

Досліджено особливості росту алмазу в ростовій системі Mg–C при $p \leq 8,2$ ГПа та $T \approx 1800–2000$ °С. Алмази, що були вирощені, досліджено методами ІЧ-спектроскопії. Показано, що монокристали, що були отримані в цій системі, є умовно безазотними типу Іа+Ів; основною домішкою є бор

Ключові слова: монокристали алмазу, система на основі магнію, бор, В–N комплекси, некомпенсований бор ІЧ-спектроскопія

Исследованы особенности роста алмаза в ростовой системе на основе Mg–C при $p \leq 8,2$ ГПа и $T \approx 1800–2000$ °С. Выращенные алмазы были изучены методами ИК-спектроскопии. Показано, что монокристаллы, полученные в этой системе, являются условно безазотными типа Іа+Ів; основной примесью является бор

Ключевые слова: монокристаллы алмаза, система на основе магния, бор, В–N комплексы, некомпенсированный бор, ИК-спектроскопия

ОСОБЕННОСТИ ДЕФЕКТНО-ПРИМЕСНОГО СОСТАВА АЛМАЗОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В СИСТЕМЕ МАГНИЙ-УГЛЕРОД

Т. В. Коваленко

Младший научный сотрудник*

E-mail: tetiana.v.kovalenko@gmail.com

С. А. Ивахненко

Член-корреспондент НАН Украины, доктор технических наук, профессор*

E-mail: sioz@ismv.13.kiev.ua

А. М. Куцай

Кандидат технических наук, старший научный сотрудник**

E-mail: okutsay@gmail.com

*Отдел кинетики кристаллизации монокристаллов сверхтвердых материалов и технологий их получения и применения***

Лаборатория наноструктурных и кристаллофизических исследований*

***Институт сверхтвердых материалов им. В. М. Бакуля НАН Украины

ул. Автозаводская, 2а, г. Киев, Украина, 04074

1. Введение

Системы на основе магния привлекают внимание с точки зрения возможности выращивания в них кристаллов алмаза высокого структурного совершенства при высокой скорости роста по сравнению с известными системами [1, 2]. Это объясняется тем, что при выращивании алмазов в таких растворителях углерода, в отличие от систем на основе переходных металлов, при высоких давлениях и температурах происходит образование нитрида магния, что препятствует захвату примесей азота в процессе роста, а также способствует захвату кристаллами алмаза неконтролируемой примеси бора, обуславливающей их полупроводниковые свойства [3]. С другой стороны, высокие термобарические параметры, высокая реакционная способность компонентов, трудности поддержания необходимых значений градиентов температуры и контроля параметров обуславливают ограничения проведения экспериментов в системах на основе магния.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Изучение механизма образования алмазов и опыта выращивания кристаллов показало, что в качестве растворителей углерода возможно использовать не только переходные металлы, но и расплавы карбидов, оксидов, карбонатов и других соединений металлов,

способных в условиях высоких давлений и температур растворять углерод и обеспечивать необходимое пересыщение [3]. В качестве нетрадиционных растворителей были использованы соединения щелочных и щелочноземельных металлов, оксиды ртути и свинца, медь и ее соединения, магний, цинк и сплавы на их основе, хлористое серебро [4].

Алмазы, полученные в системах, содержащих магний, могут обладать полупроводниковыми свойствами при легировании этих систем бором, кроме того, магний является не только растворителем углерода, но и геттером азота [5]. В аппарате высокого давления азот присутствует в качестве неконтролируемой составляющей воздуха.

Известно, что основными примесями, которые способны входить в алмазную решетку, являются азот и бор [6]. В природных алмазах примесный азот, в основном, присутствует в виде агрегатных центров, в синтетических – в виде одиночных изолированных атомов замещения. На этом основывается классификация алмазов на типы. Примесь бора, при отсутствии в кристаллах азота, обуславливает полупроводниковые свойства кристаллов [7].

