

В. В. Лысаковский, С. А. Ивахненко (г. Киев)

**Кинетика роста монокристаллов алмаза
в растворителях Fe—Co, легированных
титаном и цирконием**

Изучена кинетика роста структурносовершенных монокристаллов алмаза в растворителях Fe—Co—C с добавками Ti (1,81—5,35 % (ат.)) и Zr (0,64—6,30 % (ат.)), в области температур 1380—1680 °С при давлении $p = 5,5—6,1$ ГПа. Установлены концентрационные пределы формирования монокристаллов алмаза различных типов — Ib, Pa а также промежуточного типа Ib + Pb. Исследованы дефектно-примесный состав, габитус и особенности захвата включений растворителя в выращиваемых образцах монокристаллов. На p , T -диаграмме углерода определены границы областей изменения габитуса, степени структурного совершенства и захвата включений в зависимости от давления и температуры.

Ключевые слова: кинетика, монокристаллы, алмаз, легирование, титан, цирконий.

В настоящее время метод температурного градиента [1] является основным и широко применяется для выращивания структурносовершенных монокристаллов алмаза. Использование этого метода позволяет получать монокристаллы алмаза с контролируемым дефектно-примесным составом и заданными свойствами. Высокое кристаллическое совершенство выращиваемых образцов в сочетании с малыми внутренними напряжениями и контроль вхождения примесей в кристаллическую решетку дают большое преимущество перед природными алмазами. Особенно это актуально по отношению к монокристаллам Pa и Pb типов, которые можно применять в полупроводниковой технике, электронике, для изготовления детекторов различных видов излучения.

При выращивании монокристаллов алмаза применяют металлы-растворители на основе железа, никеля и кобальта. Для получения кристаллов типа Pa необходимо использовать растворители углерода с добавками гетеров азота, для этой цели чаще всего используют Al и Ti [2].

В настоящей работе исследована кинетика роста монокристаллов алмаза в сплавах-растворителях углерода на основе Fe—Co с добавками титана и циркония, изучены особенности их дефектно-примесного состава и морфология в зависимости от условий выращивания.

Выращивание монокристаллов проводили при давлениях 5,5—6,1 ГПа и температурах 1380—1680 °С в аппарате высокого давления типа “тороид” ТС-40. Давление в ячейке измеряли с точностью $\pm 0,2$ ГПа, точность измерения температуры составляла ± 5 °С. Нагрев ростовой ячейки производили пропусканием электрического тока через систему резистивных элементов, изготовленных из специальных дисперсно-композиционных материалов [3]. Конфигурация и заданное электрическое сопротивление элементов нагрева

позволяло обеспечивать необходимые значения осевых и радиальных градиентов температуры в ростовой ячейке. Сплавы-растворители на основе Fe—Co были приготовлены вакуумно-индукционной плавкой компонентов с последующим формированием слитков необходимого диаметра в чугунных изложницах. Затравочная система состояла обычно из трех алмазных затравок, в некоторых случаях выращивание проводили при использовании только одной затравки, применяли затравки размером 0,4—0,5 мм, полученные спонтанной кристаллизацией, они были ориентированы к сплаву-растворителю гранью куба. Затравки защищали от растворителя платиновой фольгой толщиной менее 0,1 мм [4]. Длительность циклов выращивания составляла 22—150 ч. Титан и цирконий в ростовую систему вводили добавлением в ростовую ячейку фольги толщиной 50 мкм соответствующей массы.

Морфологические особенности роста и величину включений в кристаллах исследовали с помощью оптического микроскопа при увеличениях до 56х. Дефектно-примесный состав определяли по ИК спектрам поглощения, которые были получены на спектрофотометрической установке фирмы “Bruker Optik”, включающей ИК Фурье-спектрометр “Vector 22 MIR” и ИК микроскоп “Bruker IRscope I A590” с детектором MCT (D326), охлаждаемым жидким азотом. Диапазон измерений составлял 4000—500 см⁻¹, измерения проводили при комнатной температуре. Концентрацию азота в примесных центрах типов А, В и С определяли компьютерным разложением ИК спектра в однофононной области на соответствующие компоненты с последующим расчетом их концентраций по известным коэффициентам поглощения [5—7]. Результаты исследования монокристаллов алмаза, выращенных в системах Fe—Co—Ti—C и Fe—Co—Zr—C, представлены в таблице.

