

8. Писаренко Г. С., Лебедев А. И. Деформирование и прочность материалов при сложном напряженном состоянии. – К.: Наук. думка, 1976. – 412с.
9. М88 Украины 26.8-299:2010. Методика определения коэффициента термостабильности шлифпорошков синтетических алмазов. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2010. – 7 с.
10. Повышение износостойкости бурового инструмента, оснащенного синтетическими алмазами / Новиков Н. В., Богатырева Г. П., Ильницкая Г. Д. и др. // Сверхтвердые мат. – 2009. – № 1. – С. 83–92.
11. М88 Украины 90.256–2004. Методика определения удельной магнитной восприимчивости порошков сверхтвердых материалов (СТМ). – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2004. – 9 с.

Поступила 20.06.11

УДК 546.26-162

А. П. Чепугов; А. Н. Катруша, Л. А. Романко, кандидаты технических наук;
С. А. Ивахненко, д-р техн. наук; **О. А. Заневский**, канд. хим. наук; **А. И. Марков**

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

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ АЛМАЗОВ, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДИЕНТА

Изучена структура полупроводниковых монокристаллов алмаза, выращенных методом температурного градиента. Установлено, что образцы имеют сложное секториальное строение. Изучена возможность выращивания кристаллов алмаза, в объеме которых одна из пирамид роста имеет преимущественное развитие и является доминирующей. Измерена удельная электропроводность. Показана возможность получения довольно однородных полупроводниковых образцов из частей объема, принадлежащих отдельным пирамидам роста монокристалла алмаза.

Ключевые слова: легированные монокристаллы алмаза; секториальная структура; электрофизические характеристики.

Введение

Использование алмаза, обладающего полупроводниковыми свойствами, в электронной технике позволит существенно улучшить характеристики приборов и расширить области их применения, повысить рабочую температуру, получить высокотемпературные радиационноустойчивые приборы с повышением их мощности, быстродействия и частотного диапазона [1].

Легирование алмаза в процессе роста различными примесями, в первую очередь бором, позволяет получать образцы с различными электрофизическими характеристиками и таким образом возможно получение монокристаллов алмаза *p*-типа проводимости с различным уровнем легирования [2]. Важными критериями отбора монокристаллов для полупроводниковой техники являются степень компенсации и равномерность распределения легирующей примеси по кристаллу. Однако полученные методом температурного градиента монокристаллы алмаза проявляют секториальную структуру: в одном образце кристалла алмаза присутствует несколько пирамид роста, различных по строению и

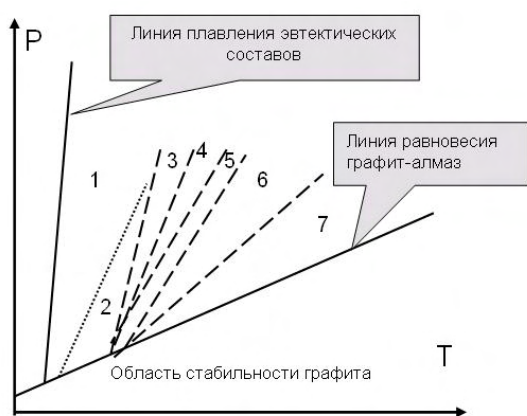


Рис. 1. Области образования разных форм кристаллов алмаза [3]: 1 – куб; 2 – куб с незначительным развитием граней октаэдра; 3 – куб со значительным развитием граней октаэдра; 4 – кубооктаэдр; 5 – октаэдр со значительным развитием граней куба; 6 – октаэдр с незначительным развитием граней куба; 7 – октаэдр

свойствам. Легированные бором кристаллы алмаза проявляют анизотропию электросопротивления, которая обусловлена различием количества примесного бора и концентрации компенсирующей примеси азота, прежде всего, в пирамидах роста куба и октаэдра. Это приводит к тому, что в одном кристалле находится несколько областей с различными уровнями электропроводности. Наличие в объеме кристалла алмаза различных по структуре и свойствам областей значительно усложняет изучение и воспроизводимость вольтамперных характеристик. Перспективным для использования алмаза в качестве материала для полупроводниковой техники является выращивание полупроводниковых монокристаллов, содержащих области однородные по электрофизическим характеристикам.

