

УДК 666.233 : 535.34

В. Д. Анцыгин, В. А. Гусев, А. А. Калинин, И. Н. Куприянов,
Ю. Н. Пальянов, Г. М. Рылов

(Новосибирск)

**НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ТРАНСФОРМАЦИИ ДЕФЕКТОВ
В СИНТЕТИЧЕСКОМ АЛМАЗЕ
ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ***

Представлены результаты исследования влияния отжига при высоких температурах и давлениях на дефекты реальной структуры синтетического алмаза. Установлено, что поведение оптических систем 658,5 (1,883) и 494 нм (2,51 эВ), связанных с никелевыми центрами, зависит от исходного состояния алмаза. После отжига кристалла при $T = 2100^\circ\text{C}$ в течение двух часов, полученного с низкой скоростью роста ($v = 0,8$ мг/ч), система 494 нм присутствует в спектре поглощения, тогда как система 658,5 нм полностью исчезает. Методами рентгеновской топографии установлено, что в результате воздействия высоких температур и давлений кристалл приобретает более высокую степень структурного совершенства.

Введение. Алмаз, благодаря сочетанию уникальных оптических, электронных, тепловых и люминесцентных свойств, а также радиационной и химической стойкости, является одним из наиболее перспективных материалов для использования в электронной технике. Активные элементы для лазеров, детекторы ионизирующих излучений, теплоотводы, высокотемпературные, радиационно стойкие полупроводниковые и оптоэлектронные приборы — вот далеко не полный перечень устройств, где применение алмаза открывает совершенно новые возможности.

Как и в других широкозонных полупроводниках (диэлектриках), большинство оптических и электронных свойств алмаза определяются наличием примесей и дефектов. В связи с этим исследования дефектно-примесной структуры алмаза, ее формирования в процессе роста кристаллов и трансформации в результате постростовых воздействий имеют особую актуальность.

Как известно, основной примесью, изоморфно входящей в решетку алмаза, является азот [1—3]. Исследования алмазов, полученных в лабораторных условиях из раствора-расплава, показали, что, наряду с азотом, металлы, используемые в качестве растворителей катализаторов, в частности никель, также могут входить в решетку алмаза в виде атомарной примеси [4—6]. На протяжении последних 15 лет проблема примесного никеля в кристаллах синтетического алмаза является предметом пристального внимания. К настоящему времени установлено более десяти различных центров, связанных с никелем [5].

Системы оптического поглощения с бесфононными линиями (БФЛ) 658,5 и 494,0 нм, а также парамагнитный центр с g -фактором 2,0319 обнаруживаются в синтетических алмазах, выращенных с использованием никельсодер-

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 97-05-65195).

жащих растворителей-катализаторов, при концентрации донорного азота в кристаллах более 10 ppm (для алмаза 1 ppm = $1,76 \cdot 10^{17}$ см⁻³) [6, 7]. Происхождение данных особенностей приписывается отрицательно заряженному иону никеля в позиции замещения [5—7].

Как известно, отжиг синтетических алмазов при высоких температурах ($T \geq 1500$ °C) и давлениях ($P \geq 5,5$ ГПа) (P, T -обработка) приводит к агрегации одиночных замещающих атомов азота (C-дефект) в пары атомов в соседних позициях замещения (A-дефект) [8]. В результате исследований синтетических алмазов, содержащих примесь азота и никеля, установлено [9], что при таких температурах, когда дефекты C становятся подвижными, системы 658,5 и 494 нм отжигаются, а в спектрах поглощения появляется обширная структура линий (электронно-колебательные системы с БФЛ 732,6 и 793 нм и серия узких линий между 560 и 460 нм). Появление новых оптических систем связано с образованием комплексных никель-азотных центров [9—11].

Синтетические алмазы, выращенные при сравнительно высоких температурах (1500 °C и выше) [12—15] и (или) низких скоростях роста (обычно ниже 1 мг/ч) [14, 15], содержат значительное количество примесного азота в форме дефектов A. Механизм формирования A-центров в процессе роста алмаза еще не выяснен. Рассматриваются два возможных варианта [2, 3, 13—15]: 1) A-центры образуются в результате агрегации C-центров (отжиговый механизм); 2) азот входит в решетку алмаза непосредственно в форме A-центров (ростовой механизм). Однако если используется никельсодержащий растворитель-катализатор, то «ростовые» A-центры сопровождаются никель-азотными центрами, которые образуются в результате высокотемпературного отжига [5, 14].