Условия получения и параметры монокристаллов алмаза, выращенных в системах Fe—Co—Ti—C и Fe—Co—Zr—C

Состав сплава-растворителя, % (ат.)	Давление, ГПа	Температура, °С	Средняя скорость роста, мг/ч	Тип кристалла	Концентрация азота, ppm
Fe—Co + 1,81Ti	5,5	1380	5,7	Ib	30
Fe—Co + 1,81Ti	6	1420	6,1	Ib	30
Fe—Co + 2,71Ti	5,5	1380	5,7	Ib + IIb	18
Fe—Co + 2,71Ti	6	1420	6,1	Ib + IIb	18
Fe—Co + 3,6Ti	5,5	1380	2,8	IIa	< 5
Fe—Co + 3,6Ti	6	1420	2,9	IIa	< 5
Fe—Co + 4,48Ti	5,5—6	1420	2,5	IIa	< 5
Fe—Co + 5,35Ti	5,5—6	1420	Отсутствие роста кристаллов		
Fe—Co + 0,64Zr	6	1420—1580	5,7	Ib	35
Fe—Co + 1,27Zr	6	1420—1560	5,7	Ib + IIb	20
Fe—Co + 2,54Zr	6	1420—1560	2,8	IIa	< 5
Fe—Co + 3,8Zr	6	1420—1560	2,8	IIa	< 5
Fe—Co + 3,8Zr	6	1560—1680	2,8	Ib	15—30

При выращивании кристаллов легирование растворителя Fe—Co титаном и цирконием в пределах 1,81—3,6 и 0,64—3,8 % (ат.) соответственно приводит к существенному изменению дефектно-примесного состава монокристаллов и их типа согласно физической классификации. При легировании

растворителя титаном на уровне 1,81 % (ат.) выращиваемые кристаллы имеют тип *Ib*, увеличение количества титана в растворителе с 1,81 до 2,71 % (ат.) изменяет дефектно-примесный состав кристаллов — количество парамагнитного азота уменьшается от 30 до 18 ppm. Общий тип кристаллов определен как *Ib* + *IIb* [8]. Дальнейшее увеличение концентрации титана в растворителе до 3,60 % (ат.) позволяет получить монокристаллы алмаза типа *IIa* с содержанием парамагнитного азота менее 5 ppm (см. таблицу).

Предельные значения добавок титана в растворитель для получения монокристаллов алмаза типа *IIa* составляют 4,60—5,35 % (ат.), превышение которых приводит к подавлению роста алмаза на затравке.

При легировании растворителя Fe—Co цирконием установлено, что добавление 0,64 % (ат.) Zr позволяет получать монокристаллы алмаза с содержанием азота на уровне 30—40 ppm (*Ib* типа), которые имеют светло-желтый цвет. Увеличение количества циркония в растворителе с 0,64 до 1,27 % (ат.) приводит к уменьшению парамагнитного азота до 15—18 ppm, общий тип кристаллов определен так же, как и для растворителя с Ti — *Ib* + *IIb* [8]. Дальнейшее увеличение концентрации циркония в растворителе до 2,54 % (ат.) позволяет получить монокристаллы алмаза типа *IIa* с содержанием азота менее 5 ppm. В отличие от системы Fe—Co—Ti—C, в растворителях с добавками циркония кристаллы алмаза типа *IIa* можно выращивать в диапазоне концентраций с относительно большим содержанием циркония, увеличение его концентрации до 6,3 % (ат.) не приводит к каким-либо существенным изменениям характеристик роста и дефектно-примесного состава кристаллов по сравнению с составом, содержащим ~ 2,54 % (ат.) Zr.

