

УДК 621.921.34:548.736.15

Т. В. Коваленко, С. А. Ивахненко, член-корр. НАН Украины, **А. Н. Катруша, В. В. Лысаковский**, кандидаты технических наук

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

Si–V ЦЕНТР В МОНОКРИСТАЛЛАХ АЛМАЗА, ВЫРАЩЕННЫХ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ МАГНИЯ

*В ростовой системе на основе Mg–C при $p \leq 8,2$ ГПа и $T \approx 1800–2000$ °C выращены структурно совершенные монокристаллы алмаза типа *IIa* + *IIb* и исследованы особенности роста алмаза на затравке. Методом фотолюминесцентной спектроскопии в выращенных кристаллах установлено наличие примесного центра кремния (S–V), рассмотрены причины его возникновения и предложена структурная модель этого примесного дефекта.*

Ключевые слова: монокристаллы алмаза, системы на основе магния, фотолюминесценция, кремний.

Введение

Структура реальных кристаллов алмаза характеризуется наличием значительного количества дефектов. В настоящее время известно более 100 дефектных центров в алмазах, проявляющихся в поглощении электромагнитного излучения, люминесценции, катодолуминесценции [1]. Известно, что состояние дефектно-примесного состава кристаллов определяет многие их физико-химические и механические свойства (например, теплопроводность, электропроводность, прочность).

Классификация алмазов на два основных типа основана на наличии в них азота как базовой примеси. Точная граница содержания азота между ними не установлена и, согласно предположениям исследователей, колеблется в пределах $2 \cdot 10^{17}–5,8 \cdot 10^{18}$ см⁻³ [2]. В природном алмазе примесный азот содержится преимущественно в виде агрегатных центров, в синтетических алмазах – в виде одиночных изолированных атомов замещения. Другой примесью, которая способна входить в алмазную решетку, является бор. При отсутствии в кристаллах азота такие алмазы обладают полупроводниковыми свойствами.

В литературе подробно описаны дефекты, связанные с азотом, бором, водородом, никелем [1]. Кроме того, известно большое количество других примесей, таких как He, Li, O, Ne, P, Si, As, Ti, Cr, Ni, Co, Zn, Zr, Ag, W, Xe, Tl, которые могут быть внедрены в решетку алмаза в процессе выращивания путем легирования ростовой среды или с помощью ионной имплантации.

Авторами [3] впервые было обнаружено присутствие в кристаллах алмаза примеси кремния. Si-центры проявляется в CVD алмазных пленках, выращенных на кремниевых подложках, а также в некоторых типах природных алмазов [4]. Большая часть кремния в них находится в пределах включений – силикатных минералов. Однако очень часто этот центр искусственно создается в природных алмазах путем ионной имплантации.

В работе [5] отмечается присутствие этого центра в синтетических алмазах с низким содержанием азота, выращенных в присутствии связывающих азот добавок Ti и Zr вместе с Si.

В настоящей работе описываются монокристаллы алмаза, выращенные в системе на основе магния, в которых методом фотолюминесцентной спектроскопии установлено наличие указанного дефектно-примесного центра, связанного с атомом кремния.

Методика эксперимента

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. Максимальная длительность циклов выращивания составляла 30 минут.

