

- tekhnologiia ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications*, 11, 218–221 [in Russian].
4. Dronova, N.D., & Kuzmina I.E. (2004). *Kharakteristika i otsenka almaznoho siria [Characterization and evaluation of rough diamonds]*. Moskow: MGGU [in Russian].
  5. Epifanow, V.I., Pesina, A.Y., & Zykov, L.V. (1987). *Tehnolohiia obrabotki almazov v brilianty [Technology of processing diamonds into polished diamonds]*. Moscow: High school [in Russian].
  6. Novikov, N.V., Kocherginskii U.A., Shulman L.A. et al. (1987). *Fizicheskie svoistva almaza [Physical properties of diamond]*, N.V. Novikov (Eds). Kyiv: Naukova dymka [in Russian].
  7. Shulzenko A.A., Loshak M.G., Devin L.N. et al. (2006). *Mekhanicheskie kharakteristiki almaznikh kompozitsionnykh materialov, poluchenikh s ispolzovaniem almazov razlichnikh razmerov [Mechanical characteristics of diamond composites obtained using diamonds of various sizes]*. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiia ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications*, 9, 139–145 [in Russian].
  8. ISO 4506:2018 Hardmetals — Compression test.
  9. ISO 15253:2000 Ophthalmic optics and instruments – Optical devices for enhancing low vision.

УДК 549.211:549.07:535.33.36

DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-175-186

**А.С. Ніколенко**, канд. фіз.-мат. наук; **І.М. Даниленко**; **В.В. Стрельчук**<sup>1</sup>, д-р фіз.-мат. наук; **О.О. Шульженко**, чл.-кор. НАН України; **О.М. Соколов**, **В.Г. Гаргін**, кандидати технічних наук; **О.В. Савіцький**; **В.В. Лисаковський**, д-р техн. наук<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,  
03028, Київ-28, просп. Науки, 41, e-mail: nikolenko.andrii@gmail.com

<sup>2</sup>Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України,  
04074 м. Київ-74, вул. Автозаводська, 2, Україна, e-mail: kybor@ism.kiev.ua

## ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ АЛМАЗУ ТИПУ Іа і Ів, ОДЕРЖАНИХ МЕТОДОМ Т-ГРАДІЄНТУ В НРНТ УМОВАХ

Оптичними методами вивчено структурно-домішковий стан монокристалів алмазу типу Іа і Ів, одержаних методом Т-градієнту в НРНТ умовах, визначено їх теплопровідність і електроопір.

Встановлено для зразка типу Іа значне пропускання в ультрафіолетовій (УФ) області спектру з краєм пропускання від 221 нм, що говорить про високий ступінь структурної досконалості кристала. Зразок типу Ів є непрозорим в УФ області, незначне пропускання реєструється в області від 290 нм з різким краєм пропускання поблизу 450 нм. В області довжин хвилі 800–1100 нм обидва зразки демонструють пропускання на рівні ~73%. Вимірюванням теплопровідності зразків визначено, що зразок монокристалу алмазу типу Іа має теплопровідність  $1804 \pm 36$  Вт/(м·К), а зразок монокристалу алмазу типу Ів – відповідно  $948 \pm 47$  Вт/(м·К). Електричний опір пластини алмазу типу Іа складає  $\rho_s = 1,3 \cdot 10^{11}$  Ом·см, а для пластини типу Ів (жовтої) був за межами діапазону вимірювань ( $\rho_s > 10^{12}$  Ом·см).

**Ключові слова:** монокристал алмазу, структурно-домішковий стан, раманівська спектроскопія, інфрачервона спектроскопія, ультрафіолетова спектроскопія, теплопровідність, електроопір

## Вступ

Бурхливий розвиток в останні роки досліджень по вирощуванню структурно-досконалих монокристалів алмазу з подальшим їх впровадженням в промислове виробництво став можливим в тому числі завдяки застосуванню і різкому зростанню потреби в них в оптиці і науковому приладобудуванні, причиною якого став швидкий розвиток електротехніки та електроніки.

Поряд з стрімким розвитком елементної бази для систем обробки інформації, цілеспрямованими дослідженнями в області НВЧ і оптоелектронних систем, до їх числа, безсумнівно, відноситься так звана екстремальна електроніка, яка об'єднує прилади, призначені для екстремальних умов експлуатації, і забезпечує при їх використанні екстремальні характеристики.

