

УДК 539.26:548.4

**С. О. Івахненко**, докт. техн. наук<sup>1</sup>; **О. Г. Гонтар**, канд. фіз.-мат. наук<sup>1</sup>;  
**О. О. Занєвський**, канд. хім. наук<sup>1</sup>; **В. М. Ткач**, канд. фіз.-мат. наук<sup>1</sup>;  
**О. М. Куцай**, канд. техн. наук<sup>1</sup>; **Є. В. Івакін**, докт. фіз.-мат. наук<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ, Україна

<sup>2</sup>Інститут фізики ім. Б. І. Степанова НАН Білорусі, м. Мінськ, Білорусь

### **ОСОБЛИВОСТІ ДІАГНОСТИКИ ОПТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОНОКРИСТАЛІВ СИНТЕТИЧНИХ АЛМАЗІВ, ВИРОЩЕНИХ МЕТОДОМ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДІЄНТА ДЛЯ СТВОРЕННЯ ЕТАЛОНІВ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ**

*It has been shown that usually if the syntetic diamond grown on seed crystal in the Fe-Ni system it can demonstrate different yellow coloration. Typically the yellow diamond crystals have distorted cuboctahedral shape. The colourless was distributed as cubic areas and rather irregular patches in yellow crystal. Usually in yellow diamond the colourless area is related with nitrogen centers. It is characteristic for the mixed Ia+Ib type syntetic diamond crystals. But for some crystals it was discovered absence of absorption in one area. It means that concentration of nitrogen less 1 ppm. It is characteristic for the crystals of the mixed type Ib+IIa . It has been shown how useful this growing technicue for studying of the syntetic diamond optical properties.*

Сучасне матеріалознавство передбачає використання алмаза як функціонального матеріалу в багатьох галузях. Основні його фізичні властивості – висока твердість і теплопровідність, унікальні трибологічні характеристики, широкий спектральний діапазон пропускання випромінювання – визначають постійне розширення сфери практичного застосування моно-кристалів алмаза. У зв'язку з цим актуальною проблемою стає отримання монокристалів з необхідним дефектно-домішковим складом і відтворюваними властивостями. Для забезпе-чення практичного використання важливо мати універсальні і безконтактні методи достатньо швидкого визначення параметрів реальної кристалічної структури, дефектно-домішкового складу, просторово-кутового розподілу теплопровідності та їх взаємозв'язку. В наш час уже розроблені і використовуються різні методи атестації алмазів по багатьох параметрах. При цьому, залежно від характеристики, що вимірюється, потрібен певний метод і апаратура. Так, для виявлення оптично активних дефектів використовують методи спектроскопії пропу-скання в широкому діапазоні спектра, для визначення радіаційних переходів застосовують метод люмінесценції і катодолюмінесценції, для визначення парамагнітного азоту в зразках використовують метод ЕПР. Визначення теплопровідності кристалів, яка залежить від кон-центрації ряду дефектів, потребує застосування особливих методів експериментальної теплофізики. Висока теплопровідність алмаза накладає певні обмеження на можливість застосу-вання контактних методів для його теплової атестації, а відомі оптичні методи не дають на-дійних результатів через ряд додаткових параметрів конкретного зразка.

Фізичні властивості монокристалів алмаза залежать від їх дефектно-домішкового складу та кількості домішок заміщення вуглецю у решітці алмазу – азоту та бору. Це однозначно обумовлює теплопровідність різноманітних типів алмаза та дозволяє прогнозувати її під час вирощування монокристалів із використанням методів легування їх вище визначеними домішками. Синтетичні монокристали алмаза, одержані за високих тисків та температур, можуть змінювати свої фізичні властивості залежно від складу середовища кристалізації, швидкості росту, особливостей будови дефектно-домішкових центрів і тому в процесі варіювання умов вирощування виникає можливість цілеспрямовано керувати ними для одержання зразків алмаза для конкретного застосування.

Сучасний розвиток вирощування монокристалів алмаза на затравці методом температурного градієнта дозволяє вирощувати монокристали 4 основних типи алмазів (згідно з фізичною класифікацією) – Ia, Ib, IIa, IIb та змішаних типів Ia + Ib, IIa + Ib. Фізичні властивості таких алмазів залежно від умов вирощування можуть дуже різнитися, і тому важливим є кількісна ідентифікація їх дефектно-структурного стану та його вплив на фізичні властивості, у першу чергу, на теплопровідність.