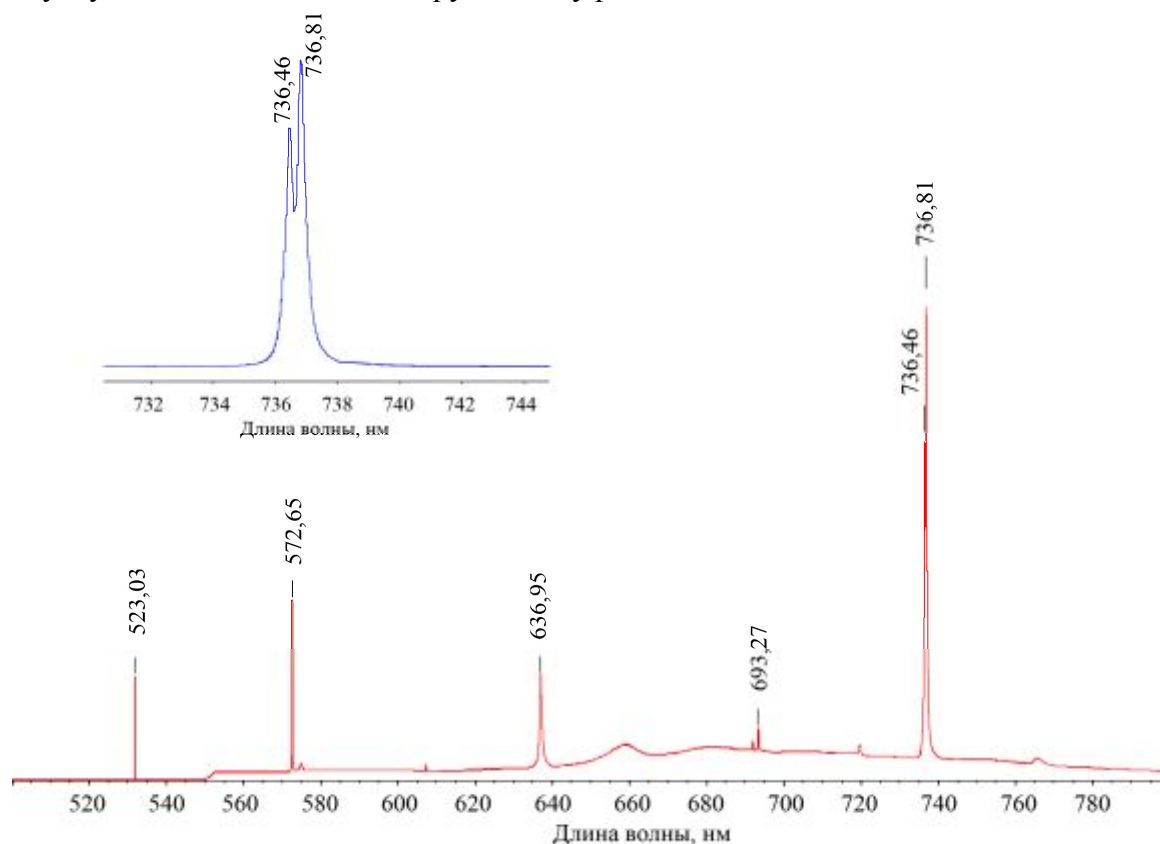
В данной системе Mg–C наблюдается рост структурно совершенных алмазных слоев; средняя линейная скорость роста составляет – 0,6–0,8 мм/ч, массовая скорость – 24 мг/ч, что в 8–10 раз превышает скорости роста монокристаллов алмаза в системах с использованием переходных металлов.

Для исследования свойств наращенного на затравку слоя из полученных монокристаллов были изготовлены плоскопараллельные пластины. Для получения необходимой ориентации образцов кристаллов относительно кристаллографических осей были использованы выходы естественной огранки с последующей доводкой соответствующих площадок до необходимых размеров.

Полученные образцы были исследованы методом фотолюминесцентной спектроскопии. Для получения спектров фотолюминесценции в работе были использованы спектрофотометрическая система лаборатории GemLab, (Лихтенштейн), в диапазоне 400–1000 нм применялся CCD детектор двухканального спектрометра OceanOpticsSD2000 с разрешением 1,5 нм с полупроводниковым лазером (производства B&W ТЕК) частотой возбуждения 532,5 нм. Измерения проводились при комнатной температуре и температуре жидкого азота ($T = 77$ К).

Результаты и обсуждение

Спектры фотолюминесценции выращенных кристаллов показаны на рисунке. В спектрах наблюдаются пики при 575 и 637 нм, характерные для синтетических и подвергнутых НРНТ-обработке алмазов [1], а также пик при 693 нм, обнаруженный ранее в алмазных пленках, выращенных на кремниевых подложках. Результаты анализ спектров показали наличие дуплета пиков при 736,46 и 736,81 нм, которые соответствуют примесному дефекту с участием атомов Si, обнаруженному ранее в CVD алмазах [3].



Спектры фотолюминесценции монокристалла алмаза, выращенного в системе на основе магния

Основной моделью примесного дефекта с участием атома кремния является его комбинация в замещающем углерод положении плюс вакансия (Si–V); комплекс находится в нейтральном зарядовом состоянии [1]. Si-центры обнаружены также в кристаллах с низкой концентрацией азота, выращенных в системах, содержащих Ti или Zr (т. е. элементы, связывающие азот) с добавлением 6–10 % кремния [5; 6]. Учитывая, что Mg также эффективно связывает азот [7], можно предположить, что и механизм внедрения, и структурная модель этого центра в исследуемых кристаллах соответствуют модели, предложенной в [5; 6].