Развитие пирамид роста в кристалле зависит от условий выращивания; степень развития форм может изменяться от кристалла к кристаллу. Результаты анализа p, T -условий формирования различных форм кристаллов алмаза показали, что при выращивании монокристаллов, полученных при высоком давлении и температуре, существует морфологический ряд: куб – кубооктаэдр – октаэдр. Варьируя условиями роста, возможно получение алмазов с преобладающим развитием граней куба или октаэдра (рис. 1).

Поскольку пирамиды роста октаэдра обладают большей электропроводностью по сравнению с пирамидами куба [4], для получения образцов алмаза, обладающих полупроводниковыми свойствами, предпочтительными являются кристаллы, в объеме которых доминирующее значение имеют октаэдрические пирамиды роста.

В настоящей работе методом температурного градиента Стронга–Венторфа [5] получили партии монокристаллов алмаза с различной концентрацией легирующей примеси бора. Для экспериментов по выращиванию монокристаллов алмаза использовали аппарат высокого давления (АВД) типа «тороид» (рис. 2).

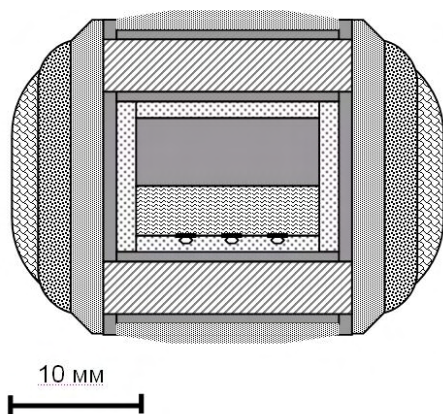


Рис. 2. Схема сборки ростовой ячейки АВД типа «тороид» для выращивания полупроводниковых монокристаллов алмаза

Для получения полупроводниковых кристаллов алмаза (тип IIb) в исходный графитовый порошок, представляющий собой источник углерода, вносили добавку бора, содержание которой варьировали для изменения степени легирования монокристаллов алмаза.

Для выращивания использовали затравочную систему, состоящую из шести затравочных кристаллов размером 0,3–0,5 мм, которые были изолированы от сплава растворителя слоем платины для предупреждения растворения при плавлении сплава-растворителя. Процесс выращивания проводили при давлении 6 ГПа и температуре 1350–1450 °С.

Для дальнейших измерений использовали полупроводниковые алмазные пластины, полученные из выращенных монокристаллов алмаза. Из определенных участков исходного кристалла путем сошлифовывания изготовили плоскопараллельные пластины, причем их стороны ориентированы параллельно грани {111}. Для

определения электрофизических характеристик образцов на противоположные стороны алмазных пластин через маску наносили омические контакты.

Для получения хорошей адгезии нанесенного слоя титана и стабильного омического контакта поверхность полученных пластин была очищена по следующей схеме:

- обработка образцов в ацетоне для снятия с поверхности образцов органических веществ;
- обработка поверхности образцов в хромовой смеси (смесь хромового ангидрида и серной кислот в соотношении 1:1) при температуре не выше 70 °С в течение 20 ± 2 мин для удаления с поверхности образцов следов графита и металлических примесей. После обработки образцы тщательно промывали до нейтральных вод;
- обработка образцов в перекиси водорода для удаления с поверхности образцов следов неметаллических примесей. После обработки тщательно промывали образцы до нейтральных вод;
- промывание и кипячение образцов в дистиллированной воде для удаления с поверхности образцов остатков реагентов;
- промывание образцов в парах толуола или петролейном эфире, сушка на воздухе.

Электрические контакты изготовляли нанесением через маску на противоположные химически очищенные поверхности алмазных пластин адгезионного слоя титана и электропроводного слоя меди методом магнетронного распыления при постоянном токе в вакууме.

