

Получение, структура, свойства

УДК 539.89 : 620.178

**Е. М. Супрун^{1,*}, В. А. Каленчук¹, С. А. Ивахненко¹,
А. М. Куцай¹, В. В. Лысаковский¹, О. А. Заневский¹,
Ван Дуфу², Ван Шенлинь²**

¹Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля
НАН Украины, г. Киев, Украина

²Компания “Best Environment Ltd”, г. Цзинань, Китай

*alona_suprun@mail.ru

Дефектно-примесный состав монокристаллов алмаза типа Ib кубического габитуса

В условиях высоких давлений и температур выращены монокристаллы алмаза типа Ib размером до 5–6 мм и массой до 2,4 карат. С помощью инфракрасной и оптической микроскопии, а также метода избирательного травления исследованы дефектно-примесный состав и дислокационная структура таких кристаллов. Минимизация температуры выращивания позволила получать кристаллы типа Ib кубического габитуса, в которых находятся дефектные области в форме конуса с диаметром основания 0,2–1,8 мм и высотой 0,5–2,5 мм. Исследование конусообразных дефектных областей с применением избирательного травления показало, что ямки травления при выходе их на поверхность граней имеют тетрагональную форму, плотность дислокаций в них превышает в 70–100 раз плотность дислокаций в кристаллах, выращенных при обычных условиях. Наблюдаемые дефектные области образуются в процессе роста кристаллов алмаза при снижении температуры на ~30–35 °С на фронте кристаллизации из-за увеличения теплоотвода в направлении затравочного кристалла.

Ключевые слова: алмаз, монокристалл, габитус, дефектно-примесный состав, ИК-спектроскопия, метод избирательного травления.

Шестипуансонные прессы китайского производства широко используются для выращивания алмаза в области термодинамической стабильности и позволяют производить нагружение ростовых ячеек объемом до 10^{-3} м³ и широко варьировать условия получения монокристаллов. Такая аппаратура обеспечивает стабильные ростовые условия при $p = 6–6,5$ ГПа и $T = 1400–1700$ °С на протяжении 100 ч и более и позволяет получать структурно совершенные кристаллы алмаза различных типов. Повышение темпе-

ратуры процесса выращивания кристаллов приводит к тому, что габитус кристаллов изменяется от кубического к октаэдрическому [1].

Выращивание монокристаллов алмаза типа *Ib* проводили методом температурного градиента с использованием шестипуансонного пресса ССР-типа марки CS-VII с усилием 28 МН×6 и диаметром плунжера 560 мм; использовали контейнер из пирофиллита в форме куба со стороной 58 мм и размещенной в нем реакционной ячейкой с электропроводами. В качестве растворителя применяли сплав железо–никель, приготовленный методом вакуумно-индукционной плавки.

Интервал температур выращивания составлял 1250–1290 °С при давлениях 5,8–6,2 ГПа. Систему затравочных кристаллов располагали в нижней, самой холодной части ростового объема (она состояла из восьми кристаллов, ориентированных гранью куба размерами ~ 0,4×0,4 мм), и отделяли от сплава-растворителя барьерным слоем из платиновой фольги толщиной 0,03 мм. Скорость нагрева ячейки и выхода на рабочую температуру выращивания составляла 0,3–1 °С/с. Продолжительность циклов выращивания не превышала 96 ч. После выращивания кристаллы извлекали из растворителя химическим способом.

Целью работы было исследование кинетики роста монокристаллов алмаза типа *Ib* и формирования их дефектно-примесного состава при температуре $T \geq 1250$ °С в области термодинамической стабильности.

Полученные кристаллы кубического габитуса имели размер 4–6 мм (рис. 1) и массу 2,23–2,45 карат (таблица). Общая масса кристаллов, полученных в цикле выращивания, составила 18,44 карат.

