

PACS numbers: 07.35.+k, 61.46.Nk, 81.05.Uw, 81.07.Wx, 81.10.Fq, 81.20.Ev

Влияние размера частиц графита (включая нанодиапазон) на p , T -условия синтеза алмаза

А. А. Шульженко, А. Н. Соколов

*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины,
ул. Автозаводская, 2,
04074 Киев, Украина*

Проведены эксперименты по использованию различных марок графита, прошедших дополнительную предварительную обработку, для выращивания алмазов в системах с нетрадиционными растворителями углерода. Установлено, что применение терморасширенного графита (ТРГ) с наноструктурной составляющей и удельной поверхностью $160\text{--}200\text{ м}^2/\text{г}$ интенсифицирует процесс взаимодействия магния с углеродом, восстановление меди и растворение углерода в изученных системах. Оно также способствует получению алмазов с металлическим характером проводимости при более низких баротермических параметрах, чем в случае использования графита марки С-3.

Виконано експерименти з використання різних марок графіту, що пройшли додаткове попереднє оброблення, для вирощування діамантів у системах з нетрадиційними розчинниками вуглецю. Встановлено, що застосування терморозширеного графіту (ТРГ) з наноструктурною складовою і питомою поверхнею $160\text{--}200\text{ м}^2/\text{г}$ інтенсифікує процес взаємодії магнію з вуглецем, відновлення міді та розчинення вуглецю у вивчених системах. Воно також сприяє одержанню діамантів з металевим характером провідності при більш низьких баротермічних параметрах, ніж у випадку використання графіту марки С-3.

Experiments on fabrication of diamonds are carried out made with use of nonconventional carbon solvents and various grades of graphite. The graphite is preliminarily treated by different methods. As revealed, the usage of the thermoexpanded graphite with specific surface of $160\text{--}200\text{ м}^2/\text{г}$ intensifies process of interaction of magnesium and carbon, copper reduction, and carbon dissolving in the systems under investigation. It also promotes fabrication of diamonds with metal character of conductivity at lower p - T -parameters in comparison with the case of C-3 grade graphite usage.

Ключевые слова: графит, наноструктурная составляющая, алмаз, нетра-

диционный растворитель углерода, синтез, высокое давление.

(Получено 22 ноября 2007 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Алмаз — уникальный материал, обладающий высокой теплопроводностью и механической прочностью, устойчивостью к воздействию агрессивных сред, что определяет перспективы для применения его во многих приложениях, в том числе, и в электронике. Как изолятор, алмаз характеризуется чрезвычайно высокой сопротивляемостью электрическому пробую, и потому на его основе можно изготавливать более миниатюрные электронные устройства, чем по кремниевой технологии. Однако чистый алмаз обладает крайне низкой электропроводностью, и это сильно ограничивает область его применения в электронике. Как известно, преодолевается это ограничение путем легирования кристаллов алмаза. Метод создания дырочной проводимости в алмазе хорошо известен и состоит во введении в него, например, примеси бора [1]. Имея отрицательную энергию деформации решетки, бор легко встраивается в кристаллическую решётку алмаза, при этом практический диапазон концентраций бора в решетке ограничен только фактором разрушения кристаллической структуры алмаза при образовании в нём слишком большого количества дефектов.

Легированный бором алмаз является полупроводником р-типа с высокой подвижностью зарядов, что дает возможность изготавливать на его основе алмаза СВЧ-устройства. Современные чипы неизбежно и сильно греются, в частности, кремниевая микроэлектроника теряет работоспособность при нагреве выше 150 градусов, и ее приходится бережно охлаждать. Алмазный чип, напротив, должен работать даже при 500 градусах.

При повышении концентрации легирующей примеси у алмаза проявляется ряд интересных свойств, которые представляют как научный, так и практический интерес. В частности, в работе [2] было установлено, что увеличение уровня легирования бором выше $N_B \approx 7 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$ приводит к металлическому характеру электропроводности в исследованном интервале температур 90–290 К. Этот экспериментально установленный факт находится в хорошем согласии с эмпирической формулой, полученной Моттом для перехода диэлектрик–проводник [3]:

$$a_B p_M^{1/3} = 0,26 \pm 0,01,$$

где $a_B \approx 3,1 \cdot 10^{-10}$ — радиус примесного бора. Подставляя это значение в формулу, получаем для пороговой концентрации значение

$$\rho_M \approx 6 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}.$$

Кристаллы алмаза с металлическим характером электропроводности могут найти широкое применение в микро- и наноэлектронике, в частности, как рабочие элементы в сканирующих зондовых микроскопах при измерении электрических и механических характеристик твердых и сверхтвердых проводящих и полупроводниковых материалов [4].