Контакты имели форму окружности диаметром 0,9 мм, наносили их на обе противоположные поверхности образцов.

Определяли удельное сопротивление методом измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) при постоянном токе и комнатной температуре. Сопротивление образцов определяли на омическом участке ВАХ. Удельное сопротивление рассчитывали с учетом геометрических размеров электродов по формуле $\rho = \frac{U \cdot S}{I \cdot h}$, где U – напряжение; I – сила тока; S – площадь электрического контакта; h – толщина образца.

Для определения сопротивления образцов использовали стенд, разработанный для измерения электросопротивления алмаза и кубического нитрида бора, а также композитов сверхтвердых материалов на их основе при комнатной температуре в широком интервале напряжений. Электрическая схема стенда смонтирована на базе электрометра Agilent 4339В и обеспечивает диапазон измерения электросопротивления $R \sim 10^{-4} - 10^{13}$ Ом.

Результаты и их обсуждение

Получили 4 партии кристаллов алмаза общим весом 0,85–2,0 ст. При выращивании в источник углерода вводили различное количество бора (1,5–2,5 % масс.), что обеспечило получение кристаллов с разным уровнем легирования. Визуально образцы представляли собой однородно окрашенные кристаллы черного цвета различного габитуса: от кубооктаэдрического до октаэдрического; второстепенные грани $\{311\}$ и $\{110\}$ обладали незначительным развитием. Выращивание монокристаллов алмаза в условиях, соответствующих области, близкой к линии равновесия графит–алмаз, позволило получить полупроводниковые кристаллы алмаза октаэдрического габитуса с развитием граней октаэдра до 80–90 %. Из полученных партий кристаллов изготовили полупроводниковые пластины. При изготовлении пластин, плоскопараллельные грани которых ориентированы параллельно одной из граней $\{111\}$ исходного кристалла, старались добиться исключения из их объема пирамид роста не соответствующих $\{111\}$.

Получили пластины, (см. таблицу 1) толщиной 1,05–1,49 мм, равномерно черного цвета и без визуальной видимой зонально-секториальной структуры. Все образцы пластин для исследования получили из пирамиды роста октаэдра; таким образом обеспечили максимальную однородность образцов. Для получения образца 34 (рис. 3) использовали пластину, вырезанную из кристалла, с максимальным уровнем легирования (2,5 % масс.); кристалл имел четко выраженный октаэдрический габитус с незначительным развитием граней $\{113\}$.

Таблица 1. Характеристики пластин, вырезанных из полупроводниковых алмазов с разным уровнем легирования бором

№	Толщина, мм	Уровень легирования, % масс.	Присутствующие в образце формы роста	Удельное сопротивление, ρ , Ом·см
34	1,49	2,5	$\{111\}$	$2,6 \cdot 10^4$
38	1,35	2	$\{111\}$ $\{311\}$ незнач.	$4,3 \cdot 10^4$
40	1,05	1,5	$\{111\}$ $\{100\}$ незнач. $\{113\}$ незнач.	$27 \cdot 10^4$
31	1,13	1,5	$\{111\}$ $\{100\}$ незнач.	$27,7 \cdot 10^4$

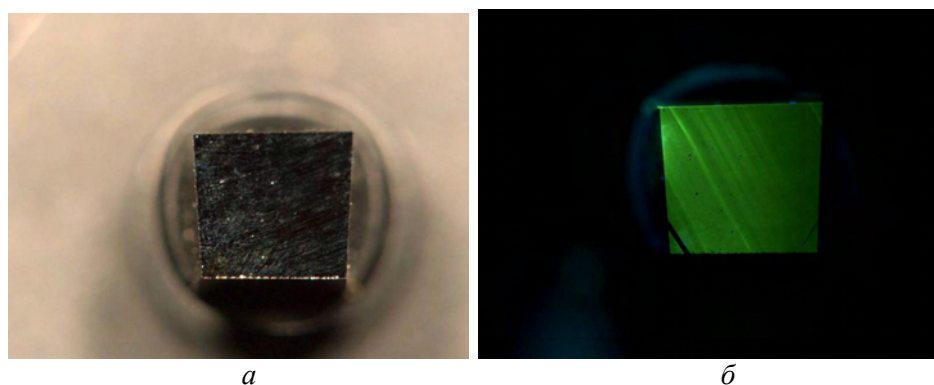


Рис. 3. Изображения образца 34. а – оптическое изображение, б – картина УФ-люминесценции

