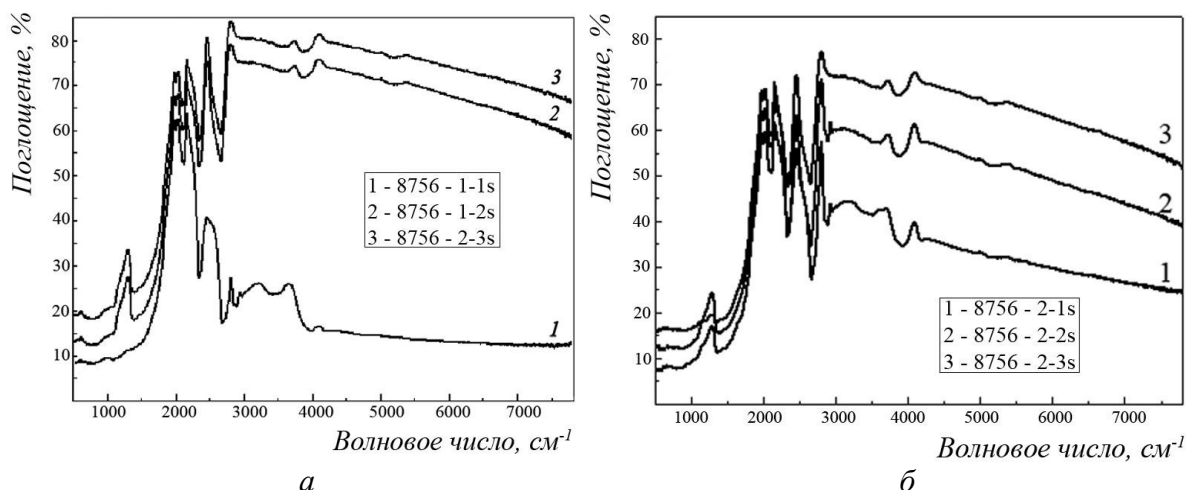


Рис. 2. ИК-спектры в различных областях образца 8756: а – пластина 1; б – пластина 2 (см. рис. 1)

Таблица 1. Концентрации примесей бора, азота и водорода в пластинах, изготовленных из образца 8756

Область	Содержание примеси в образце		
	Бор (N_A-N_D)	Азот (N^+), не более	СН-центры
1-S1	0,06 ppm ($1,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$)	0,08 ppm ($1,4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$)	0,5 ppm ($2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$)
1-S2	1,25 ppm ($2,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$)	0,08 ppm ($1,4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$)	1,5 ppm ($2,4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$)
1-S3	1,25 ppm ($2,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$)	2,1 ppm ($3,8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$)	0,2 ppm ($2,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$)
2-S1	0,3 ppm ($5,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$)	0,4 ppm ($7,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$)	0,01 ppm ($5,0 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$)
2-S2	1,35 ppm ($2,4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$)	1,9 ppm ($3,4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$)	0,09 ppm ($1,1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$)
2-S3	1,0 ppm ($1,8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$)	1,2 ppm ($2,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$)	0,09 ppm ($1,1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$)

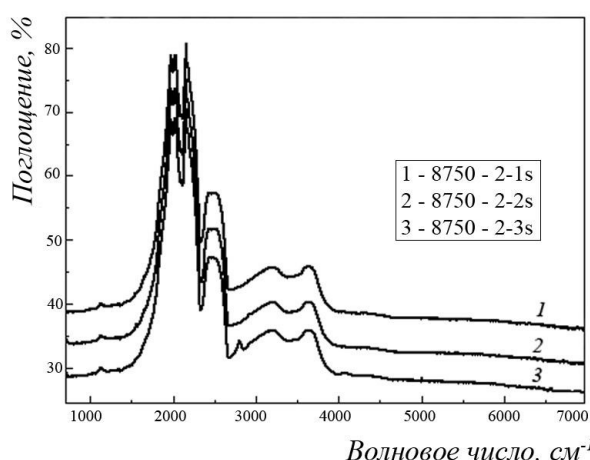


Рис. 3. ИК-спектры, снятые в различных областях образца 8750 (см. рис. 1)

ИК-спектроскопия образца 8750 (рис. 3) выявила следующие особенности в дефектно-примесном составе. Спектры содержат пики, характерные для алмазов типа Ib. Слабая полоса CH_x -колебаний с максимумом в 2851 см^{-1} наблюдается только на спектре 2-3S. Следует отметить, что в этом образце содержание примеси бора составляет 0,02 ppm, или $3,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (табл. 2).