Кристаллы после химической очистки

Образец	Габитус и степень развития граней куба и граней октаэдра, %	Скорость роста, мг/ч	Масса, карат	Линейные размеры, мм
1	Кубоктаэдр, 95/5	4,67	2,24	5,62×5,02×4,02
2	Кубоктаэдр, 95/5	4,68	2,25	5,55×5,02×4,05
3	Кубоктаэдр, 95/5	4,85	2,33	4,55×5,5×4,01
4	Кубоктаэдр, 90/10	4,81	2,31	5,01×6×4,05
5	Кубоктаэдр, 95/5	5,1	2,45	6,0×6,01×4,0
6	Кубоктаэдр, 90/10	4,65	2,23	4,57×5,7×4,25
7	Кубоктаэдр, 95/5	4,92	2,36	5,9×5,8×4,05
8	Кубоктаэдр, 95/5	4,73	2,27	5,9×5,5×4,0

Как известно, выращивание алмаза при низких температурах приводит к тому, что грани куба кристаллов алмаза имеют преимущественное развитие и кристаллы растут с увеличением различных линейных и точечных дефектов [1].

Выращивание кристаллов на нижнем пределе допустимых температур ($T \approx 1250$ °С) существенно повлияло на совершенство их структуры и привело к образованию дефектов в виде пучков дислокаций, которые имели форму конуса, вершина которого располагалась в 0,5–0,7 мм от затравки, и развивались от центра перпендикулярно каждой из пяти граней (исключается грань, которая контактировала с гранью (100) затравки) к основанию (рис. 2, *a, б*).

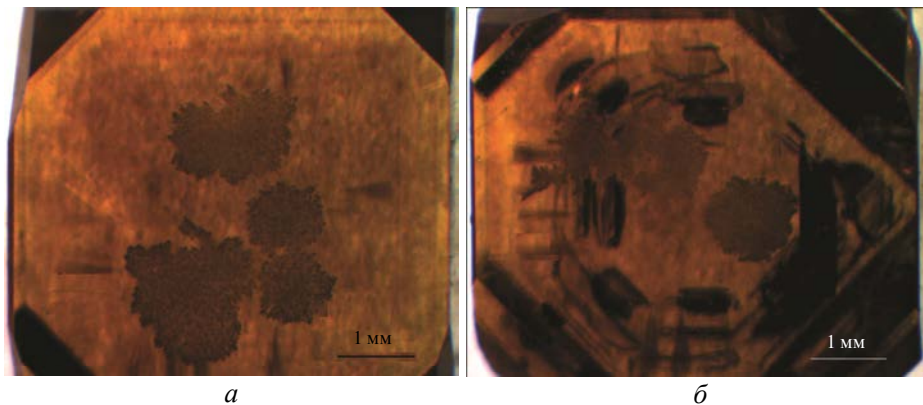


Рис. 1. Общий вид кристаллов алмаза типа *Ib* кубического габитуса, полученных при $T = 1250\text{--}1290\text{ }^\circ\text{C}$ и $p = 5,8$: образец 1, масса – 2,31 карат, размеры – $5,62 \times 5,02 \times 4,02$ мм (*a*), образец 5, масса – 2,45 карат, размеры – $6 \times 6,01 \times 4$ мм (*б*).

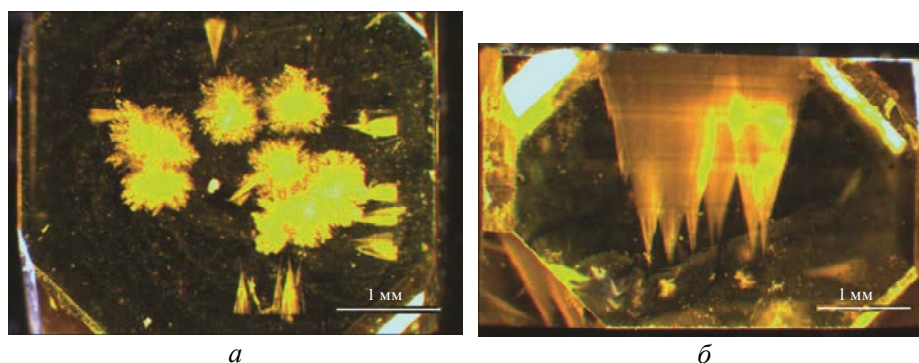


Рис. 2. Дефекты кристаллов алмаза кубического габитуса в виде конусов, $\times 200$ (образец 1, см. таблицу): *a* – вид сверху (со стороны источника углерода), видны семь облакоподобных проекций конусообразных пучков дислокаций и десять конусов, ориентированных основаниями к другим граням куба – по одному к граням $(-1, 0, 0)$ и $(0, -1, 0)$, пять к грани $(1, 0, 0)$ и четыре к грани $(0, 1, 0)$; *б* – вид сбоку, видны семь конусообразных пучков дислокаций, ориентированных осями конусов к граням $(0, 0, 1)$ и $(0, 0, -1)$, а так же четыре в виде облакоподобных проекций основы “конусов” к грани $(0, 1, 0)$.