Толщина полученной пластины 1,49 мм. Картина УФ-люминесценции пластины, полученной при длине возбуждающей волны 180 нм, однородна, что свидетельствует о фактически полном заполнении объема образца пирамидой роста октаэдра (рис. 3).

Образец 31 получили из кристалла, выращенного в условиях содержания бора в источнике углерода 1,5 % масс. Исходный кристалл имел октаэдрический габитус с незначительным развитием граней $\{100\}$ и $\{113\}$. Толщина пластины составила 1,13 мм. Несмотря на визуальную равномерную расцветку образца 31, изучение его УФ-люминесценции (рис. 4) позволило выявить кроме области, сформированной пирамидой роста октаэдра, также области, принадлежащие другим формам ($\{100\}$ и $\{113\}$). Таким образом, в данной пластине присутствует несколько различных по свойствам областей: характеризующаяся зеленым свечением область (принадлежит пирамиде октаэдра), а также синие области (кубическая и тетрагонтриоктаэдрическая). Однако в целом большая часть пластины принадлежит октаэдрической пирамиде исходного кристалла, что позволяет сделать заключение об относительной однородности центральной части образца.

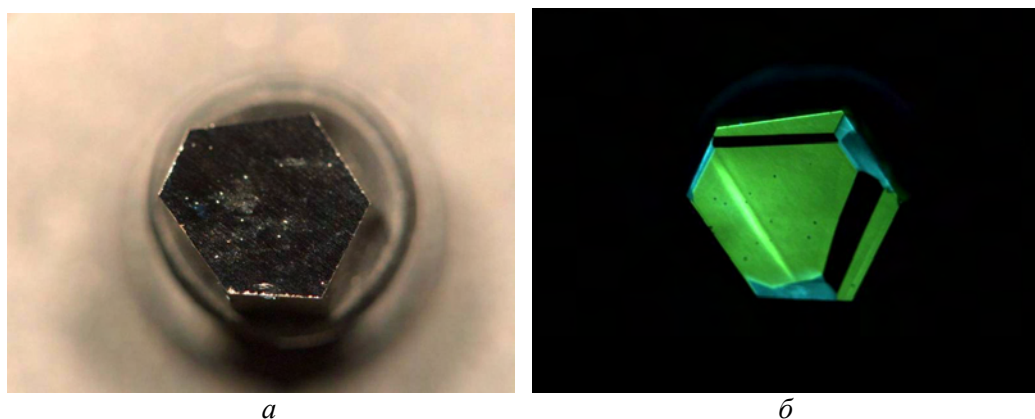


Рис. 4. Образец 31: а – оптическое изображение, б – картина УФ-люминесценции

При изготовлении образцов 38 и 40 использовали кристаллы среднего уровня легирования, при выращивании которых использовали источник, легированный бором в количестве 2 % масс. В формировании габитуса кристалла, использованного для получения образца 38, наибольшее значение имели грани $\{111\}$ и $\{113\}$; грани $\{100\}$ отсутствовали. Толщина образца составила 1,35 мм. Исходный кристалл образца 40 имел кубооктаэдрический габитус с одинаково хорошо развитыми гранями $\{111\}$ и $\{100\}$, также присутствовали малоразвитые грани $\{113\}$. Толщина пластины составила 1,05 мм. Как и образец 31, эти два образца несмотря на визуальную однородное строение при более глубоком изучении показали секториальность строения, что проявляется в наличии на картине УФ-люминесценции нескольких областей свечения (рис. 5 и б). Большая часть объема пластины 40 сформирована зеленой областью, обрамленной голубыми областями, в формировании которых участвовали пирамиды роста куба. УФ-люминесценция образца 38 демонстрирует значительное развитие области голубого свечения, образование которой, по-видимому, связано с присутствием области роста тетрагонтриоктаэдра.