Можно предположить, что если формирование как A-центров, так и никель-азотных комплексов в алмазе имеет исключительно отжиговый характер, т. е. обусловлено миграцией одиночных атомов азота (и, возможно, вакансий), то отжиг в процессе роста алмаза и постростовой отжиг должны дать приблизительно одинаковые результаты.

В настоящей работе из серии кристаллов синтетического алмаза, полученных в широком диапазоне скоростей роста, выбран образец с минимальной скоростью ($v = 0,8$ мг/ч), в котором присутствуют A-центры и никель-азотные комплексы, и подвергнут высокотемпературному отжигу. Если предположить, что никель-азотные центры образовались при отжиге в процессе роста кристалла, то их дальнейшее поведение при воздействии высоких температур и давлений должно быть аналогичным установленному в работе [9].

Наряду с трансформацией точечных дефектов при P, T -обработке, несомненный интерес представляет также трансформация планарных и линейных неоднородностей, разрешаемых методами рентгеновской топографии. Установлено (см. ссылки, приведенные в обзоре [16]), что наиболее распространенными дефектами в синтетических алмазах являются дислокации, дефекты упаковки, напряжения на границах секторов и зон роста, различного рода включения. Однако в настоящее время данные о влиянии отжига при высоких температурах и давлениях на структурное совершенство монокристаллов синтетического алмаза отсутствуют.

1. Детали эксперимента. Использованный в настоящей работе синтетический алмаз выращен методом температурного градиента на беспрессовом аппарате типа «разрезная сфера» (БАРС) [17]. В качестве растворителя-катализатора использовался сплав Ni—Fe. Рост проводился при температуре 1500 °C и давлении 5,5 ГПа со скоростью 0,8 мг/ч (длительность роста 164 ч). Полученный кристалл массой 0,6 кар имел форму уплощенного октаэдра с габитусными гранями {111} и {100}. Для проведения измерений нижняя часть кристалла с включениями была сошлифована. Спектры поглощения измерялись в центральной области кристалла с использованием диафрагмы диаметром 0,5 мм.

Отжиг кристалла проводился на аппарате БАРС при температуре 2100 °C и стабилизирующем давлении 7,5 ГПа в течение двух часов.

Спектры поглощения в диапазоне 200—900 нм измерялись при $T = 80$ К с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-3100. Измерения поглощения в примесной однофононной области алмаза ($1400—800$ см⁻¹) проводились на спектрофотометре Spresogd M80. Для определения концентрации азота в форме А- и С-дефектов использовались соотношения, полученные в [18, 19].

Для визуализации и изучения протяженных дефектов кристаллической решетки и их распределения в объеме кристалла применялись наиболее эффективные для указанных целей рентгеновские методы трансмиссионной топографии, стереотопографии, ограниченной топографии [20, 21].

Для получения топограмм использовались MoK_α -излучение и рефлексy 111 и 220.

2. Результаты и обсуждение. 2.1. Оптическая спектроскопия. Спектры поглощения в видимом и ИК-диапазонах исходного кристалла представлены на рис. 1, а и 2, а, где α — коэффициент поглощения. Вследствие низкой скорости выращивания, во-первых, доминирующей формой азотных центров в кристалле являются дефекты А ($N_A = 197$ ppm, $N_C = 35$ ppm). Во-вторых, в спектре поглощения в видимом диапазоне присутствует ряд линий, характерных для кристаллов, прошедших высокотемпературную обработку [9, 22]. Причем одновременно обнаруживаются как линии, соответствующие довольно простым по структуре дефектам (системы 658,5 и 494 нм по существующим представлениям связаны с дефектом Ni_5^- [5]), так и линии, соответствующие более сложным образованиям (линия 546,6 нм связана с дефектами, включающими в себя никель, 2–3 атома азота и вакансии [11]).