Следует, однако, отметить, что получение объемно-легированных кристаллов алмаза необходимых размеров и формы, пригодных для использования в электронике, является технологически сложной задачей.

Одним из путей решения данной проблемы является разработка способа получения алмазных поликристаллов с высокой электропроводностью. В основе этого способа лежат полученные в ИСМ НАН Украины впервые в мировой практике экспериментальные данные по применению нетрадиционных растворителей углерода для синтеза алмазов различного функционального назначения. Необходимость использования нетрадиционных растворителей вызвана тем, что обычно применяемые для синтеза растворители углерода из группы железа не позволяют выращивать кристаллы алмаза с нужным уровнем легирования.

В частности, результатом изучения фазовых равновесий в системах Mg–C, Mg–Zn–C явилась разработка способа синтеза алмазов, где в качестве растворителя применяли магний и сплавы магния с цинком. При этом были получены алмазы, обладающие полупроводниковыми свойствами и имеющие кубический габитус, что делает их пригодными для изготовления быстродействующих датчиков температуры. Механизм формирования электрофизических свойств растущих кристаллов заключается в следующем. Известно, что при применении традиционных растворителей основной примесью, замещающей в узлах атомы углерода, является азот. В разработанном способе синтеза [5] магний является не только растворителем, но и геттером азота. Следовательно, в процессе синтеза часть присутствующего в реакционном объеме азота связывается магнием и появляется возможность замещения части атомов углерода в решетке алмаза атомами бора, который вводится специально или присутствует как примесь в исходной шихте. Благодаря этому обеспечиваются полупроводниковые свойства синтезированных кристаллов, а увеличение уровня легирования алмазов атомами бора выше $N_A = 7 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$ приводит к металлическому характеру электропроводности в широком интервале температур. При этом следует отметить, даже при таком высоком уровне легирования сохраняется совершенная кристаллическая структура алмаза.

На основании большого объема экспериментальных исследований [6] установлено, что исходным сырьем для получения алмазных поликристаллов с оптимальным сочетанием физико-механических и

электрофизических свойств необходимо использовать порошки с размерами зерен не менее 30–60 мкм. Такой же вывод на основании теоретических расчетов делается в работе [7].

2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящее время графиты являются единственным сырьем для получения синтетических алмазов в промышленных условиях. Поэтому выбор марки графита является одним из важнейших этапов при разработке способа синтеза алмазов с высокой электропроводностью.

Наиболее подходящим графитом для синтеза алмаза с металлическим характером проводимости является спектрально-чистый графит марки С-3. Это самый чистый графит, который практически не содержит нежелательных примесей. Эта марка графита содержит 0,0001–0,00007 массовой доли бора. Расчет показывает, что если весь бор захватывается растущим кристаллом, то 0,00007 масс. доли бора может обеспечить концентрацию акцепторов 10^{25} м^{-3} . Для повышения выхода микропорошков алмаза необходимо, чтобы исходный графит состоял из мелких частиц. Это увеличивает его общую удельную поверхность и обеспечивает зарождение большего числа центров кристаллизации. Для достижения этой цели измельчение графита С-3 осуществлялось в алмазной ступке с помощью алмазного пестика. Результаты определения размера зерен измельченного спектрально-чистого графита марки С-3 представлены на рис. 1, а.

На рисунке 2, а, б представлен внешний вид частиц графита после измельчения в алмазной ступке.

