

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ И ФОРМИРОВАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ

Дутов А.Г., Шипило В.Б., Азарко И.И., Комар В.А., Шипило Н.В.
Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси
220072 г. Минск, ул. П.Бровки, 17

Часть 2

Учитывая опубликованные сведения и их интерпретацию, например, [1, 2, 3, 4], на основании приведенных данных, а они с небольшими вариациями типичны для спонтанного синтеза, можно утверждать, что собственно синтез алмазной фазы происходит в первые моменты времени после установления P , T параметров в камере высокого давления в мартенситных переходах с помощью примесных элементов в графите (рис. 1, 2) в то время, как рост кристаллов происходит в металлическом окружении за счет материала растворяющихся мелких зернистостей. Максимум выхода кристаллов в партии достигается уже на 40 – 50 с синтеза.

Добавка титана в шихту определенной пропорции (~1,72 % в 3 мин. синтезе и 1,8-3,8 % в 1 мин. синтезах) способствует существенному увеличению размеров кристаллов в партии. Это явление характерно для титана (и, по-видимому, для алюминия), рис. 2.

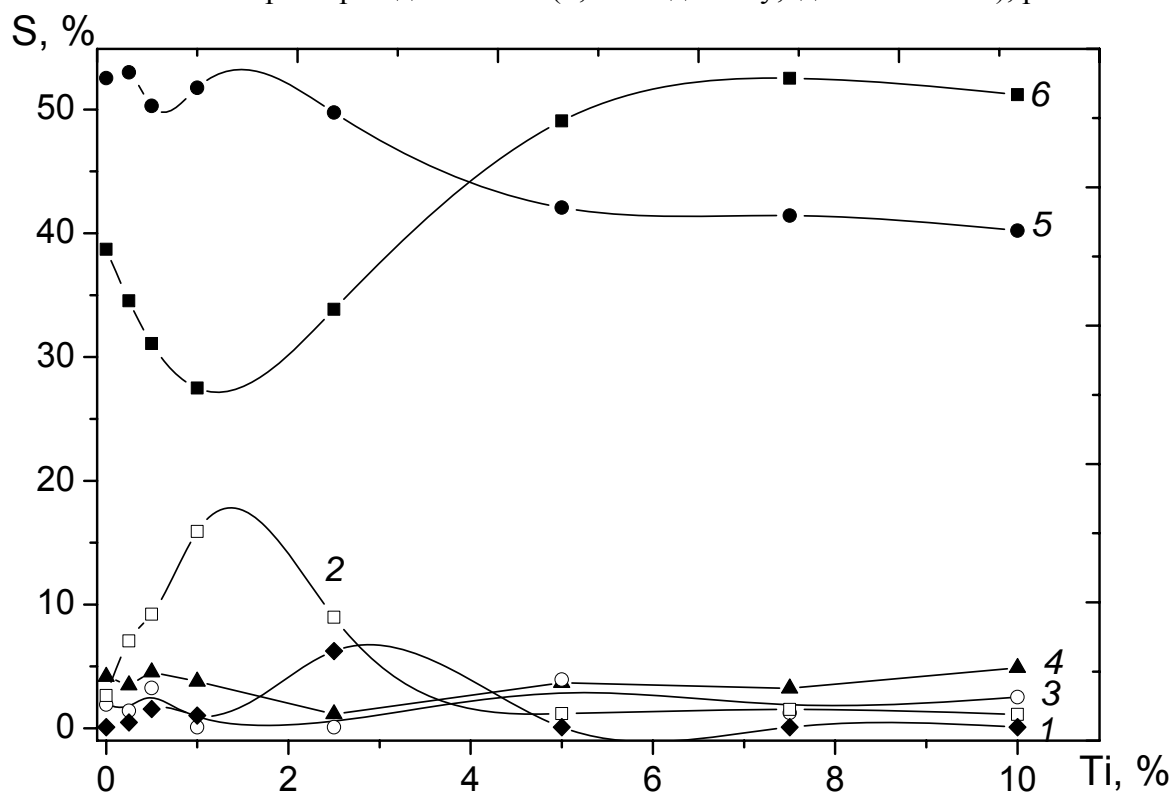


Рис. 1. Зависимость площадей пиков S , пропорциональных выходам соответствующих фракций алмазов в трехминутном синтезе от величины добавки титана в шихту: 1 - 250/200, 2 - 200/160, 3 - 63/50, 4 - <40, 5 - 125/100, 6 - 80/63.