Сопоставление полученных результатов с данными работы [9] показывает, что спектр поглощения кристалла до P , T -обработки качественно совпадает со спектром поглощения образца, подвергнутого отжигу при $T \sim 1600$ °С, т. е. оптические центры, образующиеся в результате высокотемпературного отжига, в нашем случае сформировались непосредственно в процессе роста кристалла (см. таблицу).

На рис. 1, б и 2, б представлены спектры поглощения в видимом и ИК-диапазонах, полученные после отжига исследуемого кристалла при $T = 2100$ °С в течение двух часов. В результате P , T -обработки произошла полная агрегация дефектов С в А-дефекты, что сопровождалось просветлением образца в видимой и ближней УФ-областях спектра. На вставке к рис. 1 видно, что в коротковолновой области поглощения образца присутствуют широкая вибронная полоса с максимумом около 430 нм и ряд бесфононных линий: 478,9; 473; 467,5; 366,7; 363,6 и 360,1 нм. Данные линии поглощения связаны с электронными переходами в оптических центрах S2 и S3 [3]. Зеленая люминесценция исходного кристалла, характерная для этих центров, указывает на то, что они могут образовываться непосредственно в процессе роста алмаза. После отжига интенсивность зеленой люминесценции существенно возросла, что свидетельствует об увеличении концентрации центров S2 и S3 и (или) уменьшении концентрации тушащих дефектов.

Из сравнения спектров, представленных на рис. 1, видно, что после P , T -обработки система 658,5 нм (БФЛ 658,5 нм и фононные повторения при 650,5; 647,4; 637,2 нм) и система 732 нм (БФЛ 732,6 нм и линии фононных повторений при 710,6 и 690,5 нм) исчезли, остальные линии, обнаруженные в спектре исходного кристалла, лишь изменились по интенсивности.

Особого внимания заслуживает тот экспериментальный факт, что интенсивность поглощения системы 494 нм в результате P , T -обработки не изменилась. Как известно, данная система является сопутствующей системе 658,5 нм [5], и после отжига при $T = 1600—1700$ °С в спектрах поглощения эти системы отсутствуют [9]. Более того, величина поглощения именно системы 494 нм наилучшим образом коррелирует с величиной ЭПР-сигнала, приписываемого дефекту Ni^- в позиции замещения [5]. Причины различного отжигового поведения оптических систем 658,5 и 494 нм не ясны, однако полученный результат указывает на то, что отнесение этих систем к одному оптическому центру [5, 23] едва ли правомерно.

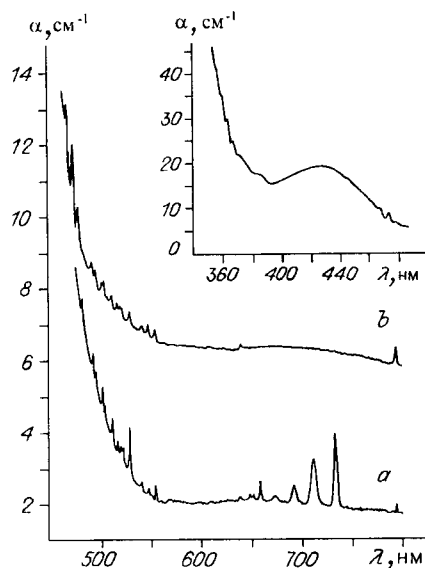


Рис. 1. Спектр поглощения кристалла синтетического алмаза до отжига (*a*) и после отжига при $T = 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение двух часов (*b*).

Измерения проведены при $T = 100\text{ K}$. Спектр (*b*) смещен вверх на 7 cm^{-1} . На вставке представлено продолжение спектра (*b*) в область более коротких длин волн

По данным работы [9], в спектрах поглощения отожженных кристаллов можно выделить три группы линий, характеризующихся периодическим расположением (интервал $50 \pm 1\text{ мэВ}$). В таблице звездочкой отмечены линии, наиболее интенсивно проявляющиеся в спектре поглощения. Эти линии имеют одинаковое поведение при отжиге и исчезают после P, T -обработки при $T = 1800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Поэтому данные группы линий были отнесены к одной электронно-колебательной системе [9].