Получение таких полупроводниковых кристаллов не представляет значительных сложностей [8]. Необходимыми и достаточными для этого условиями являются легирование ростовой системы бором [9] или его соединениями и введение добавок, связывающих азот. Так, в качестве геттера азота могут быть использованы Ti, Zr, Al [10]. Для легирования бором – B_2O_3 и BN [11].

Однако получить полупроводниковые кристаллы типа Пв возможно и без применения легирования ростовой среды и введения борсодержащих добавок. В системах на основе магния, вследствие высоких р, Т-условий кристаллизации в них алмазов, происходит образование нитрида магния, препятствующее захвату примесей азота в процессе роста, а также захвату растущим кристаллом неконтролируемой примеси бора.

3. Цель и задачи исследования

Целью настоящей работы было изучение дефектно-примесного состава монокристаллов алмаза, выращенных в системах на основе магния методом ИК-спектроскопии.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- выращивание монокристаллов алмазов в сплавах-растворителях углерода на основе магния;
- исследование дефектно-примесного состава полученных монокристаллов алмаза методом ИК-спектроскопии.

4. Материалы и методы исследования дефектно-примесных центров алмазов, полученных в системе магний-углерод

Выращивание монокристаллов алмаза в сплавах-растворителях углерода на основе магния проводилось в аппарате высокого давления типа «тороид» ТС-20 при давлении 7,7–8,2 ГПа и температуре 1800–2000 °С. Длительность циклов выращивания составляла 10 минут. Для проведения экспериментов была разработана ячейка высокого давления [12], позволяющая проводить выращивание монокристаллов в области термодинамической стабильности.

Контроль температуры выращивания осуществлялся по значениям мощности и тока нагрева ростовой ячейки, обеспечивающих необходимый уровень температуры и ее распределения, которые предварительно определяются путем построения соответствующих зависимостей $T=f(W, I)$ с использованием термопары. В качестве основных рабочих были использованы датчики ПП1 (PI/PIRh 10) и ПР 30/6 (PIRh30/PIRh6).

Измерение давления в реакционном объеме АДВ при комнатной температуре проводилось по методике, основанной на фиксировании полиморфных фазовых превращений реперных веществ, сопровождающихся резким (скачкообразным) изменением электросопротивления при достижении определенного давления [13]. В качестве реперных материалов были выбраны висмут, тантал, теллурид и селенид свинца.

Спектры ИК-поглощения были получены с использованием комплекса ИК-Фурье спектроскопии Nicolet Instrument Corporation – Nexus, состоящего из ИК-Фурье спектрометра Nicolet 6700 и сопряженного с ним ИК-микроскопа Nicolet Continuum.

5. Особенности дефектно-примесного состава монокристаллов алмаза, выращенных в системе на основе магния

Исследования методом ИК-спектроскопии выявили следующие особенности в дефектно-примесном составе выращенных монокристаллов.

В однофононной области присутствует полоса поглощения при 1290 см^{-1} , а также сопутствующая ей полоса поглощения при 1335 см^{-1} (рис. 1), которые указывают на наличие в кристалле D-центров, представляющих собой два примесных атома бора и азота, находящихся в соседних узлах решетки [14]. Кроме того, в кристаллах присутствует полоса поглощения при 1007 см^{-1} , которая наблюдалась в алмазах, выращенных в присутствии Al, Ga или Si [15].