Как видим, операция тонкого измельчения графита очень трудоемкая, требует дополнительного оборудования, при этом получение

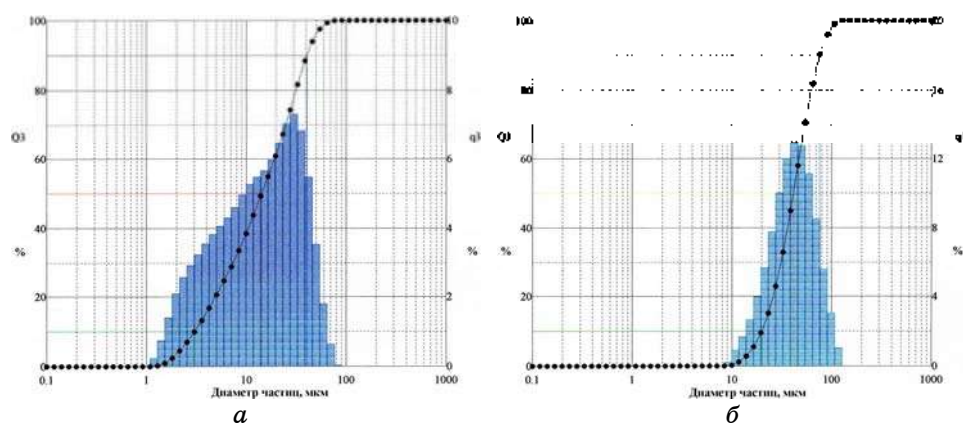


Рис. 1. Фракционный состав порошка графита марки С-3 (а) и терморасширенного графита (б).

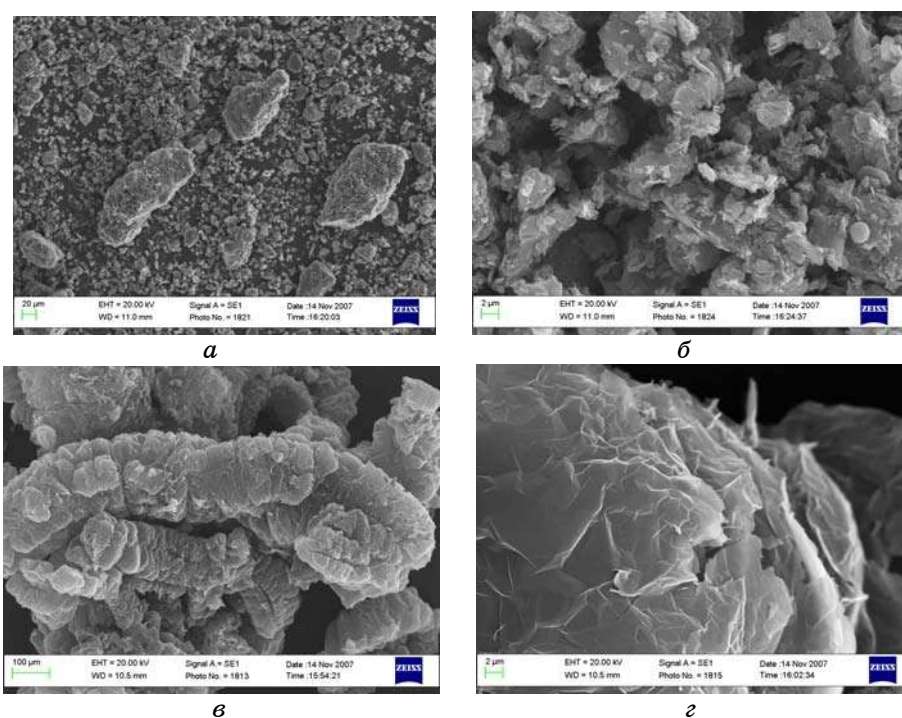


Рис. 2. Внешний вид частиц графита С-3 после измельчения в алмазной ступке: *а* — $\times 500$, *б* — $\times 6000$ и терморасширенного графита после отжига *в* — $\times 250$, *г* — $\times 6000$.

частиц графита, близких к нанометровому диапазону, является технологически сложной задачей. Поэтому в настоящей работе была исследована также возможность получения мелких частиц графита заданного качества из природного графита марки ГСМ после направленной химико-термической обработки (вспучивание Броди). При химико-термической обработке графита атомы кислорода проникают между базисными плоскостями и химически связываются атомами углерода. При этом происходит изменение микро- и макроструктуры углеродного материала, ослабление межатомных связей. Получается мелкодисперсный графит с удельной поверхностью более $160\text{--}200\text{ м}^2/\text{г}$, так называемый, терморасширенный графит (ТРГ). Однако в графите содержатся ионы окислительного агента SO_3 , OH , NO_3 и др., которые, как было установлено, препятствуют синтезу алмазов. Для их удаления окисленный графит подвергался термической обработке при высокой температуре в инертной среде. Фракционный состав ТРГ приведен на рис. 1, *б*, а внешний вид частиц на рис. 2, *в*, *г*.

