

УДК 548.736.15

А. П. Чепугов<sup>1</sup>, И. А. Емельянов<sup>2</sup>;  
В. В. Лысаковский<sup>1</sup>, О. Г. Лысенко<sup>1</sup>, кандидаты технических наук

<sup>1</sup> Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

<sup>2</sup> Государственный геммологический центр Украины, г. Киев

## ОСОБЕННОСТИ ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЫ КРУПНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДИЕНТА

Рассмотрена внутренняя структура кристаллов алмаза типа IIb, выращенных в системах на основе Fe-Al, легированных бором. Получены топограммы ИК-поглощения пластин и установлена зависимость их зонально-секториальной структуры от ориентации сечения относительно исходного кристалла и условий его выращивания.

**Ключевые слова:** алмазы типа IIb, фотолюминесценция, ИК-спектроскопия.

### Введение

Монокристаллы алмаза, выращиваемые в промышленных условиях, все шире применяют в различных областях науки и техники. Выращивание на затравке методом температурного градиента [1] позволяет получать достаточно крупные образцы кристаллов 5 ст и более. Однако применимость таких кристаллов ограничивается анизотропией свойств, обусловленной сложной зонально-секториальной структурой таких кристаллов. В случае выращивания монокристаллов алмаза, обладающих полупроводниковыми свойствами, необходимо вводить в структуру кристалла электрически-активные добавки, поскольку чистые беспримесные алмазы типа IIa представляют собой диэлектрики, и теоретически удельное сопротивление кристаллов такого типа может достигать  $10^{20}$  Ом·см [2]. Однако содержание примесей в различных секторах роста также носит неоднородный характер. Такая особенность вхождения примесей, прежде всего бора, приводит к различной степени легирования и соответственно проводимости различных областей в объеме кристалла [3], что существенно ограничивает применимость алмаза в электронике. Таким образом, важным является изучение реальной структуры монокристаллов алмаза в целях получения образцов с наиболее однородными характеристиками.

### Методика экспериментов

Для проведения исследований структуры алмазов было получено несколько партий

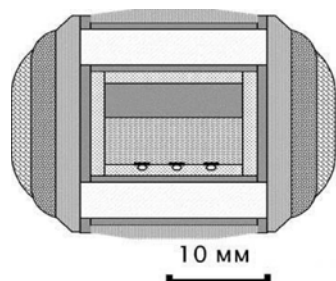


Рис. 1. Схематическое изображение ячейки высокого давления (а) и общий вид деталей сборки (б)

монокристаллов алмаза методом температурного градиента. Для выращивания монокристаллов алмаза типа IIb в области термодинамической стабильности алмаза использовали аппарат высокого давления (АВД) типа «тороид» (схематически ячейка и детали сборки, использовавшейся для выращивания в АВД ТС-40, изображены на рис. 1).

Была использована затравочная система, состоящая из 3 затравочных кристаллов размером ~0,5 мм, которые изолировали от сплава растворителя слоем платины для предупреждения

растворения до насыщения сплава-растворителя. В целях получения монокристаллов алмаза IIb в качестве источника углерода использовали графит ГСМ-1, в который вводили различное количество легирующей добавки бора. Выращивание проводили при давлении 6 ГПа и температурах 1350–1450 °С. Температуру в реакционной зоне задавали переменным электрическим током, который пропускали через систему резистивного нагрева ячейки.

Для изучения внутренней структуры из выращенных монокристаллов алмаза изготовили пластины, причем использовались кристаллы с различным развитием ростовых форм и различных уровней легирования. Плоскопараллельные пластины получили путем сошлифовывания из определенных участков исходного кристалла, причем плоскопараллельные стороны первых ориентированы параллельно одной из исходных граней  $\{111\}$  или  $\{100\}$ .

Для исследования спектров поглощения в ИК-диапазоне в различных областях образцов алмаза типа IIb использовали ИК-спектрометр Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR Spectrometer. Топограммы фотолюминесценции образцов получили с помощью аппарата De Beers Diamond View.