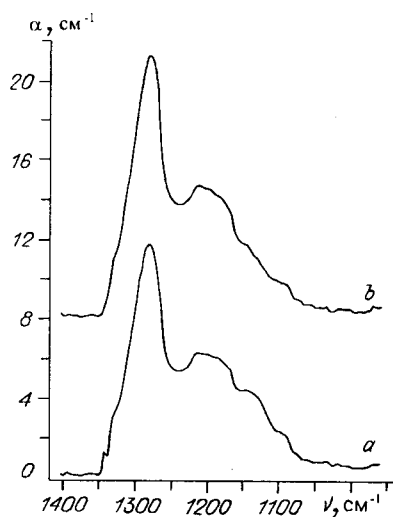


Рис. 2. Спектр поглощения в примесной однофононной области кристалла синтетического алмаза до отжига (*a*) и после отжига при $T = 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение двух часов (*b*).

Спектр (*b*) смещен вверх на 8 cm^{-1}

Линии оптического поглощения в кристалле синтетического алмаза
и их поведение при Р, Т-обработке

Положение линий поглощения		После Р, Т-обработки при $T = 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$
λ , нм	E , эВ	
793,9	1,562	↑
*732,6	1,693	×
*710,6	1,745	×
*690,5	1,796	×
*671,4	1,847	×
658,5	1,883	×
650,5	1,906	×
647,4	1,915	×
639,8	1,938	↑
637,2	1,946	×
553,6	2,240	↓
547,4	2,265	↑
539,5	2,298	↓
528,0	2,348	↓
520,7	2,381	↓
518,7	2,391	↓
516,1	2,403	↓
*511,2	2,426	↓
503,1	2,465	↔
*501,0	2,475	↓
494,0	2,510	↔
*491,5	2,523	↓
*481,7	2,574	↓
478,4	2,592	↑
473,8	2,617	↑
468,0	2,649	↑

Обозначения: ↑ — возрастают; ↓ — убывают; ↔ — не изменяются; × — полностью исчезают.

В настоящей работе установлено, что поведение отмеченных выше групп линий при Р, Т-обработке в исследуемом кристалле не синхронно. После отжига при $T = 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (см. таблицу) линии 511,2; 501,0; 491,5 и 481,7 нм, хотя и уменьшились по интенсивности, но продолжают присутствовать в спектре поглощения, тогда как система 732 нм полностью исчезла. По-видимому, система 732 нм и вышеуказанные линии связаны с близкими по структуре, но все же разными оптическими центрами.

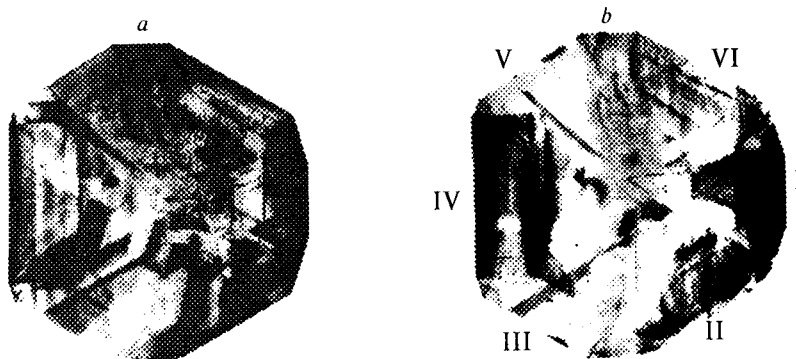


Рис. 3. Рентгеновские трансмиссионные топограммы кристалла синтетического алмаза до отжига (*a*) и после отжига при $T = 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение двух часов (*b*).

MoK_{α} — излучение, отражение 111 , $\times 5$. Направление $[111]$ перпендикулярно плоскости рисунка. Вектор дифракции находится в плоскости рисунка и направлен вправо. Числа I—VI использованы для удобства описания топограмм

2.2. Рентгеновская топография. На рис. 3, *a* представлена рентгеновская трансмиссионная топограмма кристалла, полученная до P , T -обработки. В отличие от большинства синтетических алмазов, имеющих довольно высокую плотность дислокаций [16, 24], исследуемый кристалл содержит небольшое количество этих дефектов. Прямолинейные ростовые дислокации преимущественно винтового типа представлены единичными линиями, идущими от центра к периферии кристалла. Другой характерной особенностью реальной структуры исходного образца является наличие обширных по площади дефектов упаковки. На топограмме (см. рис. 3, *a*) они видны по всему кристаллу, и общее число их более 12.