Для вирощування монокристалів синтетичних алмазів застосовувався диференціально-резистивний метод створення температурного градієнта, який дозволяє підтримувати протягом тривалого періоду часу достатньо однорідні осьові, радіальні градієнти температур та їх співвідношення між собою. Цей метод дозволяє також шляхом комп'ютерного моделювання задавати та варіювати вихідні значення градієнтів температури. Кінетика росту монокристалів алмаза на затравці залежить від величини градієнта температури. Величини градієнтів температури, в свою чергу, визначаються перепадами температури на фронті кристалізації і на межі розчинення джерела вуглецю. В процесі дослідження кінетики росту монокристалів алмаза в різних ростових системах величина осьових градієнтів змінювалась в межах від 0,5 до 5,0 град/мм (за висоти розчинника 4,0 мм). Використовувались затравочні системи, які склались із 1 чи 3 затравок; у всіх випадках затравки розташовувались до розчинника площиною куба (звичайно це квадрат 0,2x0,2 мм); використовувався бар'єрний шар із платини (пластинка товщиною 0,1 мм у вигляді квадрата 1,5x1,5 мм).

Склад сплавів-розчинників та варіювання температури вирощування монокристалів дозволяли отримувати монокристали алмаза типів Ib, Ia+Ib (сплав-розчинник Fe–Ni), IIa (сплав-розчинник Fe–Al) і IIb (сплав-розчинник Fe–Al–B), які залежно від швидкості росту можуть захоплювати частинки розчинника і змінювати свою структурну досконалість. Дослідження кінетики росту в разі варіювання швидкостей від 0,5 до 5,0 мг/год дозволили визначити, що максимальні швидкості росту для отримання структурно досконалих зразків монокристалів складають 2,7 мг/год під час вирощування алмазів типу Ib і Ia+Ib; ~ 1 мг/час та 1,6 мг/год – типу IIa і IIb відповідно. Кристали мали кубооктаедричний габітус із переважним розвитком граней октаедра.

У разі монокристалів синтетичного алмаза дефектно-домішковий склад формується безпосередньо в процесі вирощування. Однак для утворення в алмазах непарамагнітних азотних агрегатних дефектів, що не впливають на колір алмаза, потрібні температури, що значно перевищують використовувані в існуючій технології вирощування крупних монокристалів [1, 2]. Тому застосування високотемпературної термобаричної обробки вирощених монокристалів алмаза являє собою альтернативну можливість впливу на дефектно-домішкову структуру кристалів з метою зміни кольору.

Найпоширенішим способом впливу на вміст домішкового азоту в алмазах під час вирощування є також використання геттерів азоту. Крім того, згідно з [3] вирощування алмазів із розплавів металів за підвищених температур також знижує кількість домішкового азоту в кристалах. Дані методики дозволяють запобігти входженню в алмаз, що росте, азоту, який перебуває в реакційній шихті.

Таким чином, підхід до рішення завдання вирощування бездомішкових (по азоту) монокристалів алмаза має містити в собі як використання геттерів азоту, так і використання відповідних джерел вуглецю.

З безбарвних та жовтих кристалів було виготовлено алмазні пластини завтовшки 1 – 1,5 мм. Пластини було виготовлено методом шліфування з використанням чавунних планшайб. Спеціальний верстат дозволяв одержувати зразки з високим ступенем плоскопаралельності граней.

Із відібраних чистих безколірних кристалів кубооктаедричного габітусу № 6, № 7, № 8 шляхом двостороннього шліфування було виготовлено пластинки завтовшки 1,0 – 1,5 мм. Базова площина пластинок є паралельною грані росту  $\{100\}$ .

Кристал кубооктаедричного габітусу № 10 жовтого кольору був розрізаний навпіл. Схема розрізу кристала показана на рис. 1.