Таблица 2. Концентрации примесей азота и бора в пластинах, изготовленных из образца 8750

Область	Содержание примеси в образце	
	Азот (N^0)	Бор (N_A-N_D)
1-S1	2 ppm ($9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$)	не обнаруживается
1-S2	7,5 ppm ($1,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$)	не обнаруживается
1-S3	5 ppm ($0,9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$)	не обнаруживается
2-S1	6 ppm ($1,0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$)	не обнаруживается
2-S2	6,3 ppm ($1,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$)	не обнаруживается
2-S3	6 ppm ($1,0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$)	0,02 ppm ($3,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$)

Выводы

1. Использование металлов-растворителей, предварительно насыщенных водородом, позволяет выращивать монокристаллы алмаза с СН-центрами.
2. Наибольшее количество СН-центров зафиксировано в октаэдрических секторах роста. По-видимому, их образование связано с особенностями строения кристаллической структуры алмаза и большим количеством некомпенсированных связей кристаллической решетки в различных кристаллографических направлениях.

3. С увеличением содержания акцепторов бора в алмазе количество образовавшихся СН-центров увеличивается; вероятно, это связано с тем, что акцепторы бора создают дополнительные напряжения в кристалле, способствующие захвату водорода и образованию связей с водородом.

В роботі було проведено дослідження по отриманню монокристалів алмазу зі стійкими СН-центрами. Визначено склади сплавів-розчинників та оптимальні р, Т-параметри вирошування.

Ключові слова: монокристали алмазу, розчин-розплавні системи, водень, СН-центри.

In this paper researches on obtaining diamond single crystals with stable CH-centers were carried out. The compositions of metal-solvents and optimal p, T-parameters of growth were determined.

Key words: diamond single crystals, solution-melt systems, hydrogen, CH-centers.

Литература

1. On the interaction of molecular hydrogen with diamonds: an experimental study using nuclear probes and thermal desorption / A. A. Shiryayev, D. Grambole, A. Rivera, F. Herrmann // *Diamond and Related Mater.* – 2007. – **16**. – P. 1479–1485.
2. Shiryayev A. A., Frost D. J., Langenhorst F. Impurity diffusion and microstructure in diamonds deformed at HPHT conditions // *Diamond and Related Mater.* – 2007. – **16**. – P. 503–511.
3. The relationship between infrared absorption and A defect concentration in diamond / S. R. Boyd, I. Kiflawi, G. S. Woods // *Ibid.* – 1994. – **69**, N6. – P. 1149–1153.
4. Mendelssohn M. J., Milledge H. I. Geologically significant information from routine analysis of the mid-infrared spectra of diamonds // *Inter. Geol. Rev.* – 1995. – **37**. – P. 95–110.

Поступила 20.06.13

УДК 621.921.343

А. Д. Шевченко, д-р техн. наук¹; **Г. Д. Ильницкая**, канд. техн. наук²;
В. Н. Ткач, д-р физ.-мат. наук²; **А. Н. Соколов**, канд. техн. наук²;
Г. А. Базалий²; **И. Н. Зайцева**²; **Е. А. Барановская**²; **Е. А. Загора**²

¹*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, г. Киев*

²*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев*

НАНОАЛМАЗНЫЕ ПОРОШКИ С РАЗНЫМИ МАГНИТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Приведены результаты исследований получения наноалмазных порошков с разными магнитными характеристиками. Показано, что после модификации поверхности наноалмазных порошков марок АСУД 95 и АСУД 75 ферромагнитным порошком в два-три раза повышаются их магнитные характеристики. С увеличением концентрации ферромагнитного порошка магнитные характеристики наноалмазных порошков также повышаются.

Ключевые слова: наноалмазные порошки, ферромагнитный порошок, магнитный момент, удельная магнитная восприимчивость, содержание примесей и включений.