### Результаты исследований и их обсуждение

В зависимости от концентрации добавки, внесенной в источник углерода, получили кристаллы различного уровня легирования. Визуально это наблюдалось в изменении окраски

кристаллов от бесцветных (менее 0,05 % масс. добавки) до темно синих и непрозрачных черных (0,5 % масс. и более). Габитусные формы полученных кристаллов варьировали от кубооктаэдрической (с относительным площадным развитием форм  $\{111\}$  и  $\{100\}$  50/50) до сильно выраженной октаэдрической (относительное площадное развитие формы  $\{111\}$  составляло 90% и более), что обусловлено прежде всего  $p, T$ -параметрами роста.

Поскольку появление и рост различных форм в кристалле зависят от условий выращивания, их относительное площадное развитие может изменяться от кристалла к кристаллу, т. е. существует морфологический ряд: куб – кубооктаэдр – октаэдр [4]. Результаты анализа  $p, T$ -параметров соответствующих областям формирования различных форм кристаллов алмаза показали, что, изменяя условия роста, можно получить алмазы с преобладающим развитием граней куба или октаэдра.

В результате изучения фотолюминесцентного свечения

алмазов типа IIb различного габитуса (рис. 2) выявили, что для подобных кристаллов характерно наличие двух разнородных областей с резко очерченной границей между ними. Граням формы  $\{111\}$  соответствуют области зеленого свечения,  $\{100\}$  – светло голубого. На

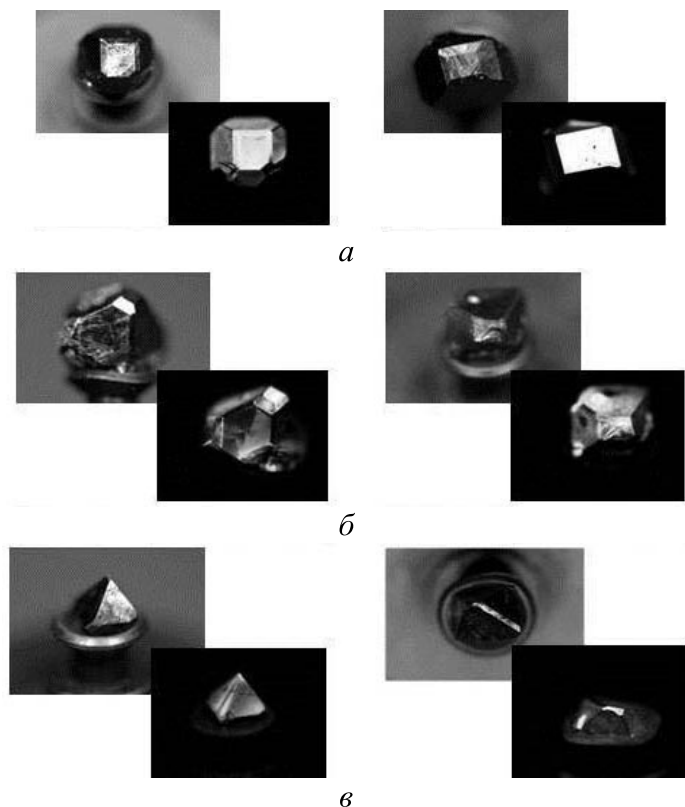


Рис. 2. Картина фотолюминесценции монокристаллов алмаза типа IIb, различного габитуса: а – с равноразвитыми гранями форм  $\{111\}$  и  $\{100\}$ ; б – с хорошо развитыми гранями формы  $\{111\}$  и слабо развитыми формы  $\{100\}$ ; в – октаэдрического габитуса

поверхностях многих граней  $\{111\}$  кристаллов наблюдались симметричные треугольники, ориентированные параллельно граням, которые соответствуют, по-видимому, слоям роста [5].

Кристаллы, показанные на рис. 2, а, получили при относительно невысокой температуре. Они обладают кубооктаэдрическим габитусом, благодаря чему на фотолюминесцентной картине области свечения равновелики. Для кристаллов на рис. 2, б области голубого свечения незначительны и отсутствуют на кристаллах на рис. 2, в. Такой характер свечения обусловлен увеличением доли граней формы  $\{111\}$  в связи с тем, что эти кристаллы получили при более высокой температуре. Как видим, повышение температуры выращивания до области, соответствующей на  $p$ - $T$  диаграмме углерода линии равновесия графит  $\leftrightarrow$  алмаз, позволило выращивать полупроводниковые кристаллы алмаза, в формировании габитуса которых октаэдрические грани принимают доминирующее значение.