Прилади екстремальної електроніки умовно об'єднують в три взаємопов'язані групи [1]: для експлуатації в умовах високих температур, радіації і агресивних середовищ; для систем з підвищеними значеннями напруг і щільності струму; для систем з підвищеними значеннями показника «потужність–частота». Визначальним фактором у розвитку всіх трьох груп приладів стало використання широкозонних алмазоподібних матеріалів: карбиду кремнію, нітриду алюмінію, галію і бору, а також алмазу.

В ряду цих матеріалів перспективи абсолютного лідерства алмаза в екстремальній електроніці визначають наступні його рекордні параметри: критична напруженість електричного поля  $E_c = 10$  МВ/см; теплопровідність  $\lambda = 2000$  Вт/(см·К); ширина забороненої зони  $\Delta E = 5,45$  еВ; температура Дебая  $T_D = 1860$  К; швидкість поширення звуку  $v_s = 10$  км/с.

Ряд найважливіших електрофізичних параметрів, що визначають швидкодію приладу, в тому числі  $V_s$  – швидкість насичення при дрейфі носіїв в електричному полі для електронів ( $1,6 \cdot 10^7$  см/с) і дірок ( $1,1 \cdot 10^7$  см/с), знаходяться на рівні аналогічних параметрів напівпровідникових матеріалів, які використовують при створенні високочастотних приладів. Однак, традиційні матеріали – арсенід і нітрид галію – значно програють алмазу по теплопровідності, критичній напруженості поля і ширині забороненої зони. Останній параметр є одним з визначальних з точки зору досягнення максимально високих робочих температур.

Стосовно екстремального мікроприладобудування, слід звернути увагу також на рекордно низький коефіцієнт розширення алмазу ( $10^{-6}$  К<sup>-1</sup>) і порівняно невисоке значення відносної діелектричної проникності  $\epsilon = 5,5$ .

Однак розвиток даного напрямку стримувався нестачею високоякісних кристалів алмазу з необхідними характеристиками. У зв'язку з цим актуальною науково-технічною задачею є синтез великих структурно-досконалих монокристалів алмазу з використанням нових технологічних прийомів і комплексне дослідження їх фізичних властивостей, перш за все оптичних.

Комерційна доступність різного роду алмазних детекторів стала можливою завдяки значному прогресу в технологіях вирощування алмазу, що дозволило за останнє десятиліття практично реалізувати отримання великих монокристалів приладової якості. На даний час одним з перспективних способів, що дозволяє отримувати великі структурно-досконалі кристали з контрольованим домішковим складом і рівномірним розподілом легуючих і фонових домішок, є метод температурного градієнта, тобто перекристалізація вуглецю в області термодинамічної стабільності алмазу на затравці в розчинниках на основі перехідних металів. [2–4].

Метою даної роботи є визначення фізичних властивостей двох зразків синтетичних монокристалів алмазу, що були вирощені методом температурного градієнту в кубічному апараті високого тиску китайського виробництва.

### Зразки монокристалів синтетичного алмазу та методи їх дослідження

Для вивчення фізичних властивостей монокристалів алмазу були виготовлені два вихідні зразки монокристалів алмазу Іа і Іб типів, вагою 8,14 і 7,43 карат відповідно (рис. 1).

