

УДК 541.1:621.921.34:666.233:548,5

Т. В. Коваленко¹, О. А. Заневский¹, канд. хим. наук, Н. Н. Белявина², канд. физ.-мат наук,
С. А. Ивахненко¹, д-р. техн. наук

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

²Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Украина

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА ТИПА ПА В РОСТОВЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ Mg–C

The results of researches on growing of Pa type diamond monocrystals in growth systems on the basis of Mg–C by a method of a temperature gradient at a variation of structure of solvent are presented.

Система «магний–углерод» привлекает внимание с позиций возможности синтеза в ней кристаллов алмаза высокого структурного совершенства с большими скоростями роста по сравнению с известными системами [1,2]. Это объясняется тем, что для выращивания алмазов в ростовых системах на основе магния характерны более высокое давление и температура по сравнению с переходными металлами, однако образование в этих условиях нитрида магния способствует малому захвату примесей азота в процессе роста, а также захвату кристаллами алмаза примеси бора, что обуславливает полупроводниковые свойства кристаллов [3].

Вследствие высоких термобарических параметров, а также значительных методических сложностей, связанных с высокими параметрами процесса, синтез в этих системах мало изучен [4-6].

В настоящей работе для выращивания монокристаллов алмаза типа Па в ростовых системах на основе Mg–C применяли аппарат высокого давления типа «тороид» ТС20 с контейнером из литографского камня, который позволял достигать давления 7.7 ГПа и температуры 1800–2000 °С. Градиент температуры в растворителе задавали его смещением к нижнему краю ячейки; расчетный осевой градиент составлял 14–16 °С/мм с направлением из центра ячейки к ее нижнему краю. Затравочная система состояла из одного монокристалла алмаза размером ~0,3 мм, ориентированного к сплаву-растворителю гранью куба либо помещенного в сплав-растворитель. Продолжительность циклов выращивания составляла 10–120 мин. Для проведения циклов выращивания использовали растворитель Mg–C.

Экспериментальные результаты относительно роста алмаза в системе Mg–C при высоком давлении и температуре приведены в табл. 1.

Минимальная температура для начала роста затравки в растворителе Mg– 50 ат. % C – 1770 °С (табл. 1). При этой температуре наблюдаются начало роста кристалла от затравочной грани (100) (рис. 1). Повышение температуры на 30– 50 °С обеспечивает стабильный рост монокристаллов.

Таблица 1. Показатели выращивания монокристаллов алмаза на затравке в системе Mg–C при варьировании состава растворителя при давлении 8 ГПа

№ пп	Состав растворителя	Температура, °С	Продолжительность цикла выращивания, мин	Рост затравки
1.	Mg – 20 ат. % C	1400	10	Нет
		1600	10	
		1600	20	
		1800	10	
		1800	20	

2.	Mg – 25 ат. % C	1600	10	Нет
		1600	20	
		1800	10	
		1800	20	
3.	Mg – 33 ат. % C	1600	10	Нет
		1600	20	
		1800	10	
		1800	20	
4.	Mg – 50 ат. % C	1770	5	Есть
		1850	60	
		1800	40	
		1800	90	
		1820	120	
		1820	40	
5.	Mg – 66 ат. % C	1970	30	Есть Есть Есть Нет Нет
		1980	30	
		2000	40	
		1800	90	
		1850	120	
6.	Mg – 75 ат. % C	1800	10	Нет
		1800	20	
		1900	10	
		1900	20	
		2000	10	

Рентгеноструктурные исследования нарощенного слоя (рис. 1) показали, что дифракционные отражения новой фазы индуцируются в решетку алмаза (табл. 2). Проведенные исследования позволили проанализировать содержание примесей на поверхности кристалла. Распределение элементов по кристаллу на поверхностях затравочного кристалла (спектр 1) и нарощенного слоя (спектр 2) приведено в табл. 3.

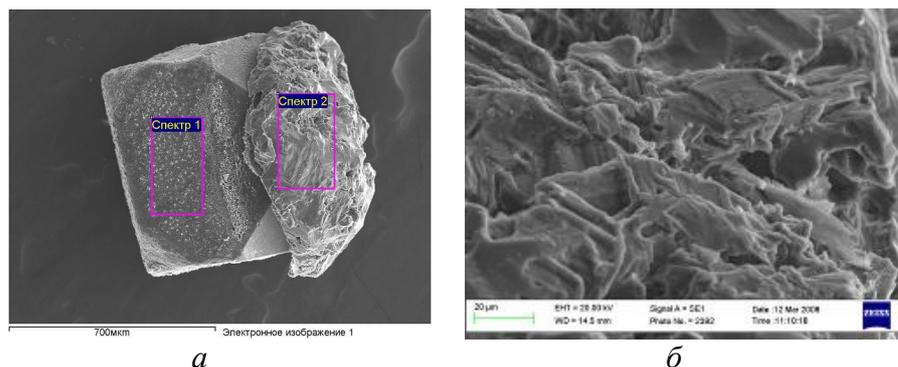


Рис. 1. Затравочный кристалл алмаза с полученным нарощенным слоем: а – общий вид; б – вид сверху нарощенного слоя

Таблица 2. Расчет дифрактограммы образца роста слоя алмаза на затравке в растворе на основе карбида магния

$I_{\text{эксп}}$	$2\theta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}$	Фазовый состав $C_{\text{алмаз}}$		
			I	$d_{\text{расч}}$	hkl
100	43,986	2,0585	100	2,0599	1 1 1
0,7	75,280	1,2618	39,6	1,2614	0 2 2
0,3	91,483	1,0758	24,8	1,0757	1 1 3
0,9	96,874	1,0297	1,0	1,0299	2 2 2

Таблица 3. Распределение элементов на поверхностях затравочного кристалла (спектр 1) и нарощенного слоя (спектр 2). Все результаты представлены в весовых %

Спектр	Содержание, вес. %			Итого
	С	О	Са	
1 затравки	97,40	2,60	–	100,00
2 нарощенного слоя	94,42	5,48	0,10	100,00

Повышение температуры до 1850 °С позволяет при продолжительности цикла 60 мин получить монокристалл кубического габитуса типа IIa (рис. 2). При этом скорость роста составила ~16 мг/ч.