В силу ограничений данного метода с его помощью можно исследовать только поверхностное строение кристаллов, однако при этом оставался открытым вопрос о внутренней структуре кристаллов. Для исследования внутренней структуры из полученных кристаллов путем сошлифовывания изготовили полупроводниковые пластины, причем плоскопараллельные стороны ориентировали параллельно одной из граней  $\{111\}$  или  $\{100\}$ . Эти образцы представляли собой непрозрачные пластины равномерно черного цвета без визуально видимой зонально-секториальной структуры.

Несмотря на визуально однородное строение, рассмотрение картины фотолюминесценции пластин различного сечения также показало наличие нескольких областей свечения: светло-голубой, соответствующей пирамидам роста  $\{100\}$ , и зеленой –  $\{111\}$ .

Картина фотолюминесценции пластин изменялась в зависимости от уровня развития форм роста и ориентации пластины относительно кристаллографических осей исходного кристалла.

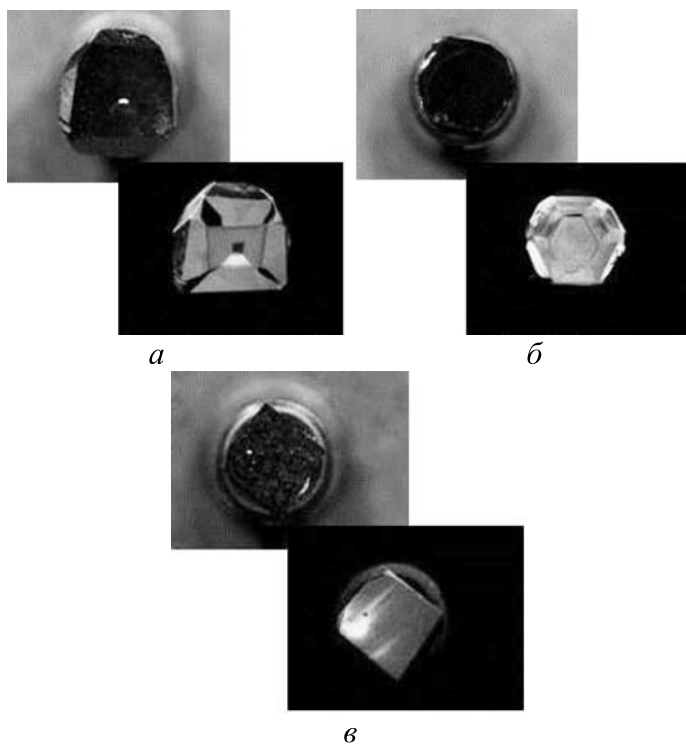


Рис. 3. Пластины из монокристаллов алмаза типа Пв различного сечения: а – плоскопараллельные стороны параллельны грани  $\{100\}$  исходного кристалла; б, в – плоскопараллельные стороны параллельны грани  $\{111\}$

рис. 3, в), демонстрировали значительное развитие областей голубого свечения, занимающих большую площадь образца, и области зеленого свечения, размещенные в центре и на периферии.

Наибольшую относительную площадь зеленого свечения наблюдали у образцов, полученных из кристаллов октаэдрического габитуса. При наличии у исходного образца других форм роста на картине фотолюминесценции присутствовали также голубые области свечения. Взаимное размещение различных зон определялось ориентацией пластины относительно исходного кристалла. Когда плоскопараллельные поверхности параллельны грани  $\{111\}$ , области голубого свечения занимали периферийные зоны, окаймляющие центральную зону, а когда параллельные  $\{100\}$  – центральную зону. Пластины, полученные из кристаллов с хорошо развитыми формами  $\{111\}$  (октаэдрического габитуса

Результаты проведенного ранее изучения электрофизических свойств многосекториальных образцов [6] показали, что удельное сопротивление в областях, принадлежащих различным пирамидам роста, отличается на порядок, т.к. процессы переноса носителей заряда различаются в разных пирамидах; измерение температурной зависимости электропроводности также подтвердило различие в их структуре. Такая неоднородность связана, по-видимому, с различным содержанием примеси бора, а также компенсирующей примеси азота в разноименных пирамидах.