Поскольку относительное содержание зернистости 80/63 при этом уменьшается, можно полагать, что указанные выше добавки титана соответствуют связыванию наибольшего количества атомов азота (из – за образования нитрида титана), в результате в

графите возрастает доля слоев с турбостратной упаковкой. Это происходит вследствие того, что присутствующие ранее в графите атомы азота в положении замещения связывали между собой дефектные гексагоны, которые продолжали таким образом правильную, гексагональную укладку. Иначе говоря, размер графитового нанокластера, подвергающегося переходу в алмазную фазу, несколько увеличивался. И это стабилизировало состояние алмазного нанокластера.

Данные таблицы 2 в части 1 подтверждают это соображение. Т.о. превышение относительного выхода зернистости 80/63 над 125/100 за счет увеличения титана в шихте свыше 4 – 5 % означает, что в этом случае в шихте появляется избыток атомов титана, несвязанных азотом, которые в качестве примесных (вместо азота) стимулируют выход алмазной фазы, рис. 1. При дальнейшем увеличении добавки титана, начиная с 7,5 % Р, Т параметры в камере высокого давления начинают заметно изменяться из-за образования новых эвтектик в расплаве ($TiMn_2$, $T_{пл} = 1573K$ и $TiNi_3$, $T_{пл} = 1560 K$; Ti_2Ni и др.) [5]