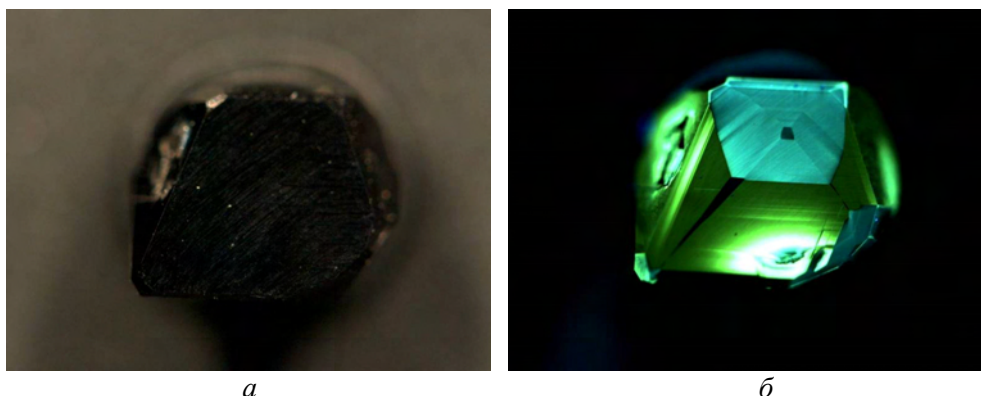


Рис. 5. Образец 38: а – оптическое изображение, б – картина УФ-люминесценции

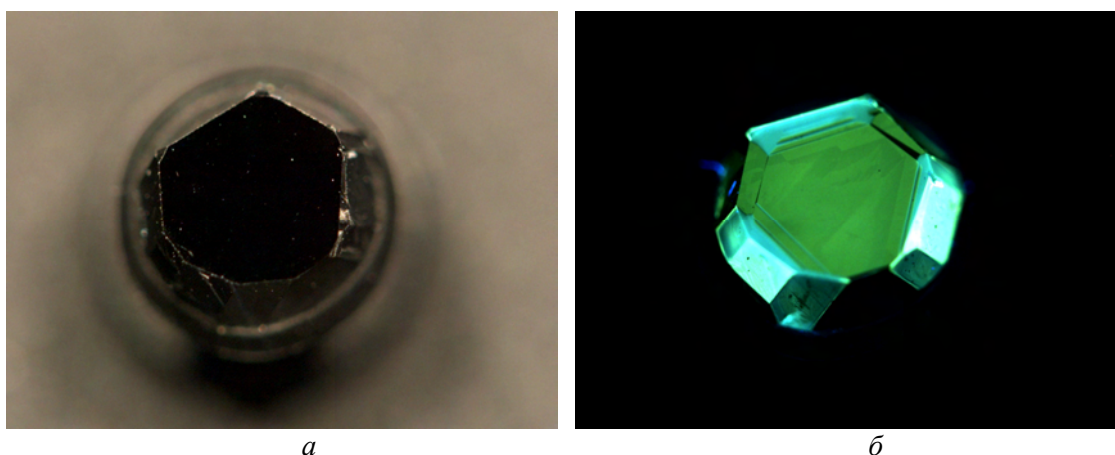


Рис. 6. Образец 40: а – оптическое изображение, б – картина УФ-люминесценции

В целом из анализа картины УФ-люминесценции следует, что образцы, полученные из кристаллов с явно выраженным октаэдрическим габитусом, довольно однородны по строению. В полученных образцах значительный объем занимает пирамида роста октаэдра, другие формы роста представлены незначительно либо исключены.