Выращивание монокристаллов в растворителях Fe—Co—Ti(Zr)—C с максимальным содержанием титана (3,6 % (ат.)) или циркония (6,3 % (ат.)) при давлении 6,1 ГПа показало, что повышение температуры до 1610—1680 °C в обеих системах приводит к тому, что кристаллы приобретают светло-желто-зеленый оттенок. Данные ИК спектроскопии свидетельствуют о содержании азота в пределах 21—32 и 15—26 ppm для систем Fe—Co—Ti—C и Fe—Co—Zr—C соответственно, тип кристаллов — *Ib*.

Действие добавок Ti(Zr) как элементов, изменяющих количество азота в ростовой среде Fe—Co—Ti(Zr)—C, входящего в растущий кристалл, по мнению авторов, состоит в связывании азота в комплексы Ti(Zr)N_x в расплавленном растворителе. При повышении температуры в сплаве-растворителе происходит распад этих комплексов и образование более энергетически выгодных комплексов титана и циркония с углеродом [9], в результате чего высвобождается азот и поступает в ростовую среду и на фронт кристаллизации.

Исследование массы монокристаллов алмаза позволило установить кинетику роста в системах Fe—Co—Ti—C и Fe—Co—Zr—C. Из кинетических данных для образцов, полученных в системе Fe—Co—Ti, следует, что скорость роста для выращивания качественных монокристаллов не превышает 5,7 мг/ч. В сплаве-растворителе Fe—Co + 0,64Zr получены структурносовершенные образцы, массовая скорость роста которых составляет 6,1 мг/ч (рис. 1). Превышение этих значений скоростей роста приводит к захвату включений растворителя.

При увеличении содержания титана и циркония в растворителях на основе Fe—Co в полтора и два раза (составы Fe—Co + 2,71Ti и Fe—Co + 1,27Zr) и при сохранении значений осевого и радиального градиентов температуры скорость роста массы монокристаллов практически не изменяется (см. рис. 1), однако существенно меняется дефектно-примесный состав — выра-

щенные кристаллы имеют тип $Ib + Pb$. Таким образом, из полученных данных следует, что выращивание структурносовершенных монокристаллов алмаза как Ib , так и $Ib + Pb$ типов можно производить с достаточно большими скоростями роста.

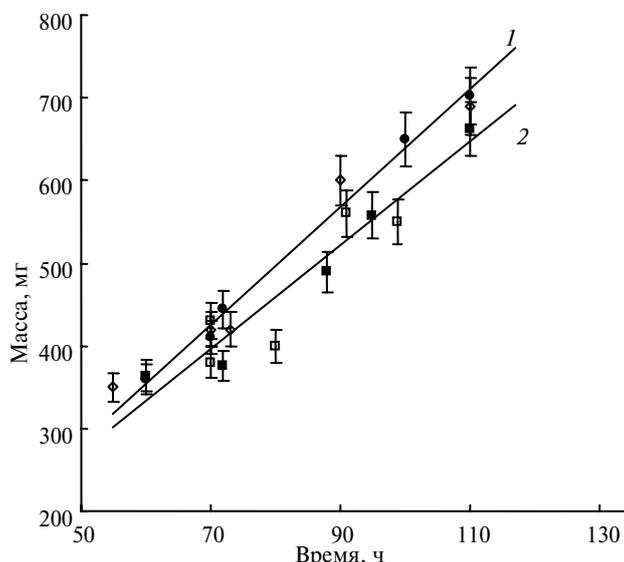


Рис. 1. Зависимость массы кристаллов типа Ib (\bullet, \blacksquare) и $Ib + Pb$ (\square, \diamond) от времени выращивания при заданных $T = 1520\text{—}1580\text{ }^\circ\text{C}$ и $p = 6,1\text{ ГПа}$; составы: $\text{Fe—Co} + 1,81\text{Ti}$ (\blacksquare), $\text{Fe—Co} + 0,64\text{Zr}$ (\bullet), $\text{Fe—Co} + 2,71\text{Zr}$ (\square), $\text{Fe—Co} + 1,27\text{Zr}$ (\diamond); скорость роста — 6, 1 (1) и 5,7 (2) мг/ч.