Рассмотрение топограмм ИК-поглощения образцов позволило выявить и оценить распределение присутствующих примесей. Для построения топограмм выбрали волновые числа

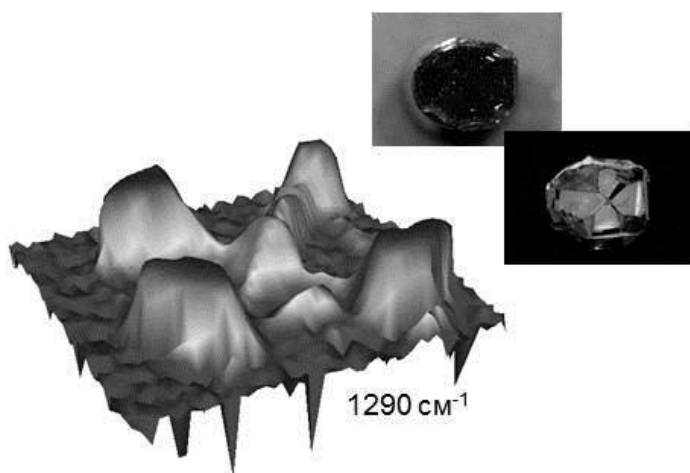


Рис. 4. Топограмма ИК-поглощения образца со сложным многосекториальным строением. Сверху показаны оптическое изображение и картина фотолуминесценции

1130 и 1290  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие линиям поглощения азота и бора. Для топограмм пластины, с поверхностями параллельными грани  $\{100\}$  кристалла, характерно ярко выраженное различие поглощения в областях, соответствующих пирамидам роста октаэдра и куба для выбранных волновых чисел (топограмма для волнового числа 1290  $\text{см}^{-1}$  показана на рис. 4).

Такой вид топограммы предполагает неравномерное распределение концентраций бора и азота в образце, обусловленное прохождением пластины через несколько разнородных зон исходного кристалла. Спектры, снятые из точек,

принадлежащих разноименным пирамидам этого образца (рис. 5), показывают разную интенсивность характерных пиков (верхний и нижний спектры соответствуют областям пирамид роста куба, средний спектр – областям пирамиды октаэдра).

