

9. Звіт про науково-дослідну роботу за темою 1605Н (договір 16/05–Н). Спінання під високим тиском композитів на основі нанодисперсних порошків алмазу та тугоплавких сполук. – К. : ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України, 2005. – 51 с.
10. Звіт про науково-технічну роботу Ф 10/55–2005. Розробка полікристалічних матеріалів на основі кубічного нітриду бору з спеціальними електрофізичними властивостями для застосування в якості пасивних та активних елементів приладів сучасної електроніки. – К. : ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України, 2006. – 89 с.
11. Пат. 2176690 RU С1 С30В29/04 ВО1J3/06. Реакционная ячейка многопуансонного аппарата высокого давления для выращивания асимметрично зональных монокристаллов алмаза / А. И. Чепуров, И. И. Федоров, В. М. Сонин и др. – Заявл. 13.03.2000; Опубл. 10.12.2001.

Поступила 22.05.15

УДК 621.921.34:548.736.15

Т. В. Коваленко; С. А. Ивахненко, член-корр. НАН Украины; **А. М. Куцай**, канд. техн. наук

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

БОРСОДЕРЖАЩИЕ ПРИМЕСНЫЕ ЦЕНТРЫ В АЛМАЗАХ, ВЫРАЩЕННЫХ В СИСТЕМЕ МАГНИЙ–УГЛЕРОД

В ростовой системе на основе Mg–C при давлении $p \leq 8,2$ ГПа и температуре $T \approx 1800$ – 2000 °C методами спонтанной кристаллизации и наращивания на затравку выращены структурно совершенные монокристаллы алмаза смешанного типа IIa + IIb. Методом ИК-спектроскопии в выращенных кристаллах установлено наличие примесных центров, обусловленных нескомпенсированным бором, и рассмотрены причины их возникновения.

Ключевые слова: монокристаллы алмаза, система магний–углерод, ИК-Фурье спектроскопия.

Введение

Область применения монокристаллов алмаза определяется их свойствами (прочностью, электро- и теплопроводностью, полупроводниковыми характеристиками), которые зависят от дефектно-примесного состава кристаллов и могут быть заданы при их выращивании. Состав используемых при выращивании монокристаллов алмаза сплавов-растворителей существенно влияет на формирование дефектно-примесного состава кристаллов. Так, в результате добавления в реакционную шихту Al, Ti, Zr, изменяющих коэффициент захвата примеси азота на фронте кристаллизации, его концентрация в алмазе значительно снижается [1]. Дополнительным легированием ростовой системы бором возможно получать полупроводниковые монокристаллы типа IIb, согласно физической классификации [2].

В настоящее время возможны следующие варианты дефектно-примесного состава синтетических алмазов, выращиваемых методом температурного градиента и методом спонтанной кристаллизации:

- с повышенным содержанием примеси азота ($>10^{17}$ см⁻³, тип IIb).
- со сниженным содержанием азота ($\sim 10^{16}$ см⁻³, тип IIa).
- с повышенным содержанием примеси бора ($>10^{16}$ см⁻³, тип IIb, с полупроводниковыми свойствами).

Согласно современным представлениям можно регулировать содержание азота в выращиваемых алмазах следующими методами:

- с использованием сплавов-растворителей, обеспечивающих захват азота до 10^{16} см⁻³;

- с использованием источников углерода с минимальным содержанием азота.

Традиционно для получения алмазов с контролируемым содержанием азота и бора используют сплавы-растворители углерода на основе Fe–Co, Fe–Al, Co–Ti, Fe–Al–B [1; 3].

Системы на основе магния удовлетворяют требованиям, обеспечивающим пониженное содержание примесного азота в выращиваемых кристаллах вследствие связывания азота в ростовой среде, а благодаря высокой температуре кристаллизации алмаза в этой системе повышается совершенство кристаллической структуры из-за увеличения скорости поверхностной диффузии углерода и движения ступеней роста, при этом существенно возрастает скорость роста [4].