В процессе исследования кинетики роста установлено, что для выращивания структурносовершенных монокристаллов типа Pa в системе $\text{Fe—Co} + 3,6\text{Ti}$ скорость роста не должна превышать 2,8 мг/ч (рис. 2). Для растворителя $\text{Fe—Co} + 2,54\text{Zr}$ при таких же значениях градиентов температуры, как и для растворителя $\text{Fe—Co} + 3,6\text{Ti}$, структурносовершенные образцы кристаллизуются при массовых скоростях, не превышающих 2,97 мг/ч (см. рис. 2), увеличение значений массовой скорости приводит к захвату включений растворителя.

Представляет интерес соотнести полученные количественные данные по массе кристаллов с расположением линий плавления растворителя Fe—Co—C [10] и линии равновесия графит—алмаз [11].

На рис. 3 линия плавления Fe—Co—Ti(Zr) построена по данным [10] без учета влияния малых количеств Ti и Zr на значения температуры плавления. На p, T -диаграмме углерода в области термодинамической стабильности алмаза можно выделить три области, в которых выращиваемые монокристаллы алмаза в обеих системах (Fe—Co—Ti—C и Fe—Co—Zr—C) имеют существенные различия по дефектно-примесному составу, кинетике захвата включений и морфологии (см. рис. 3). В области 1 при низких температурах наблюдается скелетный рост в призатравочной области, однако кристаллы имеют, в общем, плоскогранное развитие. В этом случае вблизи линии эвтектического плавления металла-растворителя вплоть до значений температур $1480 \pm 25\text{ }^\circ\text{C}$ при 5,5 ГПа и $1540 \pm 25\text{ }^\circ\text{C}$ при 6 ГПа выращиваемые кристаллы имеют кубооктаэдрический габитус (рис. 4, а), с повышением температуры

наблюдается изменение соотношения площадного развития граней куба и октаэдра.

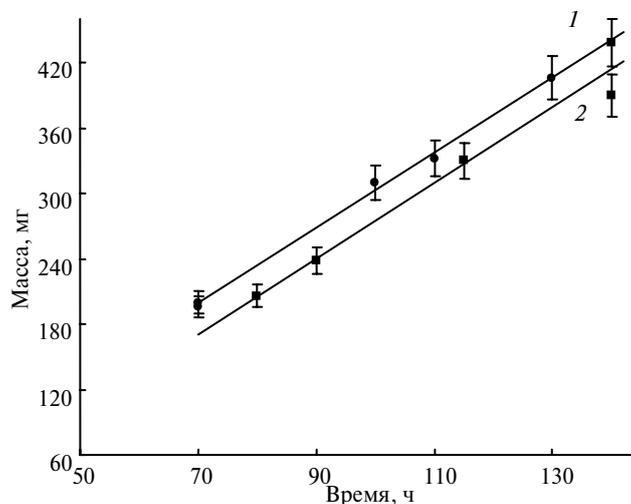


Рис. 2. Зависимость массы кристаллов Fe—Co + 3,6Ti (1) и Fe—Co + 2,54Zr (2), полученных при $T = 1520\text{—}1580\text{ }^\circ\text{C}$ и $p = 6,1\text{ ГПа}$, от времени выращивания; скорость роста — 2,97 (1) и 2,80 (2) мг/ч.