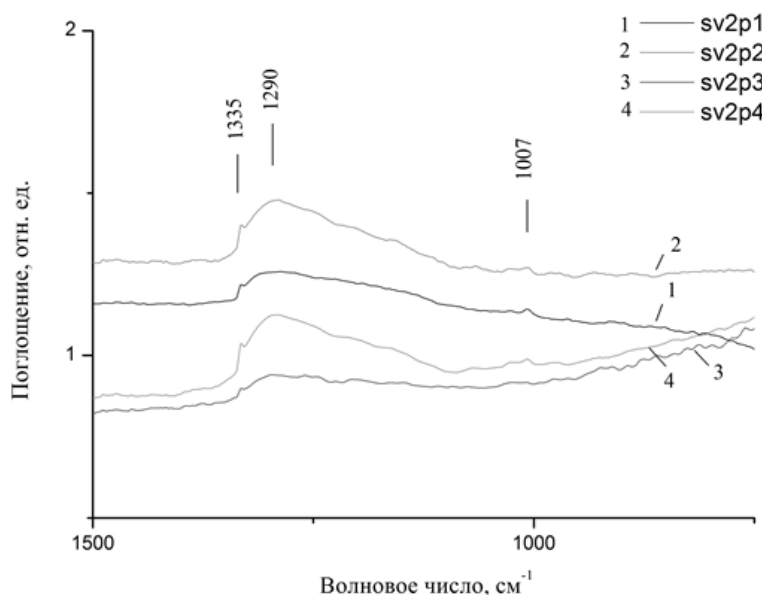


Рис. 1. Спектры ИК-поглощения алмаза в однофононной области, снятые в различных секторах кристалла

Увеличение количества D-центров в кристалле приводит к деформации кристаллической решетки, в результате чего на картинах ИК-спектров собственные решеточные колебания не проявляются или проявляются слабо (рис. 2).

Концентрация бора в паре B-N (компенсированный бор) рассчитана с помощью соотношения [16]:

$$N_B = 1,6 \cdot 10^{17} \alpha_{1290},$$

где α_{1290} – коэффициент поглощения в максимуме полосы 1290 см^{-1} . Точность измерения $\pm 2\%$.

В области проявления собственных решеточных колебаний наблюдается система поглощения, связанная с некомпенсированным бором с характерными пиками при $2460, 2810$ и 2920 см^{-1} (рис. 3). Концентрация некомпенсированного бора в кристалле рассчитана с помощью соотношения [16]:

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

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

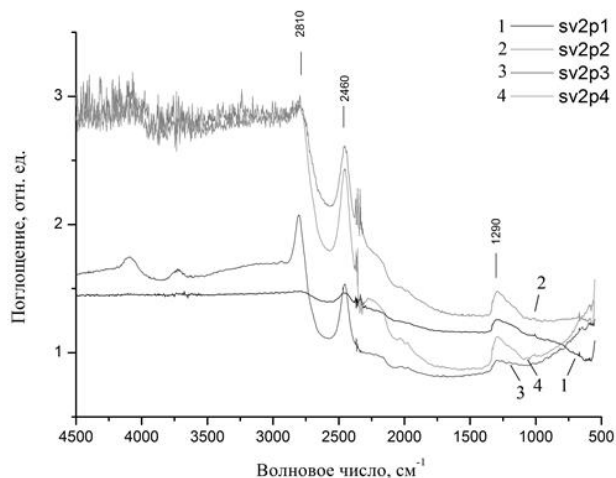


Рис. 2. Спектры ИК-поглощения алмаза, выращенного в системе магний-углерод, снятые в различных точках кристалла

В табл. 1 приведены коэффициенты поглощения для D-центров (α_{1290}), некомпенсированного (одиночного) бора (α_{2810}) и рассчитанные концентрации в различных точках исследованных кристаллов. Соотношение между концентрациями этих борсодержащих центров $\sim 10^3$.