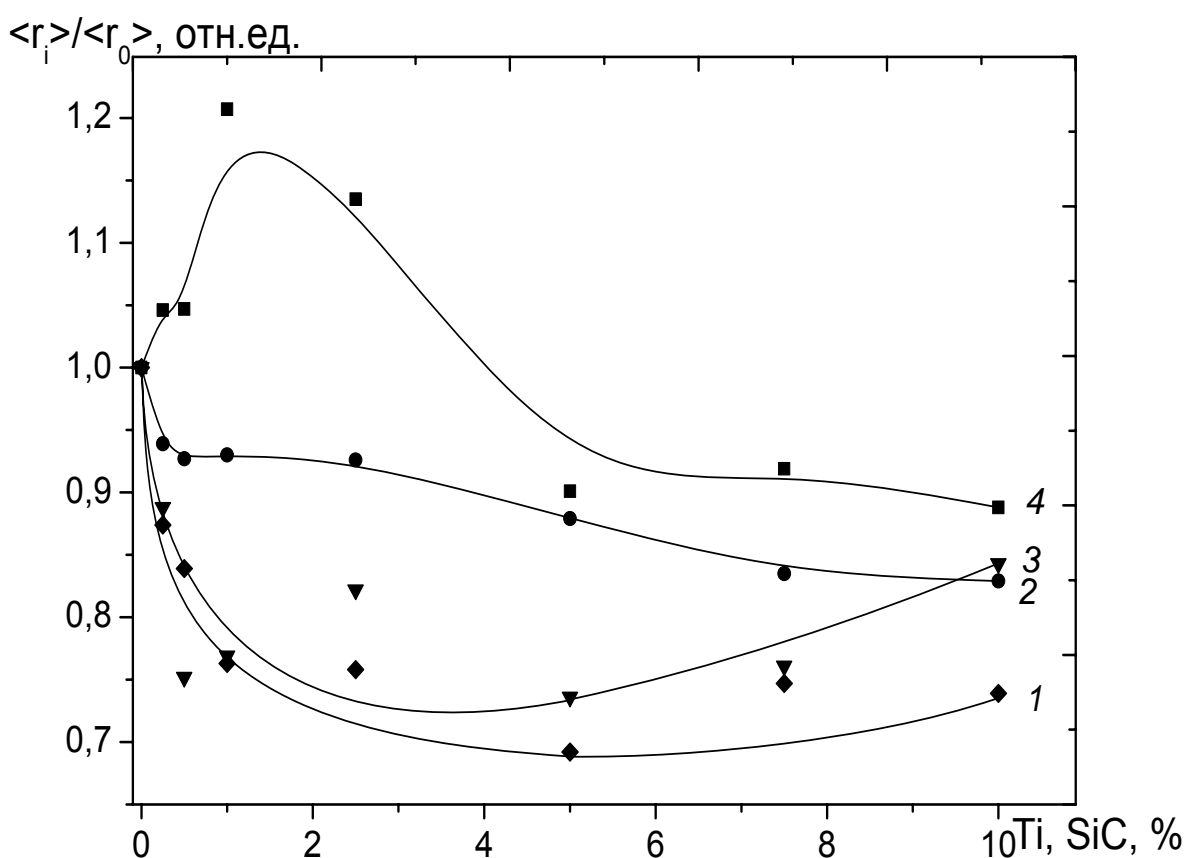


Рис. 2. Зависимость среднего размера кристалла $\langle r \rangle \sum a_i r_i$ в синтезе с изменяющимися добавками титана и карбида кремния по отношению к среднему размеру в синтезе без добавок: 1 – 180 с, SiC, 2 – 60 с, Ti, 3 – 60 с, SiC, 4 – 180 с, Ti

Данные рис. 2 показывают, что увеличение добавки карбида кремния в шихту приводит к уменьшению среднего размера кристалла за счет увеличения относительного выхода зернистости 80/63 и падению их выхода вследствие усиливающейся реакции замещения атома углерода кремнием в графитовом гексагоне и соответствующим увеличением концентрации примеси кремния (и меди, содержащейся в SiC) в кристаллах [1]. Содержание и распределение примесей в кристаллах синтезированных в течение 60 с,

особенно примесей замещения – дефектов P1, Ni⁻ таблица 2 и [6], свидетельствуют во – первых о преимущественном вхождении их в решетку кристаллов малых зернистостей, а значит подтверждает первоочередность образования таких кристаллов и во – вторых очистку от этих примесей кристаллов более крупных зернистостей. Иначе говоря, уже в диапазоне времен синтеза до 60с в ячейке высокого давления самоорганизуются периоды роста и растворения кристаллов. Об этом говорилось и в [2, 3], где приведена кривая скорости роста кристаллов в интервале 20 – 300с.

В – третьих, позволяет высказать некоторые соображения о механизме вхождения их в кристаллическую решетку и в общих чертах определить механизм кристаллизации. Так, чрезвычайно резкое возрастание содержания дефектов P1 и независимо определяемых дефектов Ni⁻ в кристаллах зернистостей 63/50 – 100/80 при легировании шихты титаном в концентрации всего лишь 0,25%, по нашему мнению, может быть следствием влияния атомов титана на деформацию графитовых гексагонов и увеличенный в связи с этим захват ими примесей. В литературе описан подходящий механизм, показывающий, что деформирующая примесь может и не захватываться гексагоном графита. Это – интеркаляция атомов металла графитоподобными нанокластерами [7]. При этом металлический атом (расчет выполнялся для меди) находится на оптимальном расстоянии 1Å от плоскости гексагона, энергия связи его не превышала 0,4-0,7 эВ в зависимости от размера графитового нанокластера. На атомах углерода такого нанокластера появляются дополнительные заряды, достигающие значения $\pm 0,2e$. Гексагон деформируется из-за поляризации, а симметрия нанокластера понижается. Аналогичный процесс может быть инициирован ионами титана, имеющих к тому же, больший заряд. Вследствие чего можно ожидать значительно большей деформации более крупных графитовых нанокластеров. Очевидно, поэтому усиливается захват решеточных примесей – атом азота и никеля, а также захват более крупных атомов титана существенно понижающих симметрию нанокластера, таблица 2 в части 1.

Необходимо отметить, что при времени синтеза 60 с реакция взаимного связывания титана и азота, особенно при малых уровнях легирования, незначительна и начинает сказываться при $C_{Ti} > 1$ %. В более длительном синтезе увеличивается вероятность встречи двух примесных атомов и концентрация дефектов P1 в кристаллах по отношению к нелегированной шихте уменьшается уже при уровне легирования 0,5%. Падение выхода алмазной фазы при таком уровне легирования шихты титаном, а также карбидом кремния [1], когда происходит существенное встраивание атомов титана (и кремния) в графитовый гексагон, вероятнее всего, свидетельствует об уменьшении вероятности мартенситного превращения соответствующих нанокластеров графита в алмаз из-за нарушений связности их решеток. А более низкая симметрия образующихся примесных алмазных нанокластеров, в свою очередь, ограничивает размер растущих кристаллов и их свойства: прочность таких кристаллов явно меньше, (до уровня легирования 1%).