В ИК-спектрах наращенного слоя в области проявления решеточных колебаний наблюдаются полосы поглощения при 2460 и 2810 см⁻¹, которые указывают на наличие в кристалле некомпенсированной примеси бора (центр В). В то же время в однофононном районе отсутствуют полосы поглощения, соответствующие атомам азота. Полученные данные позволяют утверждать, что полученные кристаллы относятся к типу Па + Пб.

Для выяснения природы пика, связанного с кремнием был выполнен элементный анализ источника углерода, который был использован при выращивании монокристаллов. Полученные результаты приведены в таблице.

Результаты элементного анализа источника углерода, который применялся при выращивании монокристаллов алмаза

Элемент	Содержание	
	% масс.	% ат.
C	97,98	99,23
O	0,58	0,44
Si	0,21	0,09
S	0,38	0,15
Fe	0,21	0,05
W	0,62	0,04
	100,00	

По данным элементного анализа в источнике углерода содержится кремний (0,21 % масс.) Это позволяет заключить, что в процессе кристаллизации алмаза кремний из источника углерода попадает в монокристалл и является причиной возникновения дуплета пиков 736,5 и 736,8 нм на спектрах фотолюминесценции выращенных кристаллов.

Необходимо отметить, что ранее в синтетических алмазах Si-центры были обнаружены только в кристаллах с низким содержанием азота, выращенных с добавлением геттеров азота Ti или Zr.

Выводы

В системе магний – углерод при $p \leq 8,2$ ГПа и $T \approx 1800$ – 2000 °С методом наращивания на затравку получены структурно совершенные монокристаллы алмаза типа Па + Пб, характеризующиеся наличием неконтролируемых примесей бора и кремния.

Результаты исследования этих кристаллов методом фотолюминесцентной спектроскопии показало наличие примеси кремния, являющейся примесью замещения. Структурной моделью этого дефекта является комбинация атома кремния в замещающем углерод положении плюс вакансия (Si–V); комплекс находится в нейтральном зарядовом состоянии.

Источником кремния для образования дефектного центра Si–V, а также бора в настоящей работе является недостаточно чистый углерод, который используется в качестве источника для выращивания алмаза и также для изготовления нагревательных элементов, контактирующих с ростовым объемом.

У ростовій системі на основі Mg–C при $p \leq 8,2$ ГПа и $T \approx 1800 - 2000$ °C вирощено структурно досконалі монокристали алмазу типу IIa + IIb та досліджено особливості росту алмазу на затравці. Методом фотолюмінесцентної спектроскопії у вироцених кристалах встановлено наявність домішкового центру кремнію (Si–V), розглянуто причини його виникнення та запропоновано структурну модель цього домішкового дефекту.

Ключові слова: монокристали алмазу, системи на основі магнію, фотолюмінесценція, кремній.

In the Mg–C system at $p \leq 8,2$ GPa and $T \approx 1800-2000$ °C structurally perfect type IIa + IIb diamond single crystals were obtained and theirs growth characteristics were investigated. By the photoluminescence spectroscopy method in the grown crystals the presence of silicon centre (Si–V) was established, its structural model was proposed.

Key words: diamond single crystals, Mg-based systems, photoluminescence, silicon.

Литература

1. Zaitsev A. M. Optical properties of diamond: A data handbook. – Berlin: Springer, Verlag, 2001. – 502 p.
2. Природные алмазы России: Науч.-справ. изд. / Под ред. В. Б. Кваскова. – М.: Полярон, 1997. – 304 с.
3. Люминесценция алмаза, легированного кремнием / В. С. Вавилов, А. А. Гиппиус, А. М. Зайцев и др. // ФТП. – 1980. – **14**. – С. 1078–1083.
4. Breeding C. M., Wang W. Occurrence of Si–V defect center in natural colorless gem diamonds // Diamond and Related Materials. – 2008. – **17**. – P. 1335–1344.
5. Growth and characterization of Si-doped diamond single crystals grown by the HPPT method / G. Sittas, H. Kanda, I. Kiflawi, P. M. Spear // Diamond and Relat. Mater. – 1996. – **5**. – P. 866–869.
6. The irradiation and annealing of Si-doped diamond single crystals / I. Kiflawi, G. Sittas, H. Kanda, D. Fisher // Diamond and Relat. Mater. – 1997. – **6**. – P. 146–148.
7. Вишнеvский А. С., Шульженко А. А. Структура полупроводниковых кристаллов алмаза, синтезированных при высоких давлениях и температурах // II Междунар. школа «Синтетические материалы для электроники». – 1974. – С. 20–21.

Поступила 20.06.12