

УДК 548.736.15

А. П. Чепугов¹; В. В. Лысаковский¹, канд. техн. наук;
В. Н. Квасница², д-р. геол.-минерал. наук; **С. А. Ивахненко¹**, д-р. техн. наук;
О. А. Заневский¹, канд. хим. наук

¹Институт сверхтвёрдых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев.

²Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. М.П. Семененка
НАН Украины, г. Киев.

МОРФОЛОГИЯ И ГАБИТУСНЫЕ ФОРМЫ ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ В СИСТЕМЕ Fe–Co–Zr

The diamond single crystals were synthesized in system based on Fe–Co–Zr with the introduction of boron-containing compounds in field of diamond thermodynamic stability using the temperature gradient method. Habitus type and morphology of obtained boron doped diamond single crystals were studied. It was defined that the distinctive morphology feature of obtained crystals is the presence of banded surface relief.

Интерес к изучению алмаза в целях использования его в качестве полупроводникового материала обусловлен наличием у него наилучшего для твердотельных веществ сочетания основных электрофизических характеристик. Использование алмазов в полупроводниковой технике позволит приборам работать при высокой температуре и рекордно высоком рабочем напряжении, а также существенно улучшить характеристики полупроводниковых приборов [1]. Однако широкому использованию алмаза в электронике препятствует ряд сложностей, основными из которых являются следующие:

- сложность контролируемого обеспечения необходимой концентрации легирующих примесей для создания *p*- и *n*-типов проводимости и глубокие энергетические уровни для примесей алмаза – бора $E_a = 0,37$ эВ, фосфора $E_a = 0,9$ эВ, мышьяка $E_a = 0,58$ эВ [2];
- неравномерность характера распределения примесей, определяющих электрофизические характеристики, которые связаны с зонально-секториальным строением алмаза;
- сложность формирования областей проводимости *p*- и *n*-типов традиционными методами: диффузией, ионным легированием и травлением, поскольку алмаз имеет очень высокую твердость и химическую стойкость;
- графитизация алмаза при температуре более 600 °С в присутствии кислорода и фазовый переход алмаз–графит в вакууме при температуре более 900 °С;
- сложность изготовления пластин монокристаллического алмаза заданных размеров и формы при миниатюризации образцов.

Форма роста и морфологические особенности граней кристаллов алмаза в значительной степени определяются условиями выращивания [3]: давлением и температурой, составом и вязкостью ростовой среды, ориентацией затравки относительно потока углерода, направлением силы тяжести, значениями градиентов температуры и концентрации, равномерностью отвода теплоты от растущего кристалла и др. В этой связи выращивание полупроводниковых монокристаллов алмаза необходимой габитусной формы с заданным дефектно-примесным составом особенно актуально.

В настоящей работе исследованы морфология и габитусные формы полупроводниковых монокристаллов алмаза, выращенных в области термодинамической стабильности алмаза методом температурного градиента Стронга – Венторфа [4, 5] в растворителе на основе сплава Fe–Co–Zr.

Для проведения экспериментов по выращиванию монокристаллов алмаза использовался аппарат высокого давления (АВД) типа «тороид». Схема сборки ростовой ячейки показана на рис. 1.

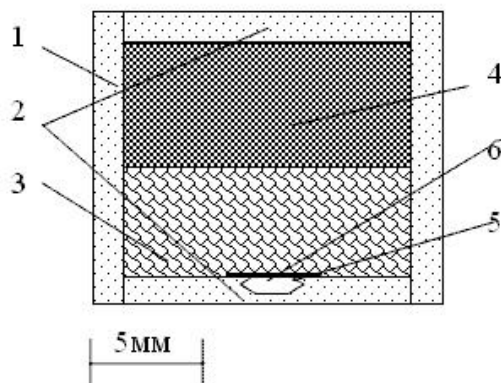


Рис. 1. Схема сборки ростовой ячейки АВД типа «тороид» для выращивания полупроводниковых монокристаллов алмаза: 1, 2 – теплоизоляция ($CsCl$); 3 – растворитель; 4 – источник углерода; 5, 6 – затравочный ориентированный кристалл, изолированный от растворителя платиновой фольгой

Сплавы-растворители заданного состава получили методом индукционного переплава компонентов в вакууме с последующим разливом в изложницы необходимого диаметра; из полученных таким способом слитков вырезали образцы растворителя для проведения экспериментов. В качестве источника углерода использовали высококристаллический природный графит марки ГСМ-1, который компактировали путем прессования в пресс-форме требуемого диаметра. Для легирования монокристаллов алмаза бором в процессе выращивания исходный порошок графитового источника тщательно перемешали с карбидом бора B_4C необходимой расчетной концентрации. Одну-три затравки размером 0,3–0,5 мм в процессе сборки ростовой ячейки ориентировали гранью куба и для предупреждения растворения при плавлении насыщенного углеродом растворителя изолировали тонким слоем платины [6].