Для образцов полупроводниковых алмазных пластин получили вольтамперную характеристику (ВАХ). Измерения проводили так, чтобы контакты, нанесенные на противоположные стороны пластин, попадали на области, принадлежащие одной пирамиде. Вольтамперная характеристика образца 34, построенная в двойном логарифмическом масштабе, показана на рис. 7; ВАХ содержит несколько прямолинейных участков: омический (на этом участке наблюдается линейная зависимость тока от напряжения $I \sim U$) и квадратичный ($I \sim U^2$), который появляется при напряженности электрического поля $E = 20$ В/см, что характерно для токов ограниченных пространственным зарядом.

ВАХ образца 34 измеряли как в прямом, так и в обратном направлении (при постепенном увеличении, а затем постепенном уменьшении приложенного напряжения). Зная толщину образца, а также размер нанесенных контактов, определяли удельное сопротивление пластин на омическом участке ВАХ; для образца 34 оно составило $2,6 \cdot 10^4$ Ом·см.

Температурная зависимость электропроводности была измерена в температурном диапазоне 300–500 К при фиксированном напряжении из области линейной зависимости ВАХ и представлена в координатах $\lg I = 10^3/T$.

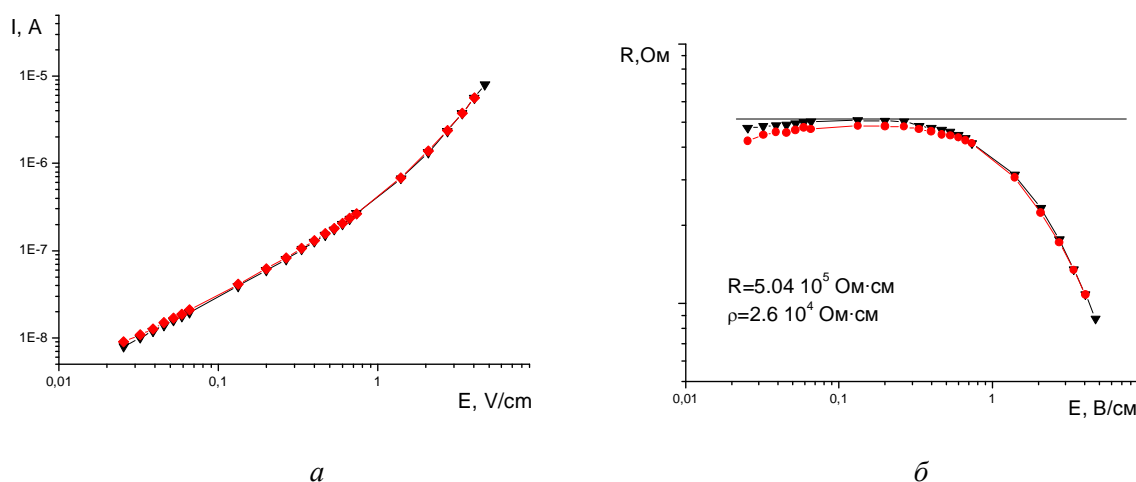


Рис. 7. ВАХ, полученная для образца 34. Прямому измерению соответствуют значения, обозначенные на графике треугольниками, измерению в обратном направлении значения обозначенные кружочками

Для образца 34 наблюдали два участка на кривой, характеризующей температурную зависимость электропроводности (рис. 8), причем для участка более высоких температур $Ea=0,72$ эВ, что значительно больше энергии активации примеси бора.