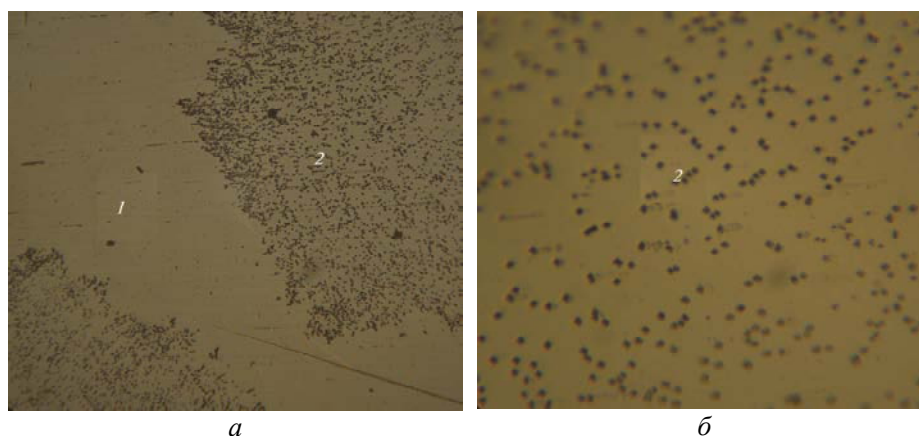


Рис. 3. Ямки травления на поверхности кристалла: *a* – зона без дефектов, плотность дислокаций $1,1 \cdot 10^3\text{--}2,1 \cdot 10^3\text{ см}^{-2}$ (1), дефектная зона, с плотностью дислокаций $7,0 \cdot 10^4\text{--}1,05 \cdot 10^5\text{ см}^{-2}$ (2), $\times 200$; *б* – дефектная зона, $\times 1000$.

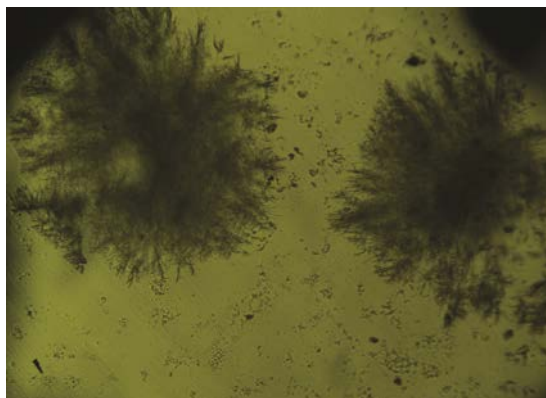


Рис. 4. Выход трека на поверхность кристалла алмаза, $\times 100$.

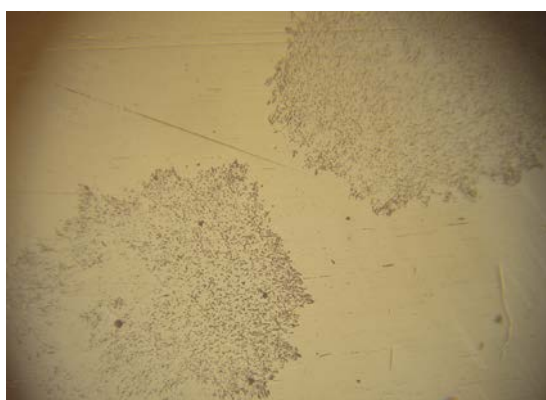


Рис. 5. Фигуры травления на поверхности кристалла алмаза образца 3, $\times 100$; общее время травления – 45 мин.

Во всех кристаллах дефекты в виде дислокационных пучков возникали на расстоянии 0,5–0,7 мм от затравочной грани. Учитывая это, определили, что возникновение треков происходит через $\sim 18,0$ – $18,5$ ч после начала роста.

Для выяснения природы наблюдаемых дефектов в кристаллах из полученных восьми образцов (см. таблицу) были выбраны два наиболее характерных из них – 3 и 7 для проведения дальнейших исследований. Образцы изучены двумя методами: первый из них – это метод избирательного травления граней, позволяющий определять и количественно оценивать выход дислокаций на грани [2]; второй метод – ИК-спектроскопия, позволяющая определить типы примесных центров азота в кристаллах и их количество.