Вместе с тем скорость роста и морфологические характеристики кристаллов существенно зависят от содержания примеси бора. Энергия активации акцепторного центра с бором составляет 0,37 эВ [5], вследствие чего в спектрах ИК-поглощения полупроводникового алмаза проявляются полосы, связанные с электронными переходами с возбужденного состояния в основное при 2465 и 2810 см⁻¹. Это позволяет обнаруживать в кристаллах алмаза бор уже начиная с концентрации ~10¹⁶ см⁻³ [6]. Поэтому, при выращивании алмазов в ростовой среде с содержанием ~0,01% бора в ростовых системах магний – углерод атомы бора при вхождении в решетку растущего кристалла обуславливают его полупроводниковые свойства.

Методика исследования

Выращивание монокристаллов алмаза в сплавах-растворителях углерода на основе магния методами спонтанной кристаллизации и наращивания на затравку проводилось в аппарате высокого давления типа «тороид» ТС-20 при давлении 7,7–8,2 ГПа и температуре 1800–2000 °С.

Полученные кристаллы были исследованы методом инфракрасной (ИК) Фурье-спектроскопии – одним из основных современных физических методов исследования материалов различного происхождения для изучения фазового и примесного составов по характеристичным полосам поглощения в инфракрасной области спектра.

Спектры ИК-поглощения кристаллов алмаза, полученных методом спонтанной кристаллизации, были измерены с использованием комплекса ИК-Фурье спектроскопии Nicolet Instrument Corporation – Nexus. В его состав входят ИК-Фурье спектрометр Nicolet 6700 и сопряженный с ним ИК-микроскоп Nicolet Continuum.

Спектры ИК-поглощения кристаллов алмаза, наращенных на затравку, были получены на спектрофотометрической установке фирмы «Bruker Optics», включающей ИК-Фурье спектрометр VERTEX 70v и ИК-Фурье микроскоп HYPERION.

Результаты исследования и их обсуждение

Типичные ИК-спектры выращенных методами спонтанной кристаллизации и наращивания на затравку кристаллов показаны на рис. 1, 2. Анализ спектров выявил следующие особенности дефектно-примесного состава алмазов. В области проявления собственных решеточных колебаний наблюдается система полос поглощения, связанная с нескомпенсированным бором с характерными пиками при 2460, 2810 и 2920 см⁻¹. Они связаны с переходами в первое, второе и третье возбужденные состояния в одиночном атоме бора в замещающей позиции [7]. Переход во второе и третье возбужденные состояния сопровождается ионизацией центров B_s.

В выращенных кристаллах, в которых не наблюдается деформация кристаллической решетки, и проявляются собственные решеточные колебания, в области многофононного поглощения наблюдается система полос при 3726 и 4098 см⁻¹. По сравнению с линиями 2460, 2810 и 2920 см⁻¹ эти линии более слабые, но также относятся к электронным переходам в примесном атоме бора и являются результатом взаимодействия с колебаниями решетки частотой LO(L) ≈ 0,159 эВ [8].

В алмазах всегда содержится некоторое количество донорной примеси азота, поэтому концентрация нескомпенсированных акцепторов может быть определена соотношением [7]

$$c_p - c_n = N_A - N_D = 0,54 \cdot 10^{14} \alpha_{2810},$$

где α_{2810} – коэффициент поглощения в максимуме полосы 2810 см⁻¹.