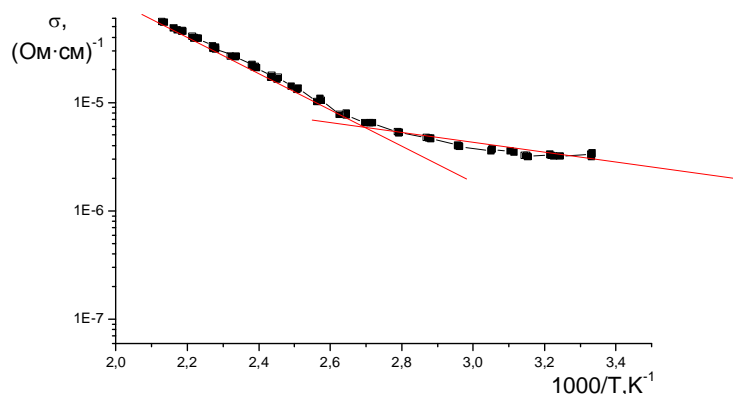


Рис. 8. Температурная зависимость электропроводности для образца 34

Измерения ВАХ образца №31 показаны на рис. 9. Характерной особенностью этого образца является то, что при уменьшении приложенного напряжения сила тока зависит от полученного при увеличении напряжения (наблюдается «гистерезис ВАХ»), т. е. при снятии напряжения сила тока отличается от полученной при увеличении напряжения. Такое явление, по-видимому, происходит в результате поляризации образца, что обусловлено наличием распределенных в объеме образца центров захвата. Удельное сопротивление, рассчитанное на омическом участке ВАХ образца при прямом измерении, составило $27,7 \cdot 10^4$ Ом·см.

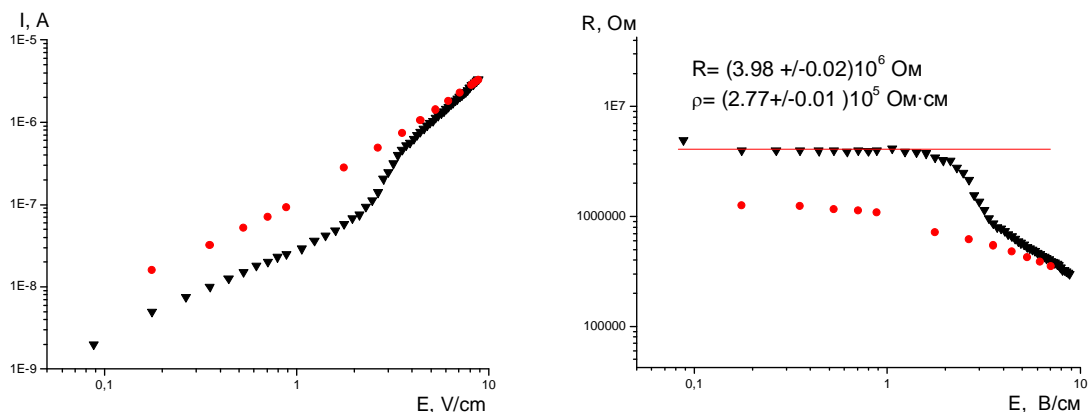


Рис. 9. ВАХ, полученная для образца 31

Температурная зависимость электропроводности для образца 31 показана на рис. 10; так как внутреннее поле объемного заряда существенно влияет на перенос заряда, температурная зависимость электропроводности отклоняется от линейной зависимости. На температурной зависимости для этого образца можно выделить три прямолинейных участка, характеризующиеся следующими энергиями активации: $E_a = 0,543$ эВ, $E_a = 0,296$ эВ и $E_a = 0,159$ эВ.

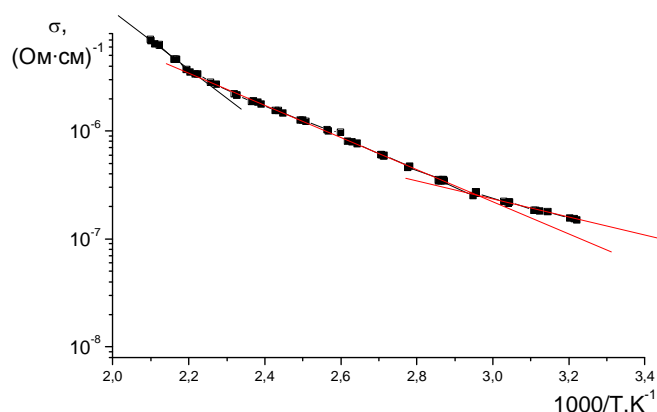


Рис. 10. Температурная зависимость электропроводности для образца 31

Измерения вольтамперных и температурных зависимостей удельной электропроводности образцов 38 и 40 демонстрируют подобную картину зависимостей, как у образца №31; для них удельное сопротивление составило соответственно $4,4 \cdot 10^4$ и $27 \cdot 10^4$ Ом·см.