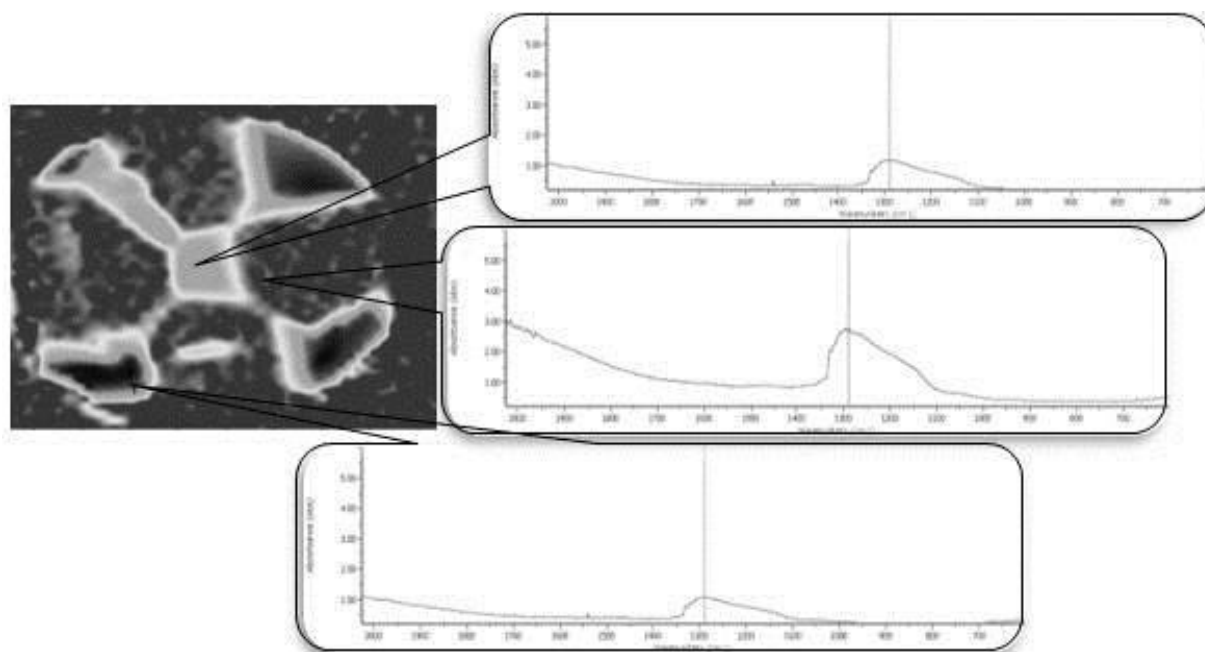


Рис. 5. Спектры ИК-поглощения образца со сложным многосекториальным строением, снятые из различных точек

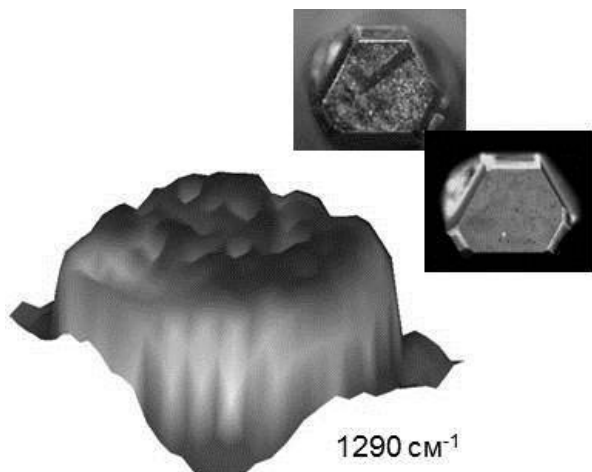


Рис. 6. Спектры ИК-поглощения пластины, в объеме которого присутствует одна пирамида роста {111}.

ИК-топограммы пластины, параллельной грани {111} исходного кристалла (рис. 6), более однородны, по сравнению с предыдущим образцом, для всех выбранных волновых чисел, что указывает на большую равномерность содержания примесей в этом образце. Рассмотрение ИК-спектров из отдельных областей (рис. 7) также указывает на большую однородность образца. Такой характер распределения обусловлен прежде всего тем, что большую часть объема образца занимает