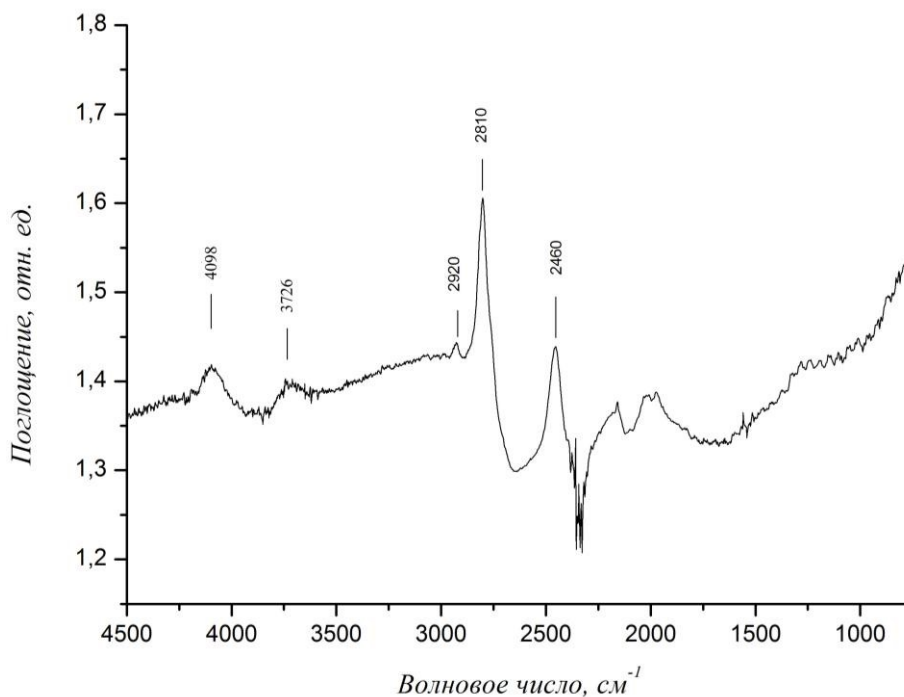


Рис. 1. Типичный ИК-спектр кристалла алмаза, выращенного в системе Mg–C методом спонтанной кристаллизации

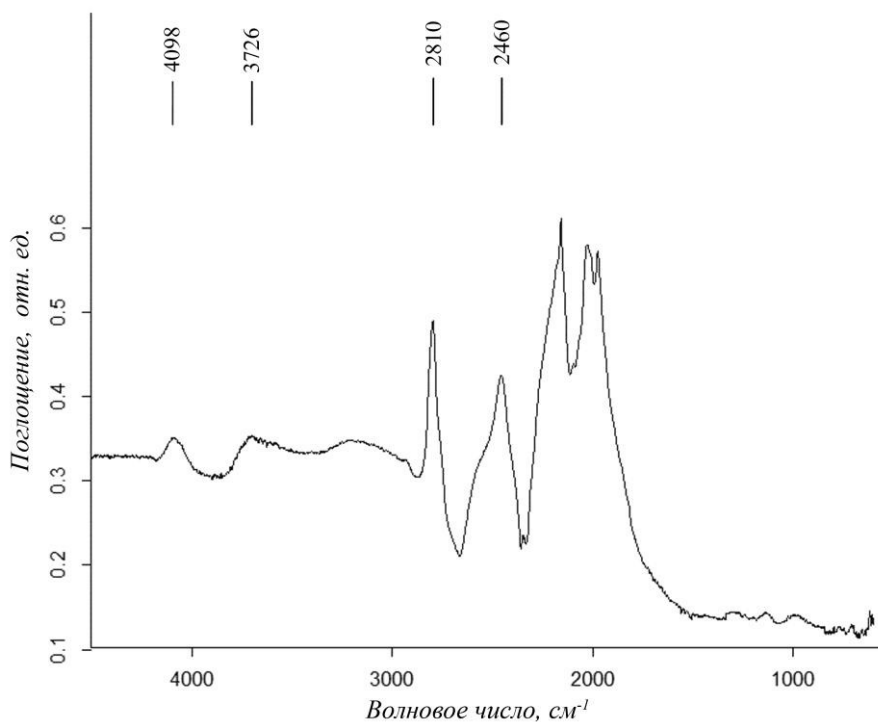


Рис. 2. Типичный ИК-спектр кристалла алмаза, выращенного в системе Mg–C методом наращивания на затравку

