

УДК 535.343.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСИ АЗОТА В СИНТЕТИЧЕСКОМ АЛМАЗЕ МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Шенец А.С.

Научный руководитель – Мартинович В.А., к.ф.-м.н., доцент

Алмаз не назовешь новым материалом, ведь он упоминается ещё в Ветхом Завете. В последние 30-40 лет ученые пришли к выводу, что благодаря уникальному сочетанию физических свойств алмаз мог бы стать привлекательным материалом для изготовления электронных устройств с экстремальными параметрами.

В настоящее время алмаз широко применяется для изготовления пассивных элементов электроники – теплоотводов, оптических окон, рентгеновских диафрагм и других элементов, в которых используются его высокая теплопроводность, оптическое пропускание, механическая и оптическая прочность, высокое электросопротивление.

Алмаз имеет кубическую кристаллическую структуру с сильными ковалентными связями атомов углерода и с рекордно высокой атомной плотностью – $1,76 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$. Это свойство и предопределяет многие особенности алмаза. Действительно, при ширине запрещенной зоны 5,45 эВ удельное сопротивление нелегированного алмаза составляет $10^{13} - 10^{14} \text{ Ом}\cdot\text{см}$, подвижность электронов и дырок – 2200 и 1600 $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, соответственно. После пробоя достигает $10^7 \text{ В}/\text{см}$.

Алмаз чрезвычайно устойчив химически, нерастворим в плавиковой, соляной, серной и азотной кислотах. В присутствии кислорода алмаз окисляется (травится) при температурах выше 600°C . В высоком вакууме поверхностная графитизация алмаза происходит при температуре 1700°C . Правда, обратная сторона высокой инертности и твердости алмаза – серьезные проблемы, связанные с его обработкой.

У алмаза рекордная среди всех известных материалов теплопроводность – 20-24 $\text{Вт}/\text{см}\cdot\text{К}$ при комнатной температуре. Это связано с его рекордно высокой температурой Дебая $T_D = 1860 \text{ К}$, благодаря чему комнатная температура является низкой в отношении динамики решетки алмаза. В результате алмаз может служить идеальной теплоотводящей диэлектрической подложкой. Более того, в очищенном от изотопов алмазе (природные кристаллы содержат 1,1% изотопа ^{13}C) теплопроводность может достигать 33 $\text{Вт}/\text{см}\cdot\text{К}$.

Кроме того, алмаз радиационно стойкий материал, что позволяет его использовать в экстремальных условиях. Он прозрачен в широком диапазоне спектра (от ультрафиолетового до радиоволнового), имеет

высокую твердость (81-100 ГПа), рекордно высокую скорость распространения звука (18 км/с), низкую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon = 5,7$). [1]

Большое развитие получило направление выращивания алмазов с заданными параметрами, потому что невозможно найти два природных алмаза с одинаковыми свойствами.

Монокристаллы синтетического алмаза, выращенные при высоких давлениях и температурах, находят все большее применение в высокотехнологичных областях микроэлектроники и фотоники.

Размеры синтетических кристаллов, получаемых при высоких давлениях и температурах ($P = 5$ ГПа, $T = 1600$ К) в присутствии катализаторов, малы. В них велика неконтролируемая концентрация примеси азота – 10^{17} – 10^{19} см⁻³. Кроме того, в таких алмазах присутствуют и примеси катализаторов.

Общепринятая мировая система классификации алмазов основывается на наличии или отсутствии примеси азота в них. В соответствии с этим критерием выделяют два типа алмазов: I - азотные и II - безазотные (малоазотные). Тип I является наиболее распространенным среди добываемых алмазов. Для него характерно присутствие азота в качестве основной примеси, обычно в количестве до 0,1%. В свою очередь тип I подразделяется на два подтипа, а и b, в зависимости от положения азота в структуре алмаза. Алмазы Типа II, которые не имеют измеримых примесей азота, также делятся на подтипы а и b (IIa – почти или полностью лишены примесей, IIb - содержат значительные примеси бора). [2]

Однако почти все синтетические алмазы относятся к типу Ib. Для этого типа алмаза характерно наличие азота в форме одиночных замещающих атомов (С-центров) с концентрацией, достигающей 10^{19} см⁻³. С-центр проявляется в ИК-спектрах поглощения.

Целью данной работы являлось определение концентрации азота в С-форме в синтетическом алмазе типа Ib методом оптического поглощения.

Для С-дефекта предложена структура в виде замещающего атома азота (рис.1). Неспаренный электрон локализован на антисвязывающей орбитали между атомом азота и одним из четырех ближайших атомов углерода, при этом спиновая плотность в основном находится на атоме углерода. Связь между атомом углерода и атомом азота длиннее ковалентной связи между атомами углерода в алмазной решётке на ~30% [2].

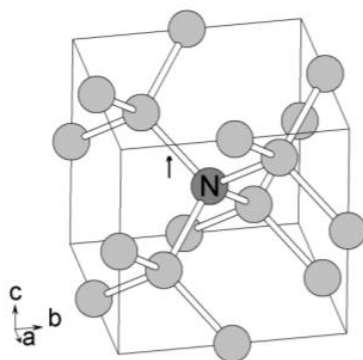


Рис.1. Схематическое изображение С-центров в алмазе.