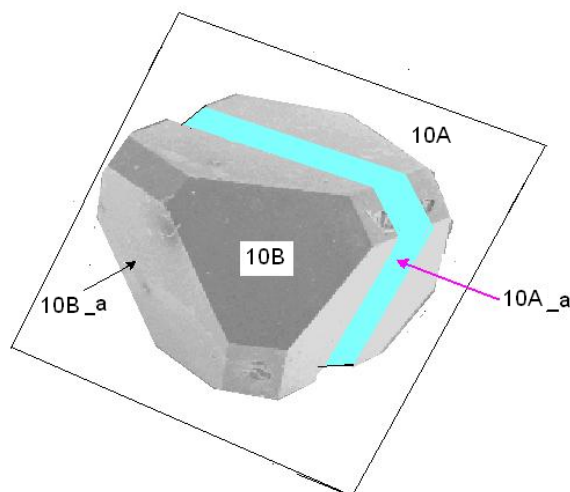


Рис. 1. Схема розрізу кристала № 10.

З частини кристала 10B було виготовлено пластину з базовою площиною паралельною грані росту  $\{111\}$  (рис. 1 – 10B\_a). З частини кристала 10A було виготовлено пластину з базовою площиною паралельною площині розрізу кристалу № 10 (рис. 1 – 10A\_a). Загальний вид виготовлених зразків – алмазних пластин наведено на рис. 2.

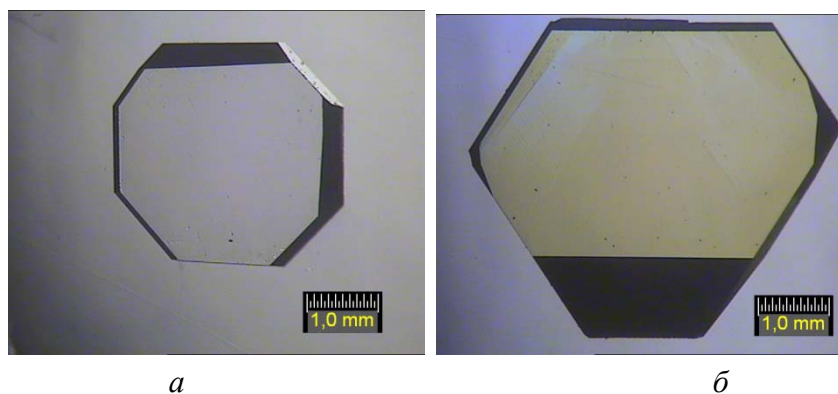


Рис. 2. Загальний вид пластин № 8 (а) та № 10В (б).

Попередній контроль однорідності виготовлених пластин та їх чистоти виконувався на оптичному мікроскопі в прохідному світлі. Зображення кристалів в процесі проходження світла візуалізувалося цифровою фотокамерою. По цих зображеннях, по кольору та інтенсивності забарвлення визначалися однорідність пластин та ділянки для визначення, за спектрофотометричними даними, типу та концентрації домішок.

В інфрачервоному діапазоні довжин хвиль від  $4000$  до  $200 \text{ см}^{-1}$  ( $2,5 - 50 \text{ мкм}$ ) спектральну залежність величини пропускання ( $T, \%$ ) та оптичної густини (екстинції) ( $D_v$ ) досліджуваних зразків реєстрували на серійному спектрофотометрі «Specord M80» (Германія). В ультрафіолетовому та видимому спектральних діапазонах оптичні характеристики вимірювали на серійному спектрофотометрі «Specord M40» (Германія) в робочому діапазоні довжин хвиль від  $200$  до  $900 \text{ нм}$ . Для проведення вимірювань використовували плоскопаралельні зразки досліджуваних матеріалів.

Оцінку домішкового складу досліджуваних кристалів виконано по результатах вимірювання ІЧ спектрів в зоні однофононного поглинання та поглинання, обумовленого власними коливаннями алмазної решітки. Додатковим підтвердженням віднесення досліджуваних кристалів до певного класифікаційного типу слугували виміри проведені в УФ-видимому спектральному діапазоні.

Детальний аналіз отриманих результатів показує, що безбарвні кристали (зразки № 6, 7 та 8) належать до алмазів типу Іа. Відсутність поглинання в однофононній області ІЧ-спектру (рис. 3) свідчить про концентрацію в них домішкового азоту менше  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Ці дані також підтверджуються характерним видом оптичних спектрів в УФ-видимому спектральному діапазоні, які ідентичні для всіх цих трьох зразків (рис. 4).