Таблица 1

Концентрация бора в различных секторах алмаза

Образец	Зона	$\alpha_{2810}, \text{см}^{-1}$	$N_A - N_D, \text{см}^{-1}$	$\alpha_{1290}, \text{см}^{-1}$	$N_B, \text{см}^{-1}$
Sv1	p1	49	$2,7 \cdot 10^{15}$	16	$2,5 \cdot 10^{18}$
	p2	35	$1,9 \cdot 10^{15}$	9	$1,5 \cdot 10^{18}$
Sv2	P1	42	$2,3 \cdot 10^{15}$	65	$10,4 \cdot 10^{18}$
	P2	78	$4,2 \cdot 10^{15}$	13	$2,1 \cdot 10^{18}$
	P3	182	$9,8 \cdot 10^{15}$	18	$2,9 \cdot 10^{18}$
	P4	110	$6 \cdot 10^{15}$	13	$2,1 \cdot 10^{18}$
Sv3	P1	44	$2,4 \cdot 10^{15}$	13	$2,1 \cdot 10^{18}$

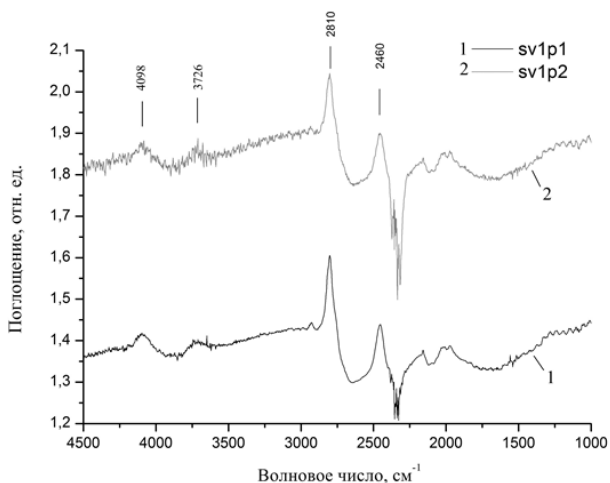


Рис. 3. Спектры ИК-поглощения алмаза в области проявления собственных решеточных колебаний, снятые в различных секторах кристалла

Кроме того, в выращенных кристаллах, в которых не наблюдается деформация кристаллической решет-

ки, и проявляются собственные решеточные колебания, присутствует полоса поглощения при 2810 см^{-1} , соответствующая примеси бора, а также полосы в области многофононного поглощения при 3726 см^{-1} и 4098 см^{-1} (рис. 3). Эти пики относятся к электронным переходам в примесном боре и являются результатом взаимодействия с колебаниями решетки частотой $LO(L) \approx 0,159 \text{ эВ}$.

Проявление на ИК-спектрах полученных кристаллов полос поглощения, указывающих на наличие в них примесей бора, присутствующих в источнике углерода, позволяет отнести полученные кристаллы к типу Пв, согласно физической классификации [15]. В то же время, отсутствие полос поглощения, обусловленных примесным азотом, дает возможность классифицировать выращенные кристаллы как кристаллы типа Па. Исходя из этого, кристаллы, выращенные в системе Mg – C, можно отнести к комбинированному типу Па+Пв.

6. Выводы

В ростовой системе магний-углерод при давлении 7,7–8,2 ГПа и температуре 1800–2000 °С были получены структурно-совершенные монокристаллы алмаза.

Исследование кристаллов алмаза, выращенных в системах на основе магния методом ИК-микроскопии, показало, что основной структурно входящей примесью в решетке выращенных кристаллов алмаза являются атомы бора. Атомы бора проявляют характерные полосы поглощения в оптических спектрах при 1290, 2460, 2810 и 2920 см^{-1} .

В выращенных кристаллах алмаза примесь бора присутствует в различных формах: В–N комплексы (D-центры) и некомпенсированный (одиночный) бор.

Отсутствие на ИК-спектрах кристаллов алмаза, выращенных в системе Mg–C полос поглощения, соответствующих примесному азоту, а также наличие в них примеси бора, позволяет классифицировать выращенные кристаллы как кристаллы смешанного типа Па+Пв.