Можно отметить также наличие повышенного фона топограмм, выражающегося в том, что все поле снимков серого цвета (это является одной из причин уменьшения контраста структурных дефектов). Причинами такого фона могут быть как диффузное рассеяние рентгеновских лучей, так и рентгеновская флуоресценция.

Рентгеновская трансмиссионная топограмма кристалла после отжига при $T = 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение двух часов представлена на рис. 3, *b*. Для удобства описания топограммы в кристалле выделены центральная область и шесть периферийных областей, обозначенных цифрами от I до VI. Основное отличие областей I, III, V от областей II, IV, VI заключается в том, что первые образованы секторами роста октаэдра, а последние — секторами роста октаэдра и куба. При сравнении топограмм на рис. 3, *a* и *b* видно, что после P , T -обработки в образце повсеместно произошли заметные изменения. Многие дефекты упаковки исчезли, а конфигурации других претерпели значительные изменения с тенденцией к уменьшению размеров и интенсивности. В областях II, IV и VI образовались густые сетки дислокаций и полос скольжения. Изменилась конфигурация металлических включений, вокруг которых образовались плотные облака петлеобразных дислокаций и, вероятно, микротрещин. Значительно уменьшился фон топограммы, центральная область и области III и V практически очистились от дефектов, обнаруженных до P , T -обработки.

Значительную ясность в распределение дефектов по глубине образца внесла съемка стереотопограмм. Оказалось, что сетки дислокаций и полос скольжения, появившиеся в областях II, IV и VI, расположены на границах раздела секторов роста $\{111\}$ и $\{100\}$. Плотная группа дефектов дислокационного типа, образовавшаяся в области I, находится вблизи верхней грани кристалла.

Изменения в реальной структуре алмаза, очевидно, связаны как со снятием температурного барьера скольжения по плоскостям $\{111\}$, так и с усилением диффузионных процессов, также приводящих к снятию барьеров подвижности частичных дислокаций, связанных с дефектами упаковки.

Ослабление фона рентгеновских топограмм указывает на то, что основная причина высокого фона топограмм исходного кристалла — диффузное рассеяние рентгеновских лучей, а не рентгеновская флуоресценция.

Заключение. В работе представлены результаты исследования влияния *P*, *T*-обработки на дефекты реальной структуры синтетического алмаза. Отличительной особенностью исследованного кристалла является то, что в исходном состоянии основные примеси (азот и никель) присутствовали как в виде одиночных атомов (и ионов), так в виде различных комплексов. После *P*, *T*-обработки кристалла при $T = 2100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение двух часов обнаружено, что в отличие от системы 658,5 нм система 494 нм присутствует в спектре поглощения. Установлено, что поведение при отжиге некоторых линий поглощения, связанных с никель-азотными комплексами, отличается от обнаруженного ранее в работе [9]. Совокупность полученных результатов показывает, что формирование комплексных никель-азотных центров в процессе роста кристаллов синтетического алмаза не обусловлено исключительно отжигом.

Обнаружено, что *P*, *T*-обработка оказывает существенное влияние на дефекты кристаллической решетки, разрешаемые методами рентгеновской топографии, прежде всего дефекты упаковки.