Избирательное травление проводили с использованием щелочного травления в платиновом тигле при атмосферном давлении при температуре 580 ± 10 °С. Кристаллы травили в муфельной печи с применением гидрата окиси калия и нитрата калия. Используемая муфельная печь автоматически поддерживала заданную температуру. Время травления варьировали от 10 до 25 мин. После травления кристаллы обрабатывали сначала в азотной кислоте, а затем в растворе гидрата окиси калия с добавлением пероксида водорода, кристаллы впоследствии тщательно очищали с целью удаления остатков реактивов.

Поверхность кристаллов исследовали с помощью металлографического микроскопа Neophot 2. После проведения избирательного травления при параметрах, описанных выше, можно наблюдать дислокационные ямки травления в виде четырехгранных пирамид (рис. 3, см. цветную вклейку); эти ямки четко прояв-

ляются в местах выхода на грань (100) дефектных областей. Плотность ямок травления на поверхности в разных зонах дефектных областей не одинаковая.

Сопоставляя рис. 4 и 5 (см. цветную вклейку) можно увидеть, что картины травления и места выхода дефектов на поверхность кристалла очень похожи, и можно утверждать, что треки, которые наблюдаются визуально – это дислокации. Плотность дислокаций в местах выхода дефектов значительно выше, чем в бездефектных зонах: она составляет $7,0 \cdot 10^4 - 1,05 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$, что в 70–100 раз больше значений, определенных для областей, не содержащих дефектов в виде конических пучков.

Исследование спектров поглощения оптически активных примесных центров монокристаллов алмаза в ИК-диапазоне, их распределение и концентрацию в разных областях образцов проводили с помощью комплекса ИК-Фурье спектроскопии Nicolet Instrument Corporation–Nexus, состоящем из ИК-Фурье спектрометра Nicolet 6700 и сопряженного с ним ИК-микроскопа Nicolet Continuum. Оценка примесного состава исследуемых кристаллов выполнена по ИК-спектрам, измеренным в областях проявления характеристических полос однофононного поглощения и поглощения, обусловленного собственными колебаниями алмазной решетки.

Образцы алмазов 1 и 2 (см. таблицу) по характеру поглощения в однофононной области ИК-спектра относятся к типу *Ib*. На спектрах ИК-поглощения они проявляют характерные полосы поглощения при 1135 и 1345 см^{-1} (парамагнитные дефекты азота типа С в виде одиночного атома) (рис. 6). По интенсивности полосы 1135 см^{-1} выполнены расчеты содержания примеси парамагнитного азота N в виде диспергированных атомов замещения – центры С по общепринятой классификации.

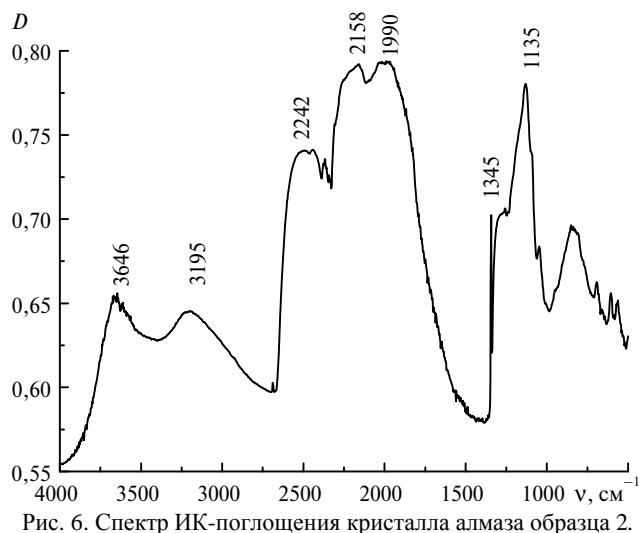


Рис. 6. Спектр ИК-поглощения кристалла алмаза образца 2.