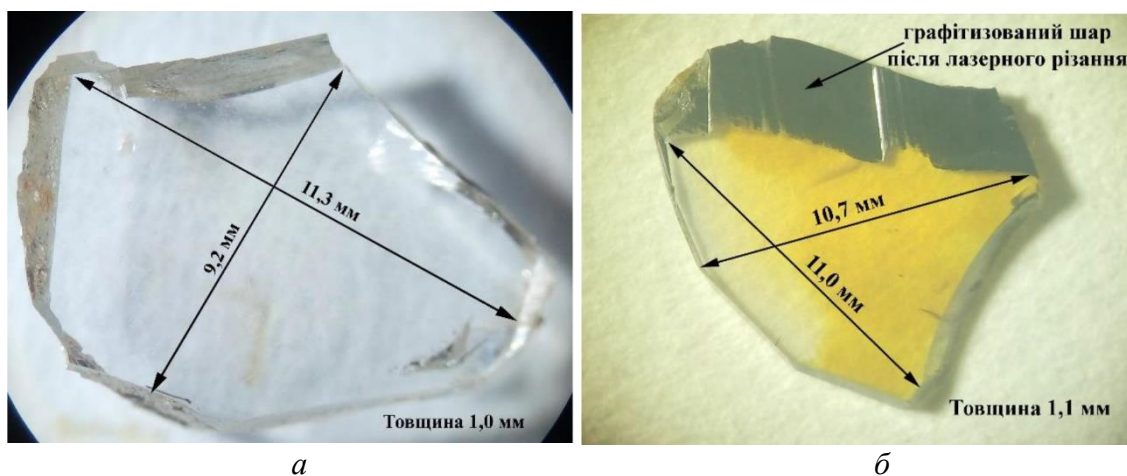


Рис. 1. Зразки монокристалів синтетичного алмазу: а – типу Іа; б – типу Іб

Зразки були вирощені методом температурного градієнту в кубічному апараті високого тиску китайського виробництва з діаметром плунжера 750 мм [5]. Вирощування проводили в сплаві на основі Fe–Co, для вирощування зразку типу Іа в сплав основу додавали Ті. Обидва зразки були кубоктаєдричного габітусу з гарно розвинутими гранями октаєдру, при цьому зразок Іа типу мав досить гарно розвинуті грані ромбододекаєдра і тетрагонтриоктаєдра. Дослідну пластину із монокристалу алмазу Іб типу вирізали в напрямку 110. Кристал типу Іа розрізали в напрямку 111 паралельно найбільшій грані октаєдра. Різали вихідні зразки за допомогою лазера «*Quazer 3*» фірми *Sarine*, оснащеного системою зеленого лазерного розпилювання, яка пропонує комбіновані переваги високої продуктивності та економічності, низького ризику поломки та гнучкості профілів різання. Завдяки системі двостороннього різання втрати ваги монокристалів були мінімальні. Після різання виготовлені пластини шліфували на алмазних кругах для огранювання алмазів.

Спектри інфрачервоного (ІЧ) поглинання вимірювались при кімнатній температурі з допомогою вакуумного ІЧ Фур'є спектрометра *Bruker Vertex 70V*. Спектри ІЧ пропускання з роздільною здатністю  $1.0 \text{ см}^{-1}$  (усереднення за 32 скани) реєструвались в діапазоні  $7000 - 200 \text{ см}^{-1}$  з використанням глобару в якості джерела випромінювання та детектору *DLaTGS*.

Раманівські спектри та спектри фотолюмінесценції (ФЛ) вимірювались з допомогою потрійного спектрометра *T-64000 Horiba Jobin-Yvon*, обладнаного електрично-охолоджуваним Si CCD детектором та мікроскопом *Olympus BX41*. Для збудження використовувалась лінія лазера Ar-Kr з довжиною хвилі 488 нм. Раманівські спектри вимірювались при кімнатній температурі в геометрії на відбивання з роздільною здатністю  $0.15 \text{ см}^{-1}$  у потрійній моді спектрометра з додаванням дисперсії. Збуджуюче випромінювання потужністю  $\sim 10 \text{ мВт}$  фокусувалось на поверхні зразка з допомогою об'єктиву  $\times 50/\text{NA } 0.75$  в пляму розміром  $\sim 0,8 \text{ мкм}$ . Спектри ФЛ вимірювались в одинарній моді спектрометра при температурі 77К з використанням температурної комірки *Linkam THMS600*. Збуджуюче випромінювання потужністю  $\sim 10 \text{ мВт}$  фокусувалось на поверхні зразку з допомогою об'єктиву  $\times 50/\text{NA } 0.5$  в пляму розміром  $\sim 1,2 \text{ мкм}$ .

Спектри оптичного пропускання в діапазоні 200–1100 нм вимірювались при кімнатній температурі з допомогою спектрометра *StellarNet EPP2000-UVN-SR* з використанням дейтерієвої та галогенової ламп в якості джерела світла.

Питомий електричний опір пластин алмазу при кімнатній температурі вимірювали чотирьохконтактним зондовим методом.