Зразки 10А та 10В по характеру поглинання в однофононній зоні ІЧ-спектра належать до типу Ів. На спектрах ІЧ поглинання проявляються характерні смуги поглинання при  $1110, 1135, 1260 - 1300$  та  $1345 \text{ см}^{-1}$  (рис. 5). По інтенсивності смуги  $1135 \text{ см}^{-1}$  виконано розрахунки вмісту домішкового диспергованого парамагнітного азоту, який знаходиться в алмазі у вигляді атомів заміщення в кристалічній решітці – центри С – по загальноприйнятій класифікації. Концентрація азоту в С-формі  $N_C$  розраховується з використанням коефіцієнта поглинання досліджуваного кристала при  $1135 \text{ см}^{-1}$ :

$$N_C = k\alpha_{1135},$$

де  $k$  – коефіцієнт пропорційності, який може мати значення від  $0,7 \times 10^{18}$  до  $4,4 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$  [4 – 7];  
 $\alpha_{1135}$  – коефіцієнт поглинання на довжині хвилі  $1135 \text{ см}^{-1}$ .

Значення  $k$  взяті як середнє арифметичне із наведених даних становить  $1,9$  і близьке до величини  $k$  визначеної для синтетичних алмазів [5]. За даними інтегральних ІЧ-спектрів кристалів 10А та 10В розраховано, що загальна концентрація азоту в них відповідно становить  $1,33 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$  та  $9,7 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

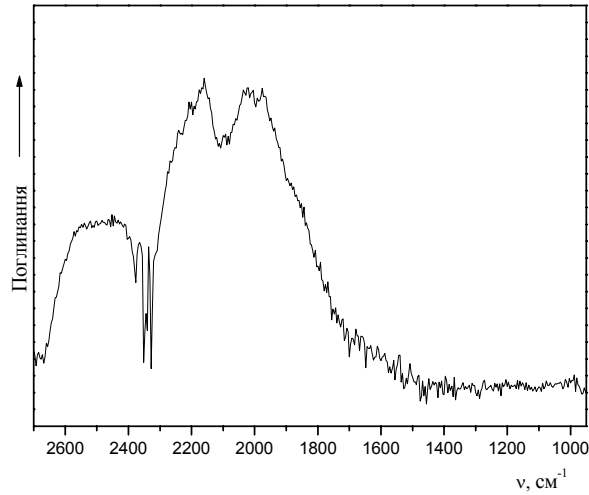


Рис. 3. Спектр ІЧ поглинання кристала алмаза типу ІІа (зразок № 7).

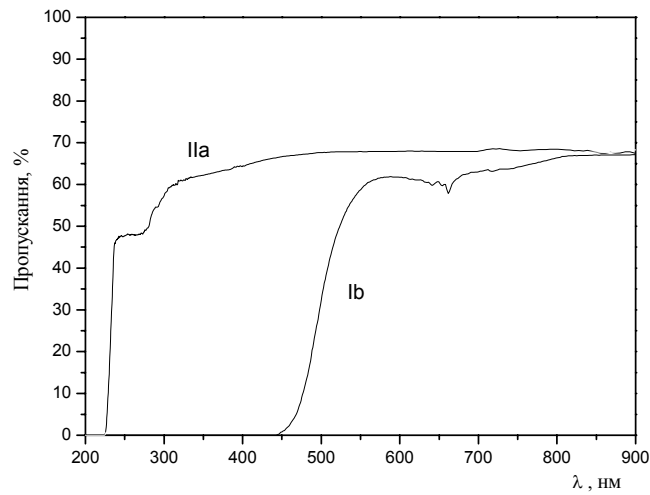


Рис. 4. Спектри пропускання кристалів типу Іb та ІІа в УФ-видимому спектральному діапазоні.

На всіх зразках синтетичних алмазів жовтого кольору чітко ідентифікується серія смуг поглинання (рис. 4) при 661 нм, яка обумовлена включенням до алмазної решітки атомів Ні із ростового середовища у разі синтезу кристалів.

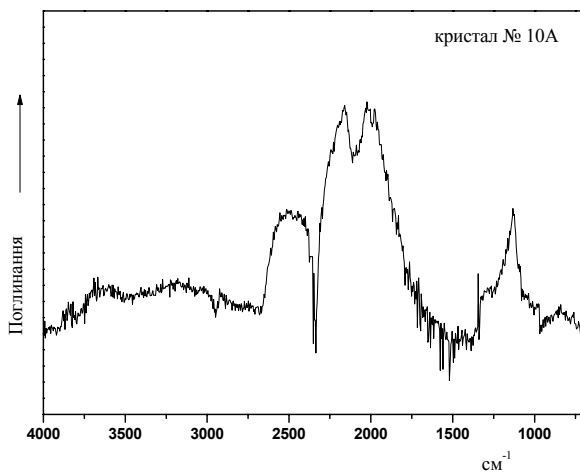


Рис. 5. Оптичні характеристики кристала типу Іb (кристал № 10А) в ІЧ спектральному діапазоні.