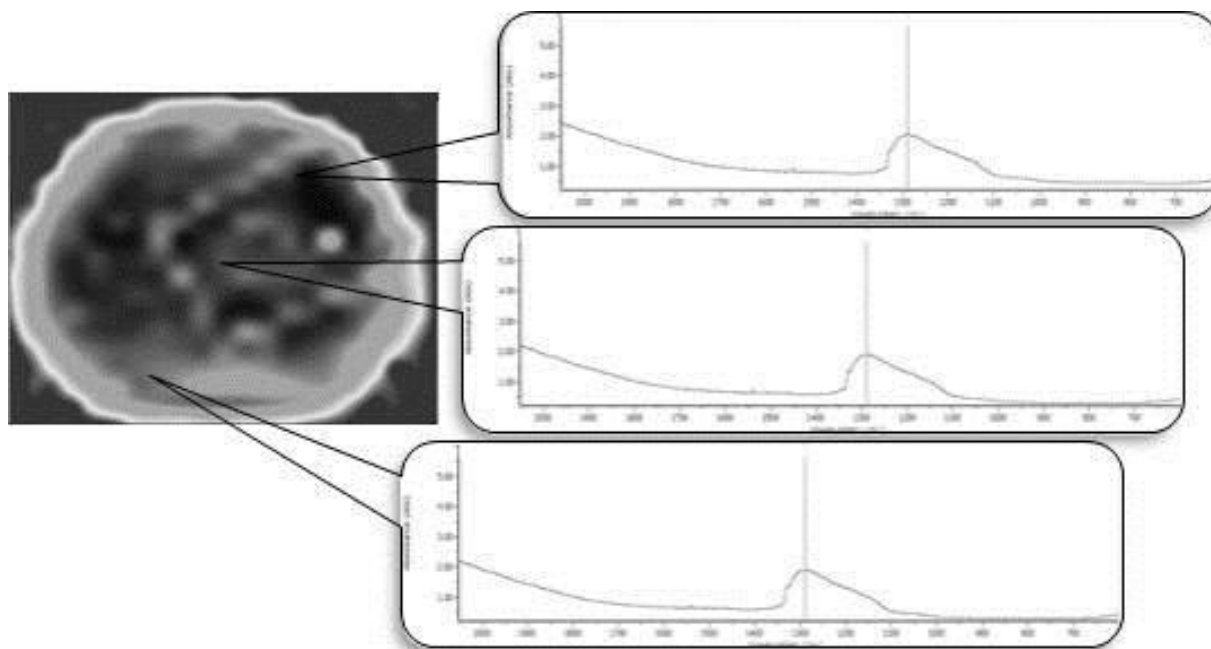


Рис. 7. Спектры ИК-поглощения пластины, в формировании габитуса которого основная роль принадлежит {111}, снятые из различных точек

### Вывод

Результаты проведенных исследований показывают, что выращивание методом температурного градиента позволяет получать крупные монокристаллы алмаза типа Пв, объем которых практически полностью состоит из пирамид роста одной из форм. Изготовление образцов из отдельных частей при их определенной ориентации относительно исходного кристалла позволяет исключить второстепенные формы.

*Розглянуто внутрішню структуру кристалів алмазу типу Пв, вирощених в системах на основі Fe–Al, легованих бором. Отримано топограмми ІЧ-поглинання пластин і встановлена залежність зонально-секторіальної будови від орієнтації їх перерізу відносно вихідного кристала та умов його вирощування.*

**Ключові слова:** алмази типу Пв, фотолюмінесценція, ІЧ-спектроскопія

*We have considered real structure of diamond crystals type IIb, grown in systems based on Fe–Al, doped with boron. Infrared absorption topograph of diamond plates has been obtained and dependence of the structure relative to orientation of the origin crystal and conditions of its grown process has been detected.*

**Key words:** IIb type diamond, photoluminescence, infrared spectroscopy.

### Литература

1. Strong H. M., Wentorf R. H. The growth of large diamond crystals // J. Naturwissenschaften. – 1972. – **59**. – № 1. – P. 1–7.
2. Буберман Г.С. Зонная структура алмазов // Успехи физических наук. – 1971. – **103**. – № 4. – С. 675–704.
3. Внутреннее строение и электропроводность легированных бором кристаллов синтетического алмаза / А. С. Вишневецкий, А. И. Прихна, Т. Д. Оситинская и др. // Синтетические алмазы. – 1974. – № 2. – С. 5–7.
4. Физические свойства алмаза. Справочник / под ред. Н. В. Новикова // К.: Наукова думка, 1987. – 188 с.
5. Топография граней монокристаллов алмаза, выращенных на затравке / С. А. Ивахненко, О. А. Заневский, И. С. Белоусов и др. // Сверхтвердые материалы. – 2000. – № 3. – С. 23–29.
6. Особенности электрофизических свойств полупроводниковых алмазов, выращенных методом температурного градиента / А. П. Чепугов, А. Н. Катруша, Л. А. Романко и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – № 14. – С. 254–261.

*Поступила 15.06.12*

УДК 669 018.25

**М. Г. Лошак**, д-р техн. наук, **Л. И. Александрова**, канд. техн. наук, **Т. А. Косенчук**

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

### СТАТИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

*Приведены результаты исследования распределения вероятности разрушения кристаллов для различных партий алмазных порошков и порошков из кубического нитрида бора (КНБ), различающихся прочностью при сжатии. Установлено, что алмазный порошок, по прочности соответствующий маркам до АС100, а также порошки из КНБ подчиняются закону нормального распределения логарифмов прочности, тогда как прочность высокопрочных алмазных порошков (марки АС160 и выше) соответствуют закону распределения Вейбулла.*

**Ключевые слова:** закон распределения Вейбулла, закон нормального распределения, алмаз, прочность зерен, порошки.

### Введение

Практика определения предела прочности при сжатии кристаллов алмаза показывает [1], что существует большой разброс значений прочности, что обусловлено отклонениями размеров зерен, форм кристаллов, характером и количеством включений.