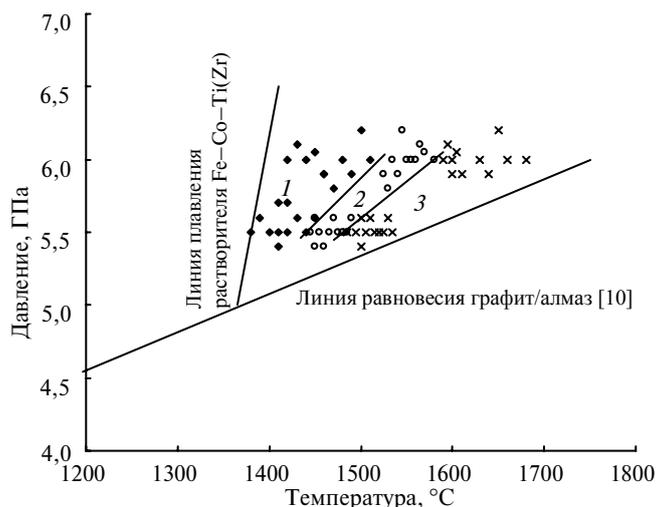


Рис. 3. Схематическое представление p , T -диаграммы углерода при выращивании монокристаллов в системах Fe—Co—Ti—C и Fe—Co—Zr—C: область скелетного роста (1), структурносовершенные монокристаллы алмаза (2), область распада нитридов (3); скелетный рост в призатравочной области (♦), структурносовершенные монокристаллы (○), монокристаллы алмаза типа Ib с большим количеством включений металла-растворителя (×).

Увеличение температуры выращивания приводит к изменению габитусно-го типа с кубооктаэдрический на тетрагонтриоктаэдр-октаэдрический (см. рис. 3, область 2). В этом случае грани (113) и (115) хорошо развиты (40—50 % площадного развития), в некоторых случаях наблюдается появление на кристаллах граней (117). Температурный интервал получения монокристаллов алмаза такого габитуса (см. рис. 4, б) составляет при давлении 6,1 ГПа приблизительно 70—100 °C. При выращивании монокристаллов в диапазоне

давлений и температур соответствующих области 2 на рис. 3, были получены структурносовершенные образцы алмаза типа *Pa*.

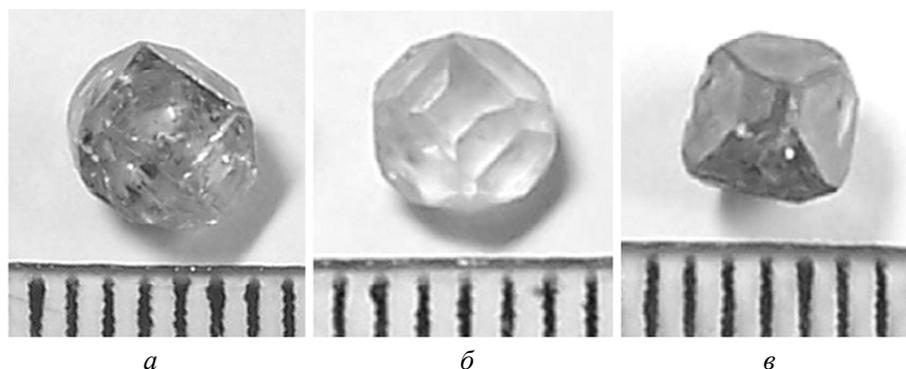


Рис. 4. Монокристаллы алмаза различного габитусного типа, выращенные в раствор-расплавной системе на основе Fe—Со кубооктаэдрического габитуса массой 1,2 карата (*a*), тетрагонтриоктаэдр-октаэдрического габитуса массой 0,75 карат (*б*), октаэдрического габитуса массой 0,7 карат (*в*), полученные при $T = 1380\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 6\text{ ГПа}$ (*a*), $T = 1356\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 5,5\text{ ГПа}$ (*б*), $T = 1680\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $p = 6\text{ ГПа}$ (*в*); цена деления шкалы — 1 мм.

Дальнейшее увеличение температуры выращивания (см. рис. 3, область 3) приводит к формированию монокристаллов алмаза октаэдрического габитуса (см. рис. 4, *в*). Формирование такого габитусного типа становится возможным только при давлениях выше 5,5 ГПа и температуре более 1600 °С. На таких кристаллах, кроме граней октаэдра, в качестве второстепенных присутствуют слабо развитые грани (100), (110), (113) и (115). Тип монокристаллов, полученных в этой области, был определен как *Ib*, образцы имеют желто-зеленый цвет и большое содержание включений растворителя. Желто-зеленый цвет монокристаллов можно объяснить вхождением в процессе роста большого количества парамагнитного азота, образующегося в этих системах за счет распада комплексов $\text{Ti}(\text{Zr})\text{N}_x$.