Процесс выращивания монокристаллов проводили при давлении 6,1–6,3 ГПа в температурном диапазоне 1520–1600 °С. Давление определяли по нагрузочной характеристике АВД «тороид», построенной в координатах усилие пресса – давление в ростовой ячейке при комнатной температуре для фиксированных точек фазовых превращений в висмуте, таллии и барии [7]. Температуру ростовой системы задавали переменным электрическим током, который пропускали через систему резистивного нагрева выбранной конфигурации. Эта система определяла распределение температуры в растворителе и требуемые осевой и радиальный градиенты температуры. Распределение температуры в растворителе для ростовой ячейки с резистивной системой заданной конфигурации предварительно рассчитывали с помощью метода конечных разностей [8].

Процесс выращивания осуществляли в нагруженной до необходимого значения давления ячейке АВД путем медленного повышения температуры растворителя до его плавления и инициации роста на затравке с последующей выдержкой ростовой системы при этой температуре в течение всего цикла выращивания. Продолжительность циклов выращивания монокристаллов алмаза составляла от 83–116 ч. Скорость роста кристаллов составляла 2,5–4 мг/ч.

Габитус монокристаллов выращенных в системе $Fe-Co-Zr-B-C$ исследовали с помощью гониометра ГД-1. На кристаллах наблюдали развитые формы куба, октаэдра, ромбоэдра и тетрагонтриоктаэдра. Общее влияние количества бора на морфологию и габитус монокристаллов можно проследить по данным табл. 1.

Таблица 1. Габитус монокристаллов алмаза выращенных в ростовой системе на основе Fe–Co–Zr при давлении 6,1–6,3 ГПа и температурах 1520–1600 °С

Образец	Количество борсодержащего соединения в источнике, масс %	Цвет	Габитус		
			Габитусный тип	Основные грани площадное развитие	Второстепенные грани суммарное площадное развитие
1	0	Светло-желтый	Октаэдрический	{111} – 80–90 %	{001}+{113} – 10–15 %
2	0,02	Бесцветный	Кубооктаэдрический	{111} – 60–70 % {001} – 20–25 %	{011}+{113}+ +{115} – 10–20 %
3	0,04	Бесцветный	Кубооктаэдрический	{111} – 50–60 % {001} – 30–40 %	{011}+{113}+ +{115} – 10–20 %
4	0,1	Голубой	Октаэдр-Ромбододекаэдр	{111} – 60–70 % {011} – 20–30 %	{001}+{113} – 10–20 %
5	0,12	Синий	Октаэдр-тетрагонтриоктаэдр-ромбододекаэдрический	{111} – 45–50 % {113}+{115}+ +{011} – 40–45 %	{001} – 5–15 %
6	0,15	Темно-синий	Кубооктаэдрический	{111} – 50–60 % {001} – 30–40 %	{011}+{113}+ +{115} – 10–20 %
7	0,15	Темно-синий	Кубооктаэдрический	{111} – 60–70 % {001} – 15–25 %	{011}+{113} – 5–15 %

Для растворителя, не легированного бором, выращенный кристалл имеет октаэдрический габитусный тип с общим площадным развитием граней октаэдра до 90 %; присутствуют грани куба и тетрагонтриоктаэдра {113} в качестве второстепенных; цвет кристалла желтый.

Введение 0,02–0,04 масс. % борсодержащего соединения В₄С позволяет компенсировать парамагнитный азот в кристалле, в результате чего он обесцвечивается. При этом габитусный тип кристаллов становится кубооктаэдрическим с площадным развитием граней октаэдра 60–70 % и граней куба – 25–40 %; грани ромбододекаэдра и тетрагонтриоктаэдра {113}, {115} наблюдаются как второстепенные с суммарным развитием 15–20 %.

Увеличение содержания бора в растворителе до 0,1 и 0,12 масс. % способствует стабилизации при выращивании октаэдр-ромбододекаэдрических и октаэдр-тетрагонтриок-

таэдрических габитусных типов; при этом площадное развитие граней октаэдра доминирующее – 50–70 %; для кристаллов октаэдр-ромбододекаэдрического габитусного типа (образец 4) второстепенны грани куба и тетрагонтриоктаэдра – до 20 %; для форм октаэдр-тетрагонтриоктаэдр-ромбододекаэдрического габитусного типа (образец 5) второстепенны грани ромбододекаэдра и куба с развитием до 15 %; цвет этих кристаллов голубой и синий для содержания, соответственно, 0,1 и 0,12 масс. %. Таким образом, для образца 5, полученного при легировании растворителя с содержанием В₄С 0,12 масс. % грани {113}, {115} и {011} хорошо развиты и принимают габитусное значение.