Как видно на рис. 2, *г*, чешуйки ТРГ имеют очень малую толщину

ну, соответствующую наноразмерному диапазону.

В качестве инициаторов превращения графита в алмаз нами были выбраны следующие нетрадиционные растворители углерода — Mg, CuO, CaCO₃.

Спекание при высоких давлениях проводили с использованием аппарата высокого давления (АВД) типа «тороид» с диаметром центрального углубления 13 мм, который обеспечивает спекание при давлениях выше 8,0 ГПа.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Синтез алмаза в системе С–Mg–B проводили при давлении 8,0 ГПа и температуре 2020 К (температура плавления перитектики). В зависимости от концентрации бора в шихте можно получать алмазы, как с полупроводниковым, так и с металлическим характером проводимости. Внешний вид выращенных в данной системе кристаллов представлен на рис. 3.

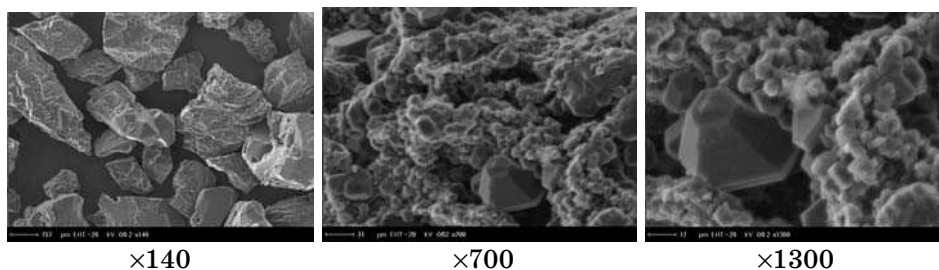


Рис. 3. Внешняя морфология кристаллов алмаза, выращенных в системе С–Mg–B.

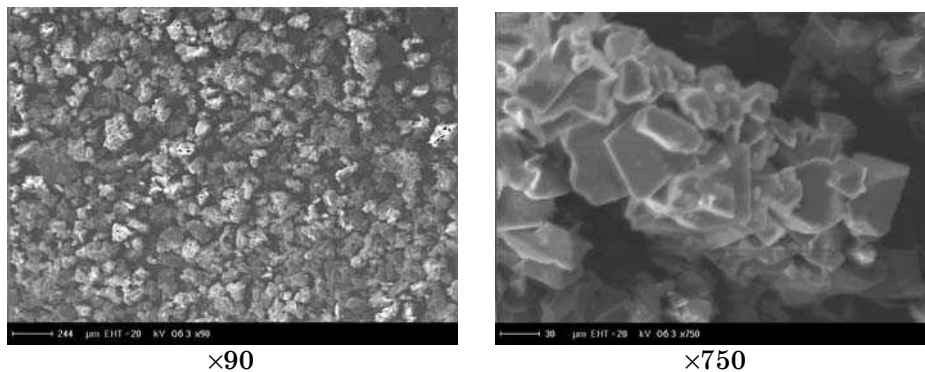


Рис. 4. Внешняя морфология кристаллов алмаза, выращенных в системе С–CuO–B.

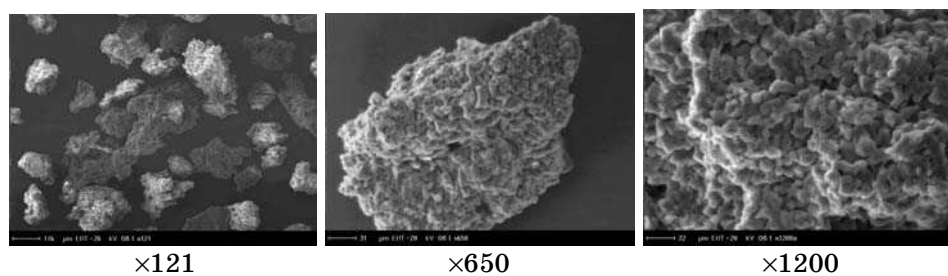


Рис. 5. Внешняя морфология кристаллов алмаза, выращенных в системе С–CaCO₃–В.