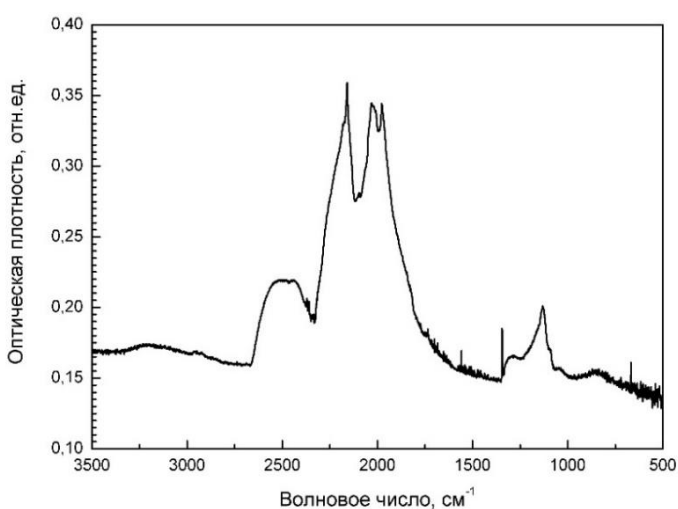
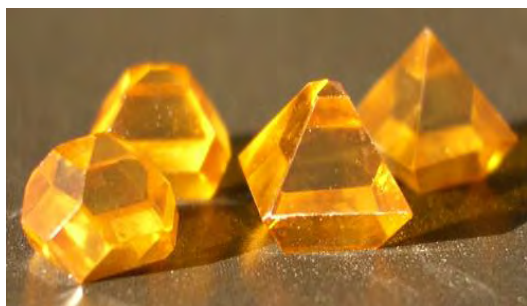


Рис.2. Спектр поглощения алмаза типа Ib в инфракрасном диапазоне. Желтая окраска кристаллов обусловлена присутствием примеси азота в С-форме.

Спектр оптического поглощения представлен на рис.2. Полоса поглощения $1500-1000\text{ см}^{-1}$ соответствует примеси азота. Полоса $3500-1600\text{ см}^{-1}$ обусловлена собственным поглощением решетки алмаза.

Для сравнения показан спектр природного алмаза Ia (рис.3), где наблюдается только собственное поглощение решеткой алмаза, а поглощения в области $1500-1000\text{ см}^{-1}$ нет, что говорит об отсутствии примеси азота.

В работе использовалась методика расчета примеси азота, предложенная в научно-справочном издании «Природные алмазы России» под редакцией Кваскова В.Б.[3]. В данной методике концентрация азота в С-форме может быть рассчитана из коэффициента поглощения на длине волны $8,8\text{ мкм}$ (1130 см^{-1}). Коэффициент поглощения был определен по интенсивности спектральной линии $8,8\text{ мкм}$. Измеренная по спектру оптическая плотность составила $0,04$ отн. ед. (рис.2).

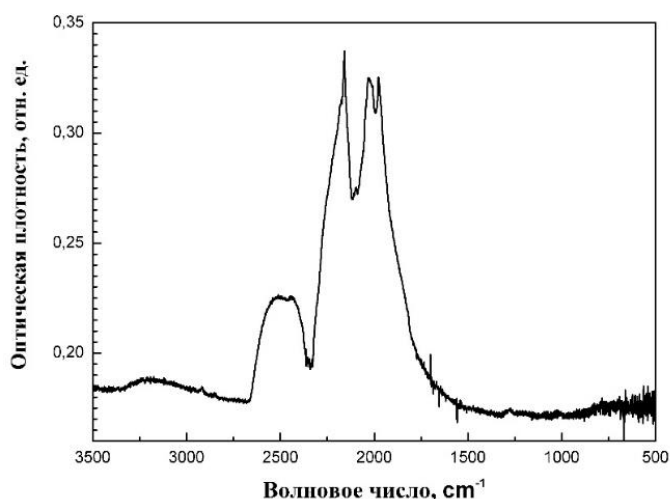


Рис.3. Спектр оптического поглощения природного алмаза типа IIa в инфракрасном диапазоне.

Оптическая плотность равна $\alpha_{8,8} \cdot d$, где d – толщина алмазной пластины (360 мкм):

$$\alpha_{8,8} = \frac{0,04}{0,036} = 1,1(\text{см}^{-1});$$

$$N_C = k \cdot 10^{18} \cdot \alpha_{8,8} = 3 \cdot 10^{18} \cdot 1,1 = 3,3 \cdot 10^{18}(\text{см}^{-3}).$$

Таким образом, по пику 1130 см^{-1} была определена концентрация примеси азота в С-форме, присутствующей в синтетическом алмазе типа Ib, что составило $3,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Литература

1. Ральченко, В., Конов, В. CVD-алмазы: применение в электронике // Электроника: наука, технология, бизнес. 2007. № 4. С. 58–67.
2. Азот в алмазах [Электронный ресурс]/азот в алмазах. – Режим доступа: <https://mgc-labs.ru/publication/azot-v-almazah/>. – Дата доступа: 21.05.2022.
3. Природные алмазы России / П. П. Вечерин, В. В. Журавлев, В. Б. Квасков [и др.]; Под ред. В. Б. Кваскова. - М.: Полярон, 1997. – 304 с.