Максимальное содержание бора в кристаллах (образцы 6, 7 в табл. 1) позволяет выращивать монокристаллы синего цвета кубооктаэдрического габитуса: площадное развитие граней октаэдра – до 70 %, куба – до 40 %; второстепенны грани ромбододекаэдра и тетрагонтриоктаэдра {113}, {115}.

Провели детальное гониометрическое исследование морфологии монокристалла алмаза, для которого грани тетрагонтриоктаэдра {113} и {115} становятся габитусными (образец 5 в табл. 1). Результаты измерений и идентификации граней для этого кристалла приведены в табл. 2. На этом кристалле более других развиты грани октаэдра, формы граней {011}, {113} {115} приблизительно одинаково развиты, а грани куба – наименее развиты.

Таблица. 2. Результаты гониометрического исследования морфологии монокристаллов алмаза, выращенных в системе Fe–Co–Zr–B–C

Измеренные координаты		Символ грани
φ	ρ	
82°50′	54°44′	111
172°40′	54°44′	111
262°40′	54°44′	111
352°45′	54°44′	111
82°33′	15°49′	115
172°40′	16°00′	115
262°10′	16°00′	115
353°28′	16°00′	115
82°24′	25°45′	113
173°14′	25°45′	113
262°15′	25°45′	113
352°16′	25°45′	113
37°45′	45°00′	011
127°50′	45°00′	011
217°50′	45°00′	011
37°55′	90°00′	010
82°47′	90°00′	110
127°50′	90°00′	010
172°40′	90°00′	110
218°10′	90°00′	010
263°00′	90°00′	110

Общий вид этого кристалла показан на рис. 2, изображения поверхности кристалла, полученные с помощью растрового электронного микроскопа “ZEISS EVO50XVP”, на рис. 3, идеализированная форма этого кристалла с идентичным площадным развитием показана на рис. 2 – развитие граней октаэдра максимально, форм $\{113\}$, $\{115\}$ и $\{011\}$ – приблизительно одинаковое, граней куба – минимальное. Эти изображения иллюстрируют хорошее развитие граней тетрагонтриоктаэдра $\{113\}$ и $\{115\}$, которые в таких условиях выращивания приобретают габитусное значение.

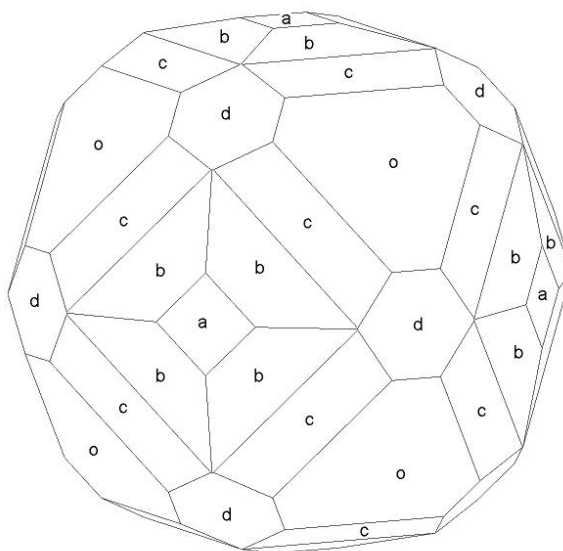


Рис. 2. Идеализированная модель габитусного типа кристалла с развитием форм: *a* – куб $\{001\}$, *o* – октаэдр $\{111\}$, *d* – ромбододекаэдр $\{011\}$, *b*, *c* – тетрагонтриоктаэдр, соответственно, $\{115\}$ и $\{113\}$