Проведено спектральні дослідження локальних ділянок для кристалу 10В (рис. 6). Характерні особливості на ІЧ-спектрах поглинання, отриманих для ділянок 1 (рис. 7) та 3, показують відсутність поглинання в однофоновій зоні, що свідчить про концентрацію домішкового азоту менше  $10^{17}$  см<sup>-3</sup>. Для ділянок 2 (рис. 8) та 4 зафіксовано наявність спектральних особливостей, характерних для кристалів типу Ів. Розрахована концентрація азоту в С-формі становить величину  $1,35 \times 10^{19}$  см<sup>-3</sup> та  $1,37 \times 10^{19}$  см<sup>-3</sup> (табл. 1).

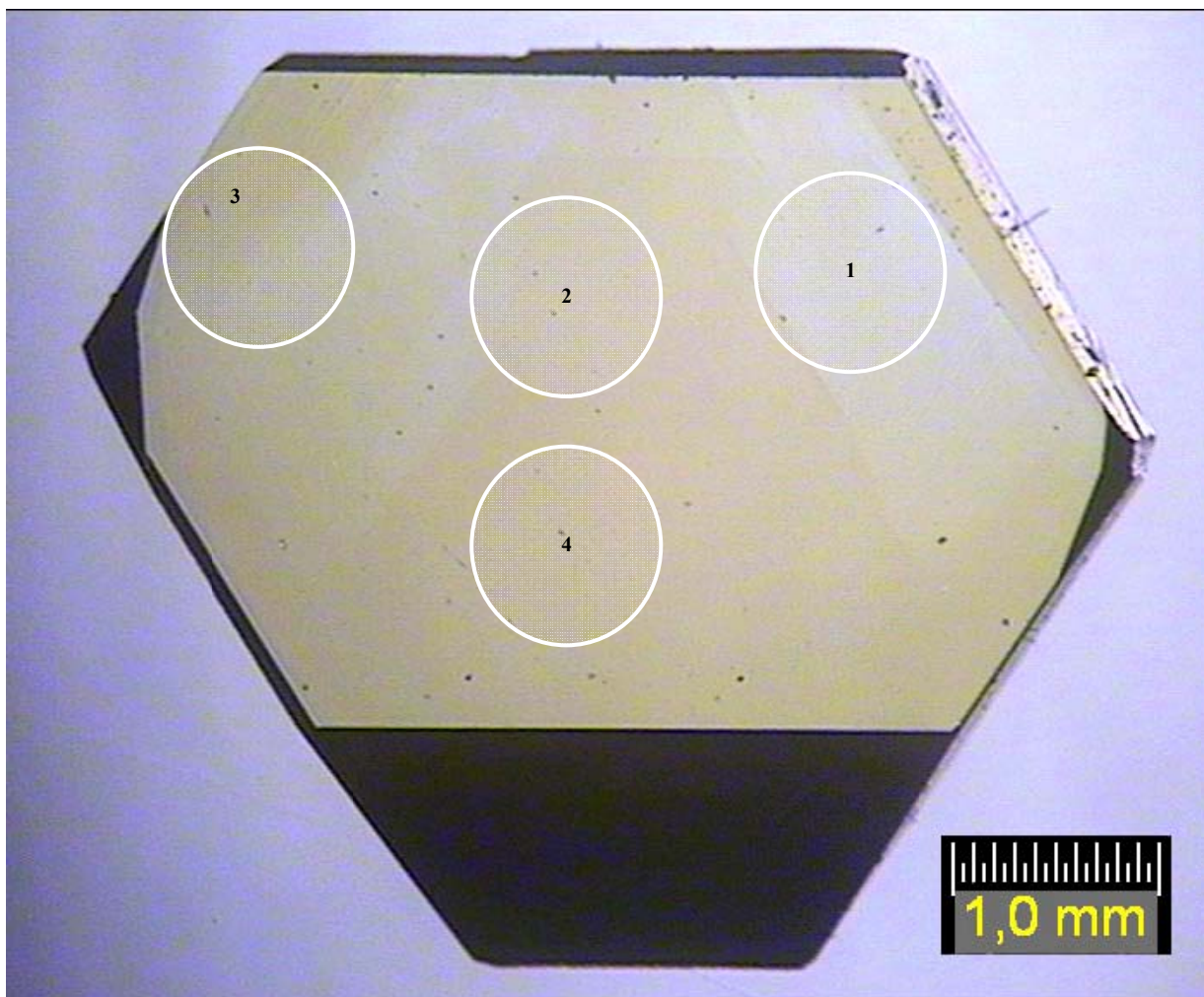


Рис. 6. Положення зон за локальних ІЧ спектроскопічних досліджень кристала 10В.

По результатах рефрактометричних вимірювань встановлено, що теплопровідність кристалів типу Іа становить близько 1800 Вт/(м·К). Для кристала 10В спостерігається кореляція між теплопровідністю і концентрацією домішкового азоту.

Збільшення кількості домішкового азоту призводить до зменшення теплопровідності кристала. В той же час рефрактометричні вимірювання проведені на кристалах змішаного типу Іа + Ів не продемонстрували наявності кореляції між домішково-дефектними характеристиками та теплопровідністю. Такі результати пояснюються тим, що в той час, як для кристала 10В характерна наявність лише однотипних дефектів, обумовлених одиничними атомами азоту, що заміщують вуглецеві атоми в кристалічній решітці, кристали змішаного типу містять різнотипні дефекти як у вигляді одиничного, так і у вигляді сегрегованих атомів азоту.