Расчитанная согласно этому соотношению концентрация нескомпенсированного бора в кристаллах, выращенных методами спонтанной кристаллизации и наращивания на затравку, составляет $\sim 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Следует отметить, что на ИК-спектрах полученных кристаллов не обнаруживаются полосы 1332 и 1290 см^{-1} , соответствующие дефекту *D*, моделью которого являются два атома бора и азота в соседних узлах решетки [9]. С введением в ростовую систему элементов, снижающих концентрацию примеси азота в алмазе (например Ti или Al) эти полосы существенно ослабляются [7]. Магний проявляет аналогичное влияние на картину поглощения выращенных кристаллов алмаза.

Кроме того, отсутствие в спектрах новых полос поглощения свидетельствует о том, что легирования алмаза магнием не происходит.

По-видимому, формирование примесного центра некомпенсированного бора отражает определенные условия роста алмаза в системе на основе магния, когда процесс вхождения примесей азота, с одной стороны, уже достаточно ограничен в условиях высокого давления и температуры, а с другой стороны, его количество недостаточно для компенсации примесного бора, появляющегося в растворителе, вероятнее всего, из источника углерода.

Выводы

В системе магний – углерод при давлении $p \leq 8,2$ ГПа и температуре $T \approx 1800\text{--}2000$ °С методами спонтанной кристаллизации и наращивания на затравку получены структурно совершенные монокристаллы алмаза смешанного типа IIa + IIb, характеризующиеся наличием неконтролируемой примеси бора, источником которой является углерод, используемый в качестве источника для выращивания алмаза, а также изготовления нагревательных элементов, контактирующих с ростовым объемом.

Примесь бора в выращенных кристаллах находится в форме некомпенсированного (одиночного) бора, на что указывает система полос в области многофононного поглощения при 2460, 2810 и 2920 см^{-1} , а также менее интенсивные линии при 3726 и 4098 см^{-1} .

Формирование этого примесного центра обусловлено условиями роста кристаллов алмаза в системе на основе магния в условиях высокого давления и температуры, при которых количество поступающего в ростовую систему азота недостаточно для компенсации примесного бора, появляющегося в растворителе из источника углерода.

У ростовій системі на основі Mg–C при p тиску $\leq 8,2$ ГПа та температурі $T \approx 1800\text{--}2000$ °С методами спонтанної кристалізації та нарощування на затравку отримано структурно досконали монокристали алмазу змішаного типу IIa + IIb. Методом ІЧ-спектроскопії у вирощених кристалах встановлено наявність домішкових центрів, зумовлених некомпенсованим бором, та розглянуто причини їх виникнення.

Ключові слова: монокристали алмазу, система магній–вуглець, ІЧ-Фур'є спектроскопія.

In the Mg–C system at $p \leq 8,2$ GPa and $T \approx 1800\text{--}2000$ °C structurally perfect type IIa + IIb diamond single crystals by spontaneous crystallization and seed-growing methods were obtained. The presence of uncompensated boron impurity center in the grown crystals was established by the IR spectroscopy.

Key words: diamond single crystals, magnesium-carbon system, IR-spectroscopy.

Литература

1. Properties of semiconducting diamonds grown by the temperature-gradient method / N. V. Novikov, T.A. Nachalna, S.A. Ivakhnenko et al. // *Diamond Relat. Mater.* – 2003. – 12. – N 10-11. – P. 1990–1994.
2. Growth of high purity large synthetic diamond crystals / R. Burns, J. Hansen, R. Spits et al. // *Diamond Relat. Mater.* – 1999. – N 8. – P. 1433–1437.
3. Large synthetic diamonds / R. Burns, S. Kessel, M. Sibanda et al. // *The 8th NIRIM International symposium on Adnaced materials (ISAM 2001)*. – 2001. – Tsukuba, Japan. – P. 105–111.
4. Лодиз Р. Рост монокристаллов / Р.Лодиз, Р.Паркер. – М. : Мир, 1974. – 540 с.
5. Thonke K. The boron acceptor in diamond / K. Thonke // *Semiconductor Sci. Techn.* – 2003. – N18. – P. 20–26.