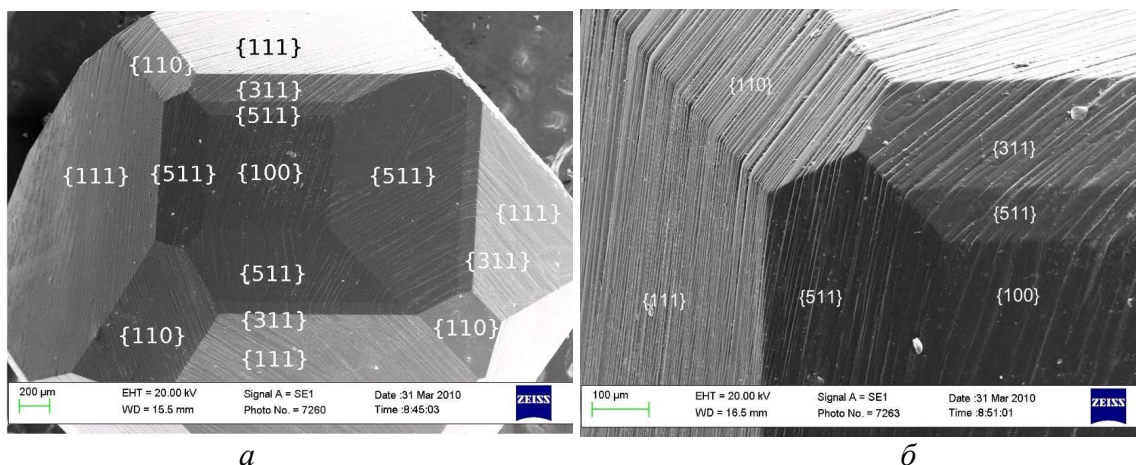


Рис. 3. Изображение поверхности монокристалла алмаза, полученной в РЭМ при увеличении: *a* – $\times 40$, *б* – $\times 160$

Следует отметить, что на поверхности всех выращенных в этой ростовой системе монокристаллов алмаза наблюдался рельеф, который, по-видимому, возникает в последний момент кристаллизации (затвердевания) растворителя в контакте с растущим кристаллом и выделения из него избыточного углерода в этих условиях. Бороздчатый рельеф на гранях кристалла носит поверхностный характер.

Выводы

Полученные в настоящей работе данные позволяют сделать следующие выводы по изменению морфологии и габитусного типа монокристаллов алмаза при выращивании на затравке в растворителе Fe–Co–Zr с различным содержанием бора.

При отсутствии бора в растворителе (образец 1 в табл. 1) форма выращенных кристаллов характеризуется, прежде всего, гранями октаэдра. Эти грани развиваются при большом содержании парамагнитного азота ($\sim 10^{19}$ см⁻³) в ростовой системе и повышенной, по сравнению с традиционными растворителями (Fe–Ni, Fe–Ni–Co, Fe–Ni–Mn), температуре (1520–1600 °С). Эти два обстоятельства определяют формирование октаэдрического габитуса и желтый цвет монокристаллов алмаза.

Введение небольшого количества бора в ростовую систему (образцы 2 и 3 в табл. 2) приводит к компенсации азота бором, в результате чего кристаллы обесцвечиваются и согласно физической классификации относятся к типу Па. Присутствие бора в растворителе изменяет поверхностную энергию раствора-расплава: стабилизируются формы роста ромбододекаэдра и тетрагонтриоктаэдра, однако габитусного значения они не имеют; в процессе выращивания стабильным становится кубооктаэдрический габитус.

Если в растворитель ввести еще больше бора (образцы 4 и 5 в табл. 1), уменьшется площадное развитие граней {100}, они не имеют габитусного значения и наблюдаются на поверхности кристалла как второстепенные. Наоборот, грани тетрагонтриоктаэдра {113} и {115}, а также ромбододекаэдра переходят из второстепенных в основные габитусные (образец №4 в табл. 1); это в большей степени относится к граням ромбододекаэдра {011}. Для образца 5 это справедливо уже для всех трех форм – {011}, {113} и {115}, которые, как видно на рис. 3, являются приблизительно одинаково развитыми. Их общее площадное развитие достигает 45 % (образец 5 в табл. 1) и по сути это уже грани габитусного значения. Для граней {115} полученный результат является новым; впервые эта грань наблюдалась на выращенных кристаллах как второстепенная [9] и во всех других известных случаях ее проявление в морфологии синтетических алмазов как габитусной формы не описано. Идеализированная габитусная форма для монокристалла алмаза, соответствующего по степени площадного развития образцу 5 в табл. 1, показана на рис. 2.

Максимальное содержание бора в экспериментах по выращиванию алмаза наблюдалось в образцах 6 и 7 (см. табл. 1); эти кристаллы имеют темно синий цвет и кубооктаэдрический габитус с хорошим площадным развитием всех граней {100} и {111}.

Следует отметить, что в проведенных экспериментах о содержании большего и меньшего количества бора в монокристаллах алмаза можно судить по количеству введенного в растворитель борсодержащего соединения В₄С. Более точную количественную информацию о содержании бора в кристаллах можно получить из данных ИК-спектроскопии; такие исследования в настоящее время проводятся и будут опубликованы отдельно.