Алмазный порошок, синтезированный в данной системе, состоял из частиц преимущественно черного цвета. Наряду с кристаллами с четкой огранкой в порошке присутствует значительное количество друз.

Синтез алмаза в системе С–CuO–В осуществлялся при температуре выше 2300 К и давлении более 8,0 ГПа. При таких баротермических параметрах оксид меди восстанавливается до металла, в расплаве которого растворяется углерод и в зависимости от p , T -условий последний может выделяться или в виде алмаза, или графита. Синтезированные в данной системе кристаллы алмаза имеют преимущественно светлую окраску. Их внешний вид представлен на рис. 4.

Алмазный порошок, синтезированный в данной системе, содержит, в основном, друзы нарастания, состоящие из кристалликов, имеющих, в большинстве своем, четкую огранку.

Синтез алмаза в системе С–CaCO₃–В в соответствии с p , T -диаграммой кальцита осуществляется при температуре плавления кальцита, т.е. из пересыщенного углеродом раствора в расплаве кальцита. Синтезированный порошок так же, как и в предыдущем случае состоит из частиц со светлой окраской, но при этом они не имеют четкой огранки (рис. 5).

Таким образом, применение таких нетрадиционных растворителей, как CuO и CaCO₃ позволило получать алмазные порошки с большей удельной поверхностью по сравнению с порошками, выращенными в системе С–Mg–В, что позволит спекать их при более низких p , T -параметрах. Но, с другой стороны, высокие скорости роста препятствуют захвату растущим кристаллом легирующей примеси бора, что не позволяет получать кристаллы с высокой электропроводностью. Преодолеть это препятствие возможно, на наш взгляд, путем введения в ростовую систему добавок, являющихся гетерами азота, например, Ti, Al, Mg.

Как показали наши эксперименты, использование ТРГ, обладающего высокой удельной поверхностью позволяет снизить баротермические параметры синтеза, а, благодаря высоким пересыще-

ниям, повысить долю кристаллов размером 30–60 мкм.

4. ВЫВОДЫ

В результате проведенных экспериментов по использованию различных марок графита, прошедших дополнительную предварительную обработку, по выращиванию алмазов в системах с нетрадиционными растворителями углерода установлено, что применение ТРГ с удельной поверхностью 160–200 м²/г интенсифицирует процесс взаимодействия магния с углеродом, восстановление меди и растворение углерода в изученных системах, а также способствует получения алмазов с металлическим характером проводимости при более низких баротермических параметрах, чем в случае использования графита марки С-3, поскольку эта плотная модификация графита с высокой степенью кристаллического совершенства плохо растворяется в выбранных нами растворителях, и образование алмаза идет медленно.

Для более эффективного захвата растущим кристаллом легирующей примеси бора, обеспечивающей металлическую проводимость алмаза, желательно присутствие в среде кристаллизации добавок, являющихся гетерами азота, например, Ti, Al, Mg.

Получение порошков алмаза размером 30–60 мкм, обладающих металлической проводимостью, позволит спекать алмазные поликристаллы, которые могут стать рабочими элементами в изделиях нано- и микроэлектроники, например, могут использоваться для изготовления игл для сканирующих зондовых микроскопов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. F. Y. Tsay, K. P. Ananthanarayanan, P. J. Gielisse, and S. S. Mitra, *J. Appl. Phys.*, **43**, No. 9: 3677 (1972).
2. А. С. Вишневский, А. Г. Гонтарь, В. И. Торишний, А. А. Шульженко, *ФТП*, **15**, № 6: 1145 (1981).
3. N. Mott, *Conduction in Non-Crystalline Materials* (Oxford–New York: Oxford University Press: 1993).
4. *Матер. VII Междунар. семинара «Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии» (1–3 ноября, 2006, Минск)*.
5. В. Н. Бакуль, А. А. Шульженко, А. Ф. Гетьман, Пат. 2226550 ФРГ (1970).
6. А. А. Шульженко, В. Г. Гаргин, В. А. Шишкин, А. А. Бочечка, *Поликристаллические материалы на основе алмаза* (Киев: Наукова думка: 1989).
7. J. J. Mares, P. Hubik, M. Nesladek, and J. Kristofik, *Diamond & Related Materials*, No. 16: 921 (2007).