Рис. 2. Общий вид монокристалла алмаза типа IIa, выращенного в системе Mg – 50 ат. % C; P = 8 ГПа, T = 1850 °C

Оптимизация температуры выращивания на уровне 1800–1820 °С позволяет получать структурно совершенные образцы типа IIa со скоростью роста 8–12 мг/ч (рис. 3).



Рис. 3. Общий вид монокристаллов алмаза типа IIa, выращенных в системе Mg – 50 ат. % C, P = 8 ГПа, T = 1820–1850 °C, масса 0,08; 0,06; 0,05; 0,04; 0,04 карат

Для состава Mg – 66 ат. % C температура выращивания монокристаллов на затравке повышается на 150–180 °С (см. табл. 1), скорость роста кристаллов увеличивается при этом на 20–25 % – 10–14 мг/ч. При продолжительности циклов выращивания 30–40 минут масса кристаллов, полученных на затравке, составляет 0,04–0,05 карат (рис. 4). При этом (по визуальной оценке) улучшается качество кристаллов.



Рис. 4. Общий вид монокристаллов алмаза типа IIa, выращенных в системе Mg – 66 ат. % C, P = 8 ГПа, T = 1970–2000 °C, масса 0,05; 0,05; 0,04 карат

Температура 1970–2000 °С, необходимая для выращивания монокристаллов в растворе состава Mg – 66 ат. % C, является предельной для исследуемой ростовой ячейки, раз-

работанной для выращивания монокристаллов на затравке. При этом максимальная продолжительность выращивания – 40 мин по причине перегрева сжимаемой прокладки.

Характерной особенностью кристаллов, полученных в системе Mg–C, является их габитусная форма, в которой преобладает развитие простой формы {311}; грани {111}, {110} и {100} представлены небольшой площадью; в отдельных случаях грани октаэдра и ромбодекаэдра отсутствуют (см. рис. 1–4). Площадное развитие грани {311} – до 90 %. Таким образом, грань {311} является основной формой роста в системах Mg–C, доминируя при развитии форм роста монокристаллов. Остальные грани в этом случае являются не основными и присутствуют как дополнительные к основным. Габитусная форма кристаллов алмаза с преобладающим развитием граней {311} интересна тем, что характерными формами их роста являются формы с преобладанием граней {100} и {111}. Как показано ранее и следует из исследований, грань тетрагонтриоктаэдра является также основной формой роста при использовании ростовой системы Mg–C.

Согласно исследованию топографии граней выращенных монокристаллов приходим к следующим выводам. Рост кристаллов обеспечивается слоевым механизмом, слои роста зарождаются у вершин, начиная с которых микро- и макроступени роста перемещаются через всю поверхность грани. В отдельных случаях наблюдаются отрицательные реберные и гранные формы роста. Слои роста могут зарождаться с ребер или на поверхности граней (полицентрический рост). При больших пересыщениях эшелоны макроступеней могут перемещаться через всю поверхность граней.

Образуется гранями {311} новый габитусный тип, который играет главную роль в огранке и имеет ступенчатую структуру, содержит также слабо развитые второстепенные грани {100}. Однако поверхность граней {100} более совершенна и имеет значительно меньше аксессуаров роста в виде макроступеней.

Таким образом, для ростовых систем с магнием впервые разработана ячейка для выращивания монокристаллов на затравке методом температурного градиента. Экспериментально выращены монокристаллы типа Па массой до 0,16 карат и установлено, что процесс кристаллизации алмазов при давлении 8 ГПа и температуре 1820 °C происходит со скоростью в 4 – 6 раз выше, чем при использовании растворителей на основе переходных металлов Fe-Co-Ni при температуре 1350–1600 °C в области термодинамической стабильности алмаза.

Литература

1. Патент 3890430, США. Method of producing diamond materials / В. Н. Бакуль, А. А. Шульженко, А. Ф. Гетьман. – Оpubл. 28.01.74.
2. Патент 2226550, ФРГ. Способ синтеза алмазов / В. Н. Бакуль, А. А. Шульженко, А. Ф. Гетьман. – Оpubл. 22.09.77.
3. Сверхтвердые материалы. Получение и применение: В 6 т. / Под ред. А. А. Шульженко. К.:Изд-во ИПЦ «Алкон» НАН Украины, 2003. – Т. 1. – 320 с.
4. А.А. Шульженко, И.Ю. Игнатъева, Н.Н. Белявина, И.С. Белоусов. Диаграмма состояния системы магний – углерод при давлении 7.7 ГПа // Сверхтвердые материалы. – 1988. – №6. – с.3-5.
5. А.А Шульженко, И.Ю. Игнатъева. Металлографические и рентгеноструктурные исследования сплавов магний-углерод, полученных при высоких давлениях и температурах //Обработка материалов при высоких давлениях: Сб. науч. тр. – Киев: ИПМ. – 1987. – С.80 – 81
6. И.Ю. Игнатъева, О.М. Барабаш, Т.Н. Легкая. Изучение эволюции диаграммы состояния системы магний-углерод в зависимости от давления на основе термодинамических расчетов // Сверхтвердые материалы. – 1990. – №5. – 3 – 7.

Поступила 18.06.09