Визначення теплопровідності зразків проводили за допомогою двох пристроїв для вимірювання теплопровідності [6]. Принципи дії обох ґрунтуються на нестационарних методах дослідження.

Перший пристрій – це вимірювач теплопровідності IT-02Ц, призначений для експериментального визначення питомої теплопровідності матеріалів контактним методом [7]. Вимірювання теплопровідності проводили методом порівняння з еталонним зразком того ж розміру з матеріалу, теплопровідність якого відома. У наших експериментах використовували еталонний диск з хімічно чистої міді (99,9%), теплопровідність якої згідно табличних даних становила 400 Вт/(м×К).

Другий пристрій – це прилад LFA 427 NetzschCompany для вимірювання теплопровідності методом лазерного спалаху (LFA-метод). Для визначення величини температуропровідності використовували розрахункову модель «Кейп-Леман + імпульсна корекція»<sup>1</sup>.

## Результати вимірювань та їх обговорення

### Спектроскопія ІЧ поглинання (FTIR spectroscopy)

Спектри ІЧ поглинання досліджуваних пластин алмазу (рис. 2) є типовими для алмазу типу Ib та IIa [8].

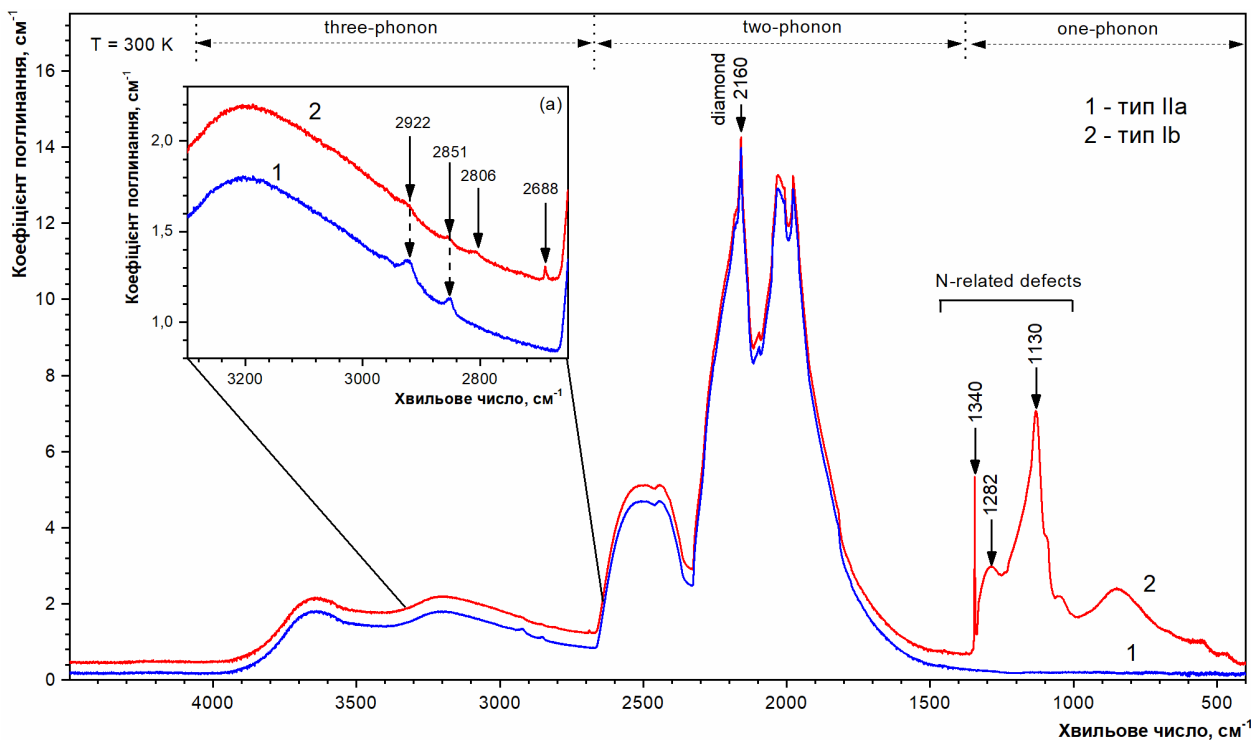


Рис. 2. Спектральна залежність коефіцієнту ІЧ поглинання досліджуваних пластин алмазу типу Ib та IIa ( $T = 300$  К,  $\lambda_{36} = 488$  нм). На вставці (а) у збільшеному масштабі наведено спектри в діапазоні  $3300\text{--}2650$   $\text{cm}^{-1}$