6. Vedepohl P.T. Electrical and optical properties of type II diamond / P.T. Vedepohl // Pros. Phys. Soc. – 1957. – 70. – N 2. – P. 177–181.
7. Природные и синтетические алмазы / Г.Б. Бокий, Г.Н. Безруков, Ю.А. Клюев и др. – М. : Наука, 1986. – 220 с.
8. Berman R. Physical properties of diamond / R. Berman. – Oxford : Clarendon press, 1965. – 443 p.
9. Клюев Ю. А. Примесные центры в алмазе с неглубокими энергетическими уровнями / Ю. А. Клюев, В. И. Непша, Г. Н. Безруков // Физика и техника полупроводников. – 1974. – N 8. – Т. 8. – С. 1619–1622.

Поступила 01.06.15

УДК 549.211;544.015.4

О. І. Чернієнко¹, Н. М. Білявина, канд. фіз.-мат. наук²

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, м. Київ

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Україна

ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ Ni–B–Ti–C ПРИ СИНТЕЗІ АЛМАЗУ

Досліджено фазові перетворення системи Ni–B–Ti, які відбуваються при отриманні сплаву каталізатора синтезу алмазу та системи Ni–B–Ti–C, які супроводжують синтез алмазу. Показано, що тиск активізує взаємодію бору з нікелем і титаном. Це створює умови для отримання сплаву евтектичного складу, температура плавлення якого становить 952 °С при атмосферному тиску, що дає можливість синтезувати алмаз за нижчої температури.

Ключові слова: фазові перетворення, синтез алмазу.

Вступ

Система Ni–B–Ti–C становить інтерес щодо синтезу алмазу. Нікель добре відомий і широко застосовний розчинник вуглецю при синтезі алмазу методом кристалізації з рідкої фази в області термодинамічної стабільності алмазу. Для отримання напівпровідникових алмазів, що становлять значний практичний інтерес, використовується бор, як легуючу добавку алмазу. Він потрапляє до алмазу через розплав розчинника вуглецю. Проте введення лише бору до ґратки алмазу недостатньо для ефективного створення в ньому електропровідності. Водночас необхідно запобігти входженню атомів азоту, що містяться в атмосфері та графіті і входять до ґратки алмазу як неконтрольована домішка. Для цього до сплаву вводять гетер азоту – титан. Отже головна мета використання цього сплаву – одержати електропровідний алмаз.

З огляду на те, що система багатокомпонентна, важливо дослідити фазові перетворення, які супроводжують синтез алмазу, з метою вибору оптимального співвідношення компонент для ефективного синтезу алмазу з необхідними властивостями.

Методика дослідження

Сплави системи Ni–B–Ti отримували шляхом плавлення в печі при температурі 1500 °С в атмосфері аргону. Вміст бору і титану в досліджуваних сплавах змінювали від нуля до 10 ат.%. Зливки сплаву піддавали механічному подрібненню до розміру $\leq 0,5$ мм. Отримані порошки сплаву використовували для синтезу алмазу. Для цього їх змішували з порошком графіту і піддавали термобаричній дії, що відповідає області стабільності алмазу. Термобаричний вплив здійснювали в апараті високого тиску типу тороїд за тиску 5 ГПа і температури 1500 °С. Рентгенофазовий аналіз сплавів та продукту синтезу алмазу здійснювали за допомогою дифрактометру ДРОН 3.

Результати дослідження та їх обговорення

Співвідношення компонентів, які використовували для синтезу алмазу, знаходяться в області, багатій на нікель, що на діаграмі (рис. 1) позначено мішенями.