Таблица 1. Значення концентрації (N) домішкового азоту в С-формі в досліджуваних пластинах алмаза та їх локальних зонах у разі використання значення k за даними різних авторів

№ пластины	$N$ (см <sup>-3</sup> ) $k = 0,9$ [4]	$N$ (см <sup>-3</sup> ) $k = 1,6$ [5]	$N$ (см <sup>-3</sup> ) $k = 0,7$ [6]	$N$ (см <sup>-3</sup> ) $k = 4,4$ [7]	$N$ (см <sup>-3</sup> ) $\Sigma k/4$
6	$<10^{17}$	$<10^{17}$	$<10^{17}$	$<10^{17}$	$<10^{17}$
7	$<10^{17}$	$<10^{17}$	$<10^{17}$	$<10^{17}$	$<10^{17}$
8	$<10^{17}$	$<10^{17}$	$<10^{17}$	$<10^{17}$	$<10^{17}$
10A	$6,3 \cdot 10^{18}$	$1,13 \cdot 10^{19}$	$4,9 \cdot 10^{18}$	$3,11 \cdot 10^{19}$	$1,33 \cdot 10^{19}$
10B	$4,59 \cdot 10^{18}$	$8,16 \cdot 10^{18}$	$3,57 \cdot 10^{18}$	$2,24 \cdot 10^{19}$	$9,7 \cdot 10^{18}$
10B зона 1	$<10^{17}$	$<10^{17}$	$<10^{17}$	$<10^{17}$	$<10^{17}$
10B зона 2	$6,39 \cdot 10^{18}$	$1,14 \cdot 10^{19}$	$4,97 \cdot 10^{18}$	$3,12 \cdot 10^{19}$	$1,35 \cdot 10^{19}$
10B зона 3	$<10^{17}$	$<10^{17}$	$<10^{17}$	$<10^{17}$	$<10^{17}$
10B зона 4	$6,48 \cdot 10^{18}$	$1,15 \cdot 10^{19}$	$5,04 \cdot 10^{18}$	$3,17 \cdot 10^{19}$	$1,37 \cdot 10^{19}$

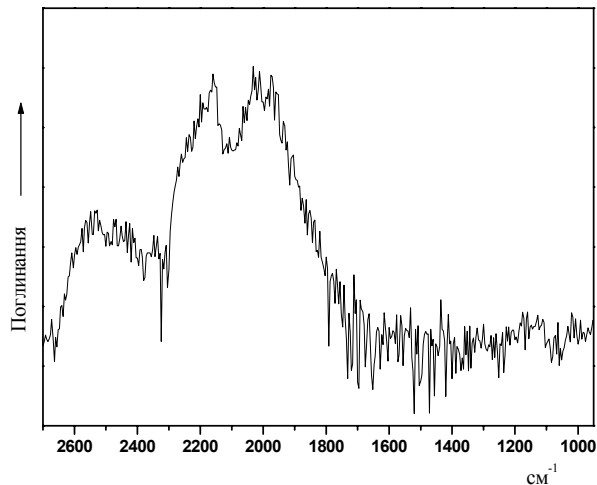


Рис. 7. Спектральні ІЧ характеристики кристала № 10Bv в локальній зоні 1.