Авторы благодарны кандидату физико-математических наук В. Н. Ткачу за исследование поверхности кристаллов на растровом электронном микроскопе “ZEISS EVO50XVP”.

Литература

1. Васильев А., Данилина В., Жукова Т. Новое поколение полупроводниковых материалов и приборов. Через GaN к алмазу // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. – 2007. – № 4. – С. 68–76.
2. Вавилов В. С. Алмаз в твердотельной электронике // Успехи физических наук. – 1997. – № 1. – С. 17–22.
3. Шаскольская М. П. Кристаллография: учеб. для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1984. – 376 с.
4. Strong H. M., Wentorf R. H. The growth of large diamond crystals // J. Naturwissenschaften. – 1972. – V. 59. – № 1. – P. 1–7.
5. Wentorf R. H. Some studies of diamond growth rates // J. Phys. Chem. – 1971. – V. 75. № 12. – P. 1833–1837.

6. Пат. 4287168 США, МКИ С 01 В 31/06. Способ изоляции затравочных кристаллов для выращивания алмазов и устройство для осуществления способа / Р. Венторф, В. Рокко. – Оpubл. 01.09.81.
7. Тонков Е. Ю. Фазовые диаграммы соединений при высоком давлении (соединения Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba). – М.: Наука. Глав. ред. физ.-мат. лит. – 1983. – 280 с.
8. Расчет градиентов температур в тепловом поле АВД / А. А. Будяк, С. А., Ивахненко, И. С. Белоусов и др. // Влияние высоких давлений на структуру и свойства СТМ. – К.: Изд-во ИСМ АН УССР, 1985. – С. 70–75.
9. Вишневский А. С., Суходольская О. В. Простые формы кристаллов синтетического алмаза // Минералог. сб. Львовский ун-т. – 1966. – Вып. 4. № 20. – С. 327–329.

Поступила 25.06.10

УДК 621.921.34:563.4

А. Л. Майстренко, д-р техн. наук; **А. И. Боримский**, канд. техн. наук;
Л. Н. Девин, д-р техн. наук; **Л. М. Бологова**, **А. В. Щербаков**, **А. Г. Сулима**

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ РАЗУПРОЧНЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ НАГРЕВАНИИ

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

For the first time, with use of a method of acoustic emission, the effect of a cracking in synthetic diamonds at a stage of refrigeration after their heat is determined. It is fixed, that in the chips of diamond synthesised with application of alloys-solvents $Fe_{95}Si_5$ and $Co_{88}(Cr_3C_2)_{12}$ cracking predominates in process heating up of chips, and in the chips synthesised with application of alloys-solvents $Ni_{39,6}Mn_{59,6}Si_{0,8}$, $Ni_{39,6}Mn_{59,4}(Cr_3C_2)_{1,0}$, $Ni_{48}Fe_{48}(Cr_3C_2)_4$ and $Fe_{26,4}Co_{61,6}(Cr_3C_2)_{12}$ – at refrigeration. With reduction of coefficient of thermal expansion of an alloy-solvent thermal stability of synthetic diamonds is refined.

Введение

Исследователи установили, что в процессе нагревания кристаллов синтетического алмаза до температуры свыше 650 °С снижается их прочность [1–7]. Показано, что в кристаллах в результате нагревания образуются микротрещины, расположенные преимущественно в плоскостях, параллельных октаэдрическим граням кристаллов. Исследованию термостойкости кристаллов алмаза посвящено много фундаментальных работ, в частности Н. В. Новикова, А. А. Шульженко, Г. П. Богатыревой, В. Г. Гаргина, В. И. Бугаков [1–6]. Зарубежные исследователи также уделяют большое внимание изучению влияния температуры на разупрочнение алмаза. Так, исследователи фирмы «Element Six» для порошков алмаза марок SDA25–SDA100S построили девятибалльную шкалу, на которой графически отобразили степень потери исходной прочности порошков в результате термообработки при температуре 900 и 1100 °С [7]. В частности, если высокопрочные алмазы марки SDA100S после нагревания до температуры 1100 °С теряют только две из девяти частей исходной прочности, то менее прочные алмазы марки SDA25 – соответственно восемь из девяти.

Из небольшого количества посвященных этой проблеме фундаментальных исследований следует отметить работу Т. Энтони [8], в которой проанализировано состояние алмаза на границе с включением сплава-растворителя, в частности системы Fe–Ni, на таких стадиях термобарической обработки алмаза, как охлаждение алмаза под давлением после синтеза и нагревание под давлением с последующим охлаждением. Исследователь обращает