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты показывают, что отжиг синтетических алмазов при высоких температурах и давлениях может использоваться для повышения степени структурного совершенства кристаллов. Данный факт представляет несомненный интерес для создания элементной базы алмазной электроники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaiser W., Bond W. L. Nitrogen, a major impurity in common type I diamond // *Phys. Rev.* 1959. 115. P. 857.
2. Соболев Е. В. Азотные центры и рост кристаллов природного алмаза // *Проблемы петрологии земной коры и верхней мантии.* Новосибирск: Наука, 1978. С. 245.
3. Бокий Г. Б., Безруков Г. Н., Клюев Ю. А. и др. Природные и синтетические алмазы. М.: Наука, 1986.
4. Collins A. T., Spear P. M. Optically active nickel in synthetic diamond // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1982. 15. P. 1183.
5. Clark D., Collins A. T., Woods G. S. Absorption and luminescence spectroscopy // *The Properties of Natural and Synthetic Diamond* /Ed. J. E. Field. London: Academic Press, 1992. P. 35.
6. Collins A. T., Kanda H., Burns R. C. The segregation of nickel-related optical centres in the octahedral growth sectors of synthetic diamond // *Philos. Mag. B.* 1990. 61. P. 797.
7. Isoya J., Kanda H., Norris J. R. et al. Fourier-transform and continuous-wave EPR studies of nickel in synthetic diamond: Site and spin multiplicity // *Phys. Rev. B.* 1990. 41. P. 3905.
8. Evans T. Aggregation of nitrogen in diamond // *The Properties of Natural and Synthetic Diamond* /Ed. J. E. Field. London: Academic Press, 1992. P. 259.
9. Lawson S. C., Kanda H. An annealing study of nickel point defects in high-pressure synthetic diamonds // *J. Appl. Phys.* 1993. 73. P. 3967.
10. Nadolinny V. A., Yelisseyev A. P. Structure and creation conditions of complex nitrogen-nickel defects in synthetic diamonds // *Diamond Relat. Mater.* 1993. 3. P. 1196.
11. Yelisseyev A. P., Nadolinny V. A. Photoinduced absorption lines related to nickel impurity in annealed synthetic diamonds // *Diamond Relat. Mater.* 1995. 4. P. 177.
12. Гонтарь А. Г., Ивахненко С. А., Романко Л. А. Свойства монокристаллов алмаза, выращенных методом температурного градиента // *Перспективы применения алмазов в электронике и электронной технике: Тез. докл. конф. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 79.*
13. Kanda H., Yamaoka S. Inhomogeneous distribution of nitrogen impurities in {111} growth sectors of high pressure synthetic diamond // *Diamond Relat. Mater.* 1993. 2. P. 1420.
14. Анцыгин В. Д., Борздов Ю. М., Гусев В. А. и др. Особенности оптических свойств крупных синтетических алмазов, выращенных на аппарате типа «разрезная сфера» // *Автометрия.* 1995. № 5. С. 10.
15. Пальянов Ю. Н., Хохряков А. Ф., Борздов Ю. М. и др. Условия роста и реальная структура кристаллов синтетического алмаза // *Геология и геофизика.* 1997. 38, № 5. С. 882.

16. Lang A. R., Moore M., Walmsley J. C. Diffraction and imaging studies of diamond // The Properties of Natural and Synthetic Diamond /Ed. J. E. Field. London: Academic Press, 1992. P. 215.
17. Пальянов Ю. Н., Малиновский И. Ю., Борздов Ю. М. и др. Выращивание крупных кристаллов алмаза на беспрессовых аппаратах типа «разрезная сфера» // ДАН СССР. 1990. 315, № 5. С. 1221.
18. Woods G. S., van Wyk J. A., Collins A. T. The nitrogen content of type Ib synthetic diamond // Philos. Mag. B. 1990. 62. P. 589.
19. Woods G. S., Purser G. C., Mtimkulu A. S. S., Collins A. T. The nitrogen content of type Ia natural diamonds // J. Phys. Chem. Solids. 1990. 51. P. 1191.
20. Lang A. R. X-ray topography — methods and interpretation // Modern Diffraction and Imaging Techniques in Material Science /Eds. S. Amelinckx, R. Gevers, J. van Landuyt. North-Holland, Amsterdam, 1978. P. 623.
21. Tanner B. K. X-ray Diffraction Topography. Oxford: Pergamon, 1977.
22. Collins A. T., Stanley M. Absorption and luminescence studies of synthetic diamond in which the nitrogen has been aggregated // J. Phys. D: Appl. Phys. 1985. 18. P. 2537.
23. Lowther J. E. Nickel defect centers in diamond // Phys. Rev. B. 1995. B51, N 1. P. 91.
24. Wierzchowski W., Moore M., Makepeace A. P. W., Yacoot A. X-ray topographic studies and measurement of lattice parameter difference within synthetic diamonds grown by the reconstitution technique // J. Crystal Growth. 1991. 114. P. 209.

Поступила в редакцию 12 сентября 1997 г.

Реклама продукции в нашем журнале — залог Вашего успеха!