Концентрацию азота в С-форме рассчитывали с учетом значения коэффициента поглощения при 1135 см^{-1} :

$$N_C = k \cdot 10^{18} \cdot \alpha_{1135},$$

где k – коэффициент пропорциональности, имеющий, согласно [3], значение 0,7; α_{1135} – коэффициент поглощения. Общая концентрация азота в исследованных кристаллах составляет $9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Полосы поглощения $1990\text{--}2242\text{ см}^{-1}$ (см. рис. 5) принадлежат собственным колебаниям решетки алмаза; полоса 3195 см^{-1} относится к спектру поглощения алмазов типа Ib [4], а полоса 3646 см^{-1} отвечает трехфононному поглощению решетки [5].

Таким образом, с помощью метода температурного градиента в шестипуансонном кубическом прессе при температуре $1280\text{--}1350\text{ °C}$ и давлении $5,4\text{--}5,5\text{ ГПа}$ получены кристаллы типа Ib кубического габитуса. Уменьшение температуры, которое возникает на фронте кристаллизации за счет увеличения теплоотвода при увеличении массы кристалла, приводит к образованию дефектных областей в виде конусов, которые имеют распределение и ориентацию основания относительно граней куба. Методом избирательного травления была определена плотность дислокаций, в дефектных областях она в $70\text{--}100$ раз больше, чем в бездефектных. Количество парамагнитного азота в исследованных кристаллах составило $9 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$.

В умовах високих тисків і температур було вироцено монокристали алмазу типу Ib розміром до 5–6 мм і масою до 2,4 карат. За допомогою інфрачервоної та оптичної мікроскопії, а також методу вибіркового травлення досліджено дефектно-домішковий склад і дислокаційну структуру таких кристалів. Мінімізація температури вирощування дозволила отримувати кристали типу Ib кубічного габітусу, в яких знаходяться дефектні області у формі конуса з діаметром основи 0,2–1,8 мм і висотою 0,5–2,5 мм. Дослідження конусоподібних дефектних областей із застосуванням вибіркового травлення показало, що ямки травлення при виході їх на поверхню граней мають тетрагональну форму, щільність дислокацій в них перевищує у 70–100 раз щільність дислокацій в кристалах, отриманих за звичайних умов. Дефектні області, які спостерігаємо, утворюються в процесі росту кристалів алмазу при зниженні температури на $\sim 30\text{--}35\text{ °C}$ на фронті кристалізації по причині збільшення тепловідводу в напрямку затравочного кристалу.

Ключові слова: алмаз, монокристал, габітус, дефектно-домішковий склад, ІЧ-спектроскопія, метод вибіркового травлення.

Under the conditions of high pressure and temperature grown single crystals of diamond type Ib up to 5–6 mm and a weight of up to 2.4 ct. Investigated defect-impurity composition and dislocation structure of crystals by infrared and optical microscopy, as well as the method of selective etching. Minimizing the growth temperature allowed to obtain crystals of type Ib cubic habit, that include defective areas in the form of a cone with a base diameter of 0.2–1.8 mm and a height of 0.5–2.5 mm. Study tapered defective areas using a selective etching showed that the etch pits at an exit surface on its faces have a tetragonal shape; dislocation density in them exceeds the number contained in the crystals grown under standard conditions in 70–100 times. It is concluded that the observed defective areas are formed during the growth of diamond crystal at lower temperature at $\sim 30\text{--}35\text{ °C}$ at the front because of the increased crystallization heat sink in the direction of the seed crystal.

Keywords: diamond, single crystal, habit, defect-impurity composition, IR spectroscopy, selective etching method.

1. Бокій Г. Б., Безруков Г. Н., Ключев Ю. А. и др. Природные и синтетические алмазы. – М.: Наука, 1986. – 222 с.
2. Григорьев О. Н., Епифанов В. И., Кононенко В. И. и др. Изучение поверхности алмаза методом избирательного травления // Металлофизика. – 1973. – № 47. – С. 81–89.
3. Начальная Т. А., Подзярей Г. А., Прихна А. И. и др. Спектроскопические исследования поликристаллов, спеченных из алмазных микропорошков // Сверхтв. материалы. – 1981. – № 3. – С. 23–27.
4. Woods G. S., Collins A. T. Infrared absorption spectra of hydrogen complexes in type I diamonds // J. Phys. Chem. Solids. – 1983. – **44**, N 3. – P. 471–475.
5. Janssen G., Vollenberg W., Giling J. et al. Rapid growth of single-crystal diamond on diamond substrates // Surf. Coat. Tech. – 1991. – **47**, N 1–3. – P. 113–126.

Поступила 11.07.16