<sup>1</sup> Вимірювання були виконані в лабораторії теплофізичних досліджень в м. Краков (Department of Ceramics and Refractories, Faculty of Materials Science and Ceramics, AGH University of Science and Technology in Krakow, Poland)

В спектрах обох зразків в області двофононного ( $2600\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ ) та трьохфононного ( $4000\text{--}2600\text{ см}^{-1}$ ) поглинання реєструються смуги поглинання ґратки алмазу з чітко вираженою вузькою двофононною смугою поглинання оптичними фононами алмазу з частотою  $2160\text{ см}^{-1}$ . Для алмазу типу Ib в діапазоні однофононного поглинання ( $1400\text{--}400\text{ см}^{-1}$ ) додатково реєструється серія дефекто-індукованих коливних смуг, зумовлених домішкою азоту з чітко вираженими вузькими смугами на частотах  $1345$  та  $1131\text{ см}^{-1}$ , що є типовим для ізольованої домішки азоту в ґратці алмазу. Слід відзначити, що слабка відносна інтенсивність смуги поглинання на частоті  $1286\text{ см}^{-1}$  свідчить про незначну кількість агрегатів домішки азоту у вигляді A-центрів. Аналіз інтенсивності даних смуг поглинання за відомими емпіричними співвідношеннями [9] дозволяє провести оцінку концентрації домішки азоту в алмазі. Так, аналіз коефіцієнта поглинання на частоті смуги  $1131\text{ см}^{-1}$ , отриманий з врахуванням товщини досліджуваного зразка  $1050\text{ мкм}$ , дає значення концентрації азоту для зразка алмазу типу Ib в околі  $160 \pm 12\text{ ppm}$ . Відзначимо також, що в спектрах обох зразків не зареєстровано смуг поглинання, зумовлених переходами з основного в збуджені стани акцепторного центру домішки бору, найбільш інтенсивні смуги якого очікуються при  $\sim 2800\text{ см}^{-1}$  ( $347\text{ меВ}$ ) та  $2454\text{ см}^{-1}$  ( $304\text{ меВ}$ ) [10], що свідчить про відсутність даної домішки, принаймні в концентрації вище детектуючої здатності даного методу.

Смуги при  $2922$  та  $2851\text{ см}^{-1}$  для зразка типу Ib, а також додаткові смуги при  $2806$  та  $2688\text{ см}^{-1}$  для зразка типу Па можуть бути обумовлені присутністю в алмазі домішки водню [8]. Зокрема дублет зі спектральним положенням смуг, що може змінюватися в межах від  $2840$  до  $2862\text{ см}^{-1}$  та від  $2904$  до  $2927\text{ см}^{-1}$  залежно від походження та структурної досконалості алмазу, завжди реєструється в CVD алмазних плівках [8]. Природа даного дублету пов'язана асиметричними та симетричними валентними C-H коливаннями в метиленових  $-\text{CH}_2-$  групах з  $sp^3$ -зв'язками [11]. Подібна дублетна структура, а також додаткові смуги в діапазоні  $2800\text{--}2680\text{ см}^{-1}$  реєструються в деяких кристалах алмазу, синтезованих з розчинів вуглецю в розплавах металів в області термодинамічної стабільності алмазу [12].

#### Раманівська спектроскопія (Raman spectroscopy)

В раманівських спектрах кристалів кубічної сингонії з просторовою групою симетрії  $O_h^7$  до яких відноситься алмаз, дозволеним є коливання, яке відповідає хвильовому числу  $\sim 1332\text{ см}^{-1}$ , а також обертони і складові коливання за участю інших фононів [15]. Спектр КР першого порядку кристалів алмазу складається з однієї вузької лінії з хвильовим числом  $1332\text{ см}^{-1}$ . Домішки, включення, внутрішня напруга в кристалі, присутність розупорядкованих або сегрегованих фаз призводять до уширення і зміщення раманівської лінії, появи додаткових широких смуг в спектрі. Півширина лінії  $1332\text{ см}^{-1}$  (FWHM-фактор) служить критерієм чистоти і якості алмазу [16].