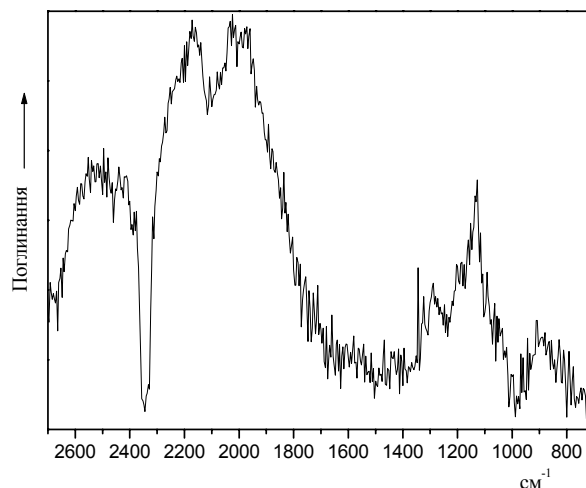


Рис. 8. Спектральні ІЧ характеристики кристала № 10B в локальній зоні 2.

Таким чином, проведені дослідження та встановлена кореляція між структурними та домішково-дефектними характеристиками і вимірюваними амплітудно-кінетичними характеристиками фоторефракції дозволяють сформулювати критерії, за якими виконується відбір кристалів для створення еталонів теплопровідності на основі їх оптичної діагностики.

На першому етапі підготовки алмазних еталонів проходить відбір кристалів по кількості азоту: тип I (кристали з різноманітною концентрацією азоту) та кристали типу II (так звані «безазотні» кристали). Для кристалів I типу відбираються алмази із однотипними дефектами. Змішані типи кристалів відсіюються. На другому етапі відібрані кристали використо-

вуються для виготовлення еталонних пластин. З урахуванням існування анізотропії властивостей кристалів використовуються пластини, вирізані паралельно ростовій грані {100}. Для кожного еталона як реперна точка береться центральна частина алмазної пластини діаметром 1 мм. У цій точці вимірювання теплопровідності по амплітудно-кінетичними характеристиками фоторефракції виконуються першочергово. По можливості, якщо розміри кристалів дозволяють, виділяються додаткові точки, де також проводиться атестація їх домішково-дефектних характеристик та вимірюється значення теплопровідності. На основі проведених вимірювань складається карта теплопровідності кристалів.

### **Література**

1. Evans T., Qi Z. The kinetics of the aggregation of nitrogen atoms in diamond // Proc. Roy. Soc. Lond. – Ser. A. – 1982. – V. 381. – P. 159–178.
2. Ивахненко С. А. Закономерности направленного роста монокристаллов алмаза в области термодинамической стабильности: дис. д-ра. техн. наук: 05.02.01.– К., 1998. – 299 с.
3. Burns R., Hansen J., Spits R., Sibanda M. et al. Growth of high purity large synthetic diamond crystals // Diamond and Related Materials – 1999. – N 8. – P. 1433–1437.
4. Клюев Ю. А., Непша В. И., Безруков Г. Н. Инфракрасные спектры синтетических алмазов // Алмазы. – 1972. – Вып. 5. – С. 5–10.
5. Начальная Т. А., Подзярей Г. А., Прихна А. И. и др. Спектроскопические исследования поликристаллов, спеченных из алмазных микропорошков // Сверхтв. материалы. – 1981. – № 3. – С. 23–27.
6. Соболев Е. В., Литвин Ю. А., Самсоненко Н. Д. и др. О состоянии примесного азота в искусственном алмазе // Физика твердого тела. – 1968. – 10. – № 7. – С. 2266–2268.
7. Chrenko R. M., Strong H. M., Tuft R. E. Dispersed paramagnetic nitrogen content in large laboratory diamond // Phil. Mag. – 1971. – 23. – N 182 – P. 313–318.

*Поступила 06.07.07.*