Учитывая, что первыми возникают «примесные» нанокластеры алмазной фазы становится понятным незначительный рост среднего размера кристалла в коротких синтезах.

В более длительных синтезах титан и азот взаимно связаны в соединение TiN, которое стабильно в использованных условиях, нанокластеры алмазной фазы деформированы только действием давления, а не совместным воздействием примеси и давления, в них содержится гораздо (на порядок) меньше чужеродных атомов (интеркаляция смещает размер кристаллов к зернистостям, меньшим 50/40). Поэтому рост кристаллов из них более продолжителен, т.е. кристаллы в общем более крупные. В этом случае в течение длительного времени синтеза в более многочисленных периодах роста – растворения происходит эффективная очистка

нанокластеров от примесей. В результате кристаллы (в основной своей массе) растут более крупными, содержащие меньшее количество дефектов.

Совместное действие увеличенного числа циклов растворение – рост при длительных временах синтеза и меньшее первоначальное вхождение примесей уменьшают концентрацию дефектов P1 в кристаллах, таблица 2 в части 1 (при времени синтеза 180 с – до уровня легирования 7,5 %, когда начинают изменяться P, T параметры в ячейке высокого давления).

Из-за большей концентрации алмазных кластеров в расплаве скорость роста кристаллов возрастает, увеличиваются продолжительность циклов рост – растворение и промежутки времени между ними, поскольку они зависят от соотношений локальных температур кристалла, графита и металлического расплава, который всегда более холодный, чем поверхность кристалла. Качество кристаллов (прочность) ухудшаются (добавки титана после достижения максимального размера кристаллов, рис. 2).

Выводы. Приведенные данные свидетельствуют об определяющей роли примесей в спонтанном синтезе алмазов; подтверждают мартенситный переход деформированных графитовых нанокластеров, состоящих из нескольких гексагонов и захвативших решеточную примесь, в дефектный алмазный нанокластер низкой симметрии, из которых крупный, совершенный кристалл не может быть сложен.

Роль металла сводится к поддержанию необходимой разности температур между графитом и алмазом, понижению локальной температуры возникшего алмазного нанокластера до значений, стабилизирующих его состояние. Как только размер кристалла превысит критический (в шихте данного состава и заданных P, T параметров) толщина прослойки металла на поверхности кристалла уменьшится и температура кристалла возрастет. Начнется цикл растворения, вернее разложения кристалла на нанокластеры. Атомизации кристалла не происходит, поскольку в этом случае содержание узловых примесей (дефектов P1) после цикла растворения оказалась бы высокой (сравнить с суммарным содержанием дефектов P1(C), A, B1, B2, №3, H3 и др. в естественных кристаллах, а также P1 и A в синтетических кристаллах, выращенных на затравку -200ppm, [8]).

Литература

1. В.Б. Шипило, А.Г. Дутов, Н.В. Шипило и др. Неорганические материалы. **40**, 11, 1317 (2004).
2. Отчет ИФТТП НАНБ, по договору с БРФФИ №Ф0-026 от 1.04.01. (2003).
3. В.Б. Шипило, А.Г. Дутов, В.А. Комар и др. Неорганические материалы. **41**, 3, 1 (2005).
4. А.Г. Дутов, И.И. Азарко, Е.И. Козлова и др. Кристаллография, в печати (2005).
5. М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов. М.: Изд-во литературы по черным и цветным металлам. I, II. (1962).
6. В.А. Лаптев, А.И. Новожилов, М.И. Самойлович и др. Синтетические алмазы. Киев, Наукова дум ка. 10, 1 (1978).
7. В.И. Иванов-Омский, Э.А. Сморгонская. ФТТ. **41**, 5, 868 (1999).
8. Ю.Н. Пальянов. Рост кристаллов алмаза. Автореферат диссертации д.г.-м.н., ИМПСО АН СССР. Новосибирск. (1997).

Работа проводилась в рамках проекта фундаментальных исследований Ф05-003.