Выводы

Полученные результаты показывают возможность получения полупроводниковых кристаллов алмаза с преимущественным развитием граней куба или октаэдра методом температурного градиента. Выращивание кристаллов, в объеме которых доминирует развитие одного из секторов роста, позволяет получить относительно однородные по дефектно-примесному составу образцы. Выращивание в условиях, соответствующих области, близкой к линии равновесия графит-алмаз, позволяет получить полупроводниковые кристаллы алмаза октаэдрического габитуса с преимущественным развитием граней {111}.

Изготовленные из сильно легированных полупроводниковых монокристаллов алмаза (тип IIb) плоскопараллельные пластины довольно однородны, о чем свидетельствует картина их УФ-люминесценции.

Таким образом, хотя проблема неоднородности электрофизических свойств образцов, обусловленная неравномерностью дефектно-примесного состава, остается актуальной, для больших

кристаллов алмаза возможна локализация объемов роста, обладающих достаточно однородными электрофизическими свойствами и пригодными для изготовления и применения пластин.

Вивчено структуру напівпровідникових монокристалів алмазу, вирощених методом температурного градієнта. Встановлено, що зразки мають складну секторіальну будову. Вивчено можливість вирощування кристалів алмазу, в об'ємі яких одна з пірамід росту має переважний розвиток і є домінуючою. Виміряно питому електропровідність. Показано можливість отримання доволі однорідних напівпровідникових зразків з частин об'єму, що належать окремим пірамідам росту монокристалу алмазу.

Ключові слова: леговані монокристали алмаза; секторіальна будова; електрофізичні характеристики.

The structure of semiconducting diamond single crystals grown by temperature gradient method were studied. It is established that the samples has complex sectorial structure. The possibility of growing diamond crystals in volume of which one of the growth pyramids has a preferential development and is the dominant one were studied, measurements of their electrical conductivity were performed. It is shown that it is possible to obtain homogeneous semiconductor samples from parts that belonging to individual growth pyramids of a single diamond crystal.

Key words: Doped single crystal diamonds; sectorial structure; electrical characteristics.

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. Физические свойства алмаза: Справочник / Под ред. Н.В. Новикова. – К.: Наукова думка, 1987. – 189 с.
4. А.С. Вишнеvский, А.И. Прихна, Т.Д. Осетинская, А.Г. Гонтарь, В.М. Устинцев Внутреннее строениеи электропроводность легированных бором кристаллов синтетического алмаза // Синтетические алмазы. – 1974. – № 2. – С.5–7.
5. Wentorf R.H. Some studies of diamond growth rates // J. Phys. Chem. – 1971. – V. 75. – № 12. – P. 1833–1837.

Поступила 24.06.11

УДК 621.921.34-492:539.411:546.27

О. І. Чернієнко; О. О. Бочечка, д-р техн. наук; **Т. О. Косенчук;**
Г. Д. Ільницька, канд. техн. наук

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ

ВПЛИВ БОРУ НА МІЦНІСТЬ ТА ТЕРМОСТАБІЛЬНІСТЬ АЛМАЗНИХ ПОРОШКІВ, СИНТЕЗОВАНИХ В СИСТЕМІ Mg–Zn–B–C

Для алмазних порошків, синтезованих в системі Mg–Zn–B–C, досліджено залежність показника міцності від концентрації бору в шихті до і після термообробки та розраховано коефіцієнти термостабільності. Показано, що крива залежності показника міцності має мінімум (при концентрації бору 20 % ат.), а коефіцієнт термостабільності збільшується з підвищенням концентрації бору.

Ключові слова: алмаз, бор, показник міцності, термостабільність.

Міцність є характеристикою алмазу, яка визначає області його ефективного застосування, методи створення з нього матеріалів та впливає на їхні властивості. Важливість міцності алмазу та ал-