Литература

1. Пат. 1315778 Великобритания, Int. С 01 В 31/06. Method of diamond synthesis [Текст] / Шульженко А. А., Гетьман А. Ф. – Оpubл. 12.08.71.
2. Пат. 954019 Канада, Int. С 01 В 31/06. Method of diamond synthesis [Текст] / Шульженко А. А., Гетьман А. Ф. – Оpubл. 03.09.74.
3. Шульженко, А. А. Особенности роста алмаза в системах на основе магния [Текст] / А. А. Шульженко, Н. В. Новиков, Г. В. Чипенко // Сверхтв. матер. – 1988. – № 3. – С. 10–11.
4. Шульженко, А. А. О механизме образования синтетических алмазов [Текст] / А. А. Шульженко // Сверхтвердые материалы в промышленности. – Киев: Госплан УССР, 1973. – С. 9–15.
5. Novikov, N. V. The increase of synthetic diamond growth rate [Text] / N. V. Novikov, A. A. Shul'zhenko // Science and Technology of New Diamond. – 1990. – P. 217–219.

6. Новиков, Н. В. Физические свойства алмаза [Текст]: справочник / Н. В. Новиков, Ю. А. Кочержинский, Л. А. Шульман и др.; под ред. Н. В. Новикова. – К. : Наукова думка, 1987. – 189 с.
7. Чепугов, А. П. Особенности внутренней структуры крупных полупроводниковых монокристаллов алмаза, выращенных методом температурного градиента [Текст] / А. П. Чепугов, И. А. Емельянов, В. В. Лысаковский, О. Г. Лысенко // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент - техника и технология его изготовления и применения. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2012. – Т. 15. – С. 277–282.
8. Chepugov, A. The study of large semiconducting single crystal diamonds zonal-sectorial structure [Text] / A. Chepugov, S. Ivakhnenko, V. Garashchenko // E-MRS 2013 FALL MEETING. – Warsaw, 2013. – С. 46.
9. Чепугов, А. П. Легированные бором монокристаллы алмаза для зондов высоковакуумной туннельной микроскопии [Текст] / А. П. Чепугов, А. Н. Чайка, В. И. Грушко, Е. И. Мицкевич, О. Г. Лысенко // Сверхтвердые материалы. – 2013. – № 3. – С.29–37.
10. Novikov, N. V. Properties of semiconducting diamonds grown by the temperature-gradient method [Text] / N. V. Novikov, T. A. Nachalna, S. A. Ivakhnenko, O. A. Zanevsky, I. S. Belousov, V. G. Malogolovets et al // Diamond and Related Materials. – 2003. – Vol. 12, Issue 10–11. – P. 1990–1994. doi: 10.1016/s0925-9635(03)00317-0
11. Burns, R. Growth of high purity large synthetic diamond crystals [Text] / R. Burns, J. Hansen, R. Spits et al. // Diamond and Related Materials. – 1999. – Vol. 8. – P. 1433–1437. doi: 10.1016/s0925-9635(99)00042-4
12. Коваленко, Т. В. Дослідження спонтанної кристалізації алмаза в системах на основі магнію [Текст] / Т. В. Коваленко, С. О. Івахненко, Н. М. Білявіна, О. О. Шульженко // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология изготовления и применения. – 2007. – Вып. 10. – С. 280–284.
13. Циклис, Д. С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях [Текст] / Д. С. Циклис. – М. : Химия, 1978. – 431 с.
14. Zaitsev, A. M. Optical properties of diamond [Text]: a data handbook / A. M. Zaitsev. – Berlin : Springer, Verlag, 2001. – 502 p.
15. Клюев, Ю. А. ИК-исследования синтетических алмазов [Текст] / Ю. А. Клюев, В. И. Непша, Г. Н. Безруков // Алмазы. – 1972. – № 9. – С. 1–5.
16. Chepurov, A. I. High-Pressure, High-Temperature Processing of Low-Nitrogen Boron-Doped Diamond [Text] / A. I. Chepurov, A. P. Yelisseyev, E. I. Zhimulev, V. M. Sonin, I. I. Fedorov, A. A. Chepurov// Inorganic Materials. – 2008. –Vol. 4, Issue 4. – P. 377–381. doi: 10.1134/s0020168508040092