Выводы

Добавление гетеров азота титана и циркония в сплавы растворители на основе Fe—Со в количестве 1,81—5,35 и 0,64—6,30 % (ат.) соответственно позволяет существенно изменять количество примесей азота в выращиваемых образцах. При малых количествах Ti и Zr формируются монокристаллы типа *Ib*, содержащие 15—35 ppm азота в зависимости от температуры. Увеличение содержания Ti и Zr в сплавах-растворителях до 3,60 и 2,54 % (ат.) соответственно позволяет получать монокристаллы типа *Pa*, содержащие менее 5 ppm азота. Значения концентраций гетера азота 2,71 (Ti), 1,27 (Zr) в растворителе позволяет выращивать кристаллы промежуточного типа *Ib* + *Pb*.

Скорости выращивания структурносовершенных монокристаллов алмаза типа *Ib* являются достаточно высокими и составляют 5,7 и 6,1 мг/ч для систем Fe—Со + 1,81Ti и Fe—Со + 0,64Zr соответственно. Скорость выращивания структурносовершенных кристаллов типа *Pa* значительно меньше — 2,8 и 2,97 мг/ч для случая использования титана и циркония соответственно.

Выращивание монокристаллов можно производить в широких (1380—1680 °С) пределах температур. В зависимости от температуры выращивания меняется дефектно-примесный состав, габитус и количество включений растворителя. При высокой (> 1600 °С) температуре происходит трансформация

комплексов $Ti(Zr)N_x \rightarrow Ti(Zr)C_x$ с высвобождением азота, в результате чего атомарный азот в достаточно большом количестве входит в растущий кристалл и определяет дефектно-примесный состав выращиваемых кристаллов (Ib типа) — кристаллы имеют желто-зеленый цвет. Изменение габитуса при увеличении температуры происходит в последовательности: кубоктаэдр \rightarrow тетрагонтриоктаэдроктаэдр \rightarrow октаэдр.

Полученные данные позволили на p, T -диаграмме углерода определить границы областей существования различных габитусных типов, изменение структурного совершенства кристаллов и захвата включений.

1. Strong H. M., Wentorf R. H. The growth of large diamond crystals // *J. Naturwissenschaften*. — 1972. — N 1. — P. 1—7.
2. Burns R. C., Hansen J. O., Spits R. A. et al. Growth of high purity large synthetic diamond crystals // *Diamond Relat. Mater.* — 1999. — N 8. — P. 1433—1437.
3. Деклараційний пат. 4579 Україна, МПК 7 B 01 J 3/06. Шихта для виготовлення нагрівача комірки високого тиску / В. В. Лисаковський. — Опубл. 27.11.2004, Бюл. № 6.
4. Пат. 4287168 США, МКІ С 01 В 31/06. Р. Способ изоляции алмазных затравочных кристаллов для выращивания алмазов и устройство для осуществления способа / Р. Х. Венторф, В. Рокко. — Опубл. 02.11.73.
5. Boyd S. R., Kiflawi I., Woods G. S. Infrared absorption by the B nitrogen aggregate in diamond // *Phil. Mag. B*. — 1995. — 72, N 3. — P. 351—361.
6. Boyd S. R., Kiflawi I., Woods G. S. The relationship between infrared absorption and A defect concentration in diamond // *Ibid.* — 1994. — 69, N 6. — P. 1149—1153.
7. Mendelsohn 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.
8. Лисаковський В. В., Ивахненко С. А., Катруша А. Н. Влияние легирования титаном растворителя Fe—Co—C на содержание азота в монокристаллах алмаза, выращенных при высоких давлениях и температурах // *Сверхтв. материалы*. — 2007. — № 6. — С. 38—44.
9. Kanda H., Lawson S. C. Growth temperature dependence of incorporation of impurities in high pressure synthetic diamond // *Ind. Diamond Rev.* — 1995. — 55. — P. 56—61.
10. Kocherzhinsky Ya. A., Kulik O. G., Turkevich V. Z. Phase equilibria in the Fe—Ni—C and Fe—Co—C systems under high temperature and high pressure // *High Temp.-High Pres.* — 1993. — 25. — P. 113—116.
11. Berman R., Simon F. On the graphite-diamond equilibrium // *J. Electrochem. Soc.* — 1955. — 59, N 2. — P. 333—338.

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

Поступила 03.06.08