В раманівських спектрах обох зразків (рис. 3) реєструються інтенсивна коливна  $F_{2g}$ -смуґа алмазу з частотою  $1333,1\text{ см}^{-1}$ , зумовлена розсіянням першого порядку на оптичних фононах центру зони Бріллюена алмазу. Півширина даної смуги для зразків Ib та Па складає  $2,2$  та  $2,1\text{ см}^{-1}$  відповідно (таблиця).

Таблиця 1. Частотне положення  $\omega$  та півширина  $\Gamma$  фононої смуги  $F_{2g}$  алмазу

Sample	$\omega, \text{cm}^{-1}$	$\Gamma, \text{cm}^{-1}$
Ib	1333.1	2.2
Па	1333.1	2.1

В області  $2100\text{--}2700\text{ см}^{-1}$  для обох зразків також реєструється серія двофононних смуг розсіяння, а для зразка Ib поблизу  $780\text{ см}^{-1}$  також реєструється широка смуґа розсіяння, зумовлена сигналом ФЛ від нейтральних  $2N-V$  (H3) чи  $4N-2V$  (H4) центрів [8, 13]. Для підтвердження даного припущення додатково проводились вимірювання спектрів ФЛ при низьких температурах.

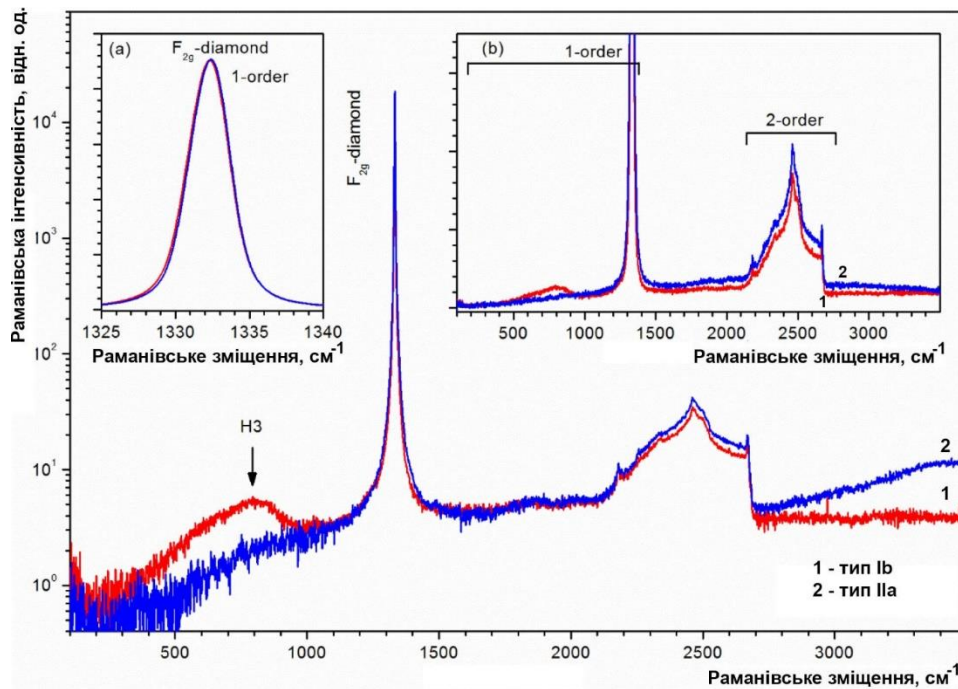


Рис. 3. Раманівські спектри пластин алмазів типу Ib та IIa, подані в логарифмічному масштабі ( $T = 300$  К.  $\lambda_{zb} = 488$  нм). На вставці (a) наведено нормовані раманівські спектри в області  $F_{2g}$  смуги алмазу. На вставці (b) показано раманівські спектри у збільшеному масштабі

#### Спектри фотолюмінесценції (PL spectroscopy)

Спектри ФЛ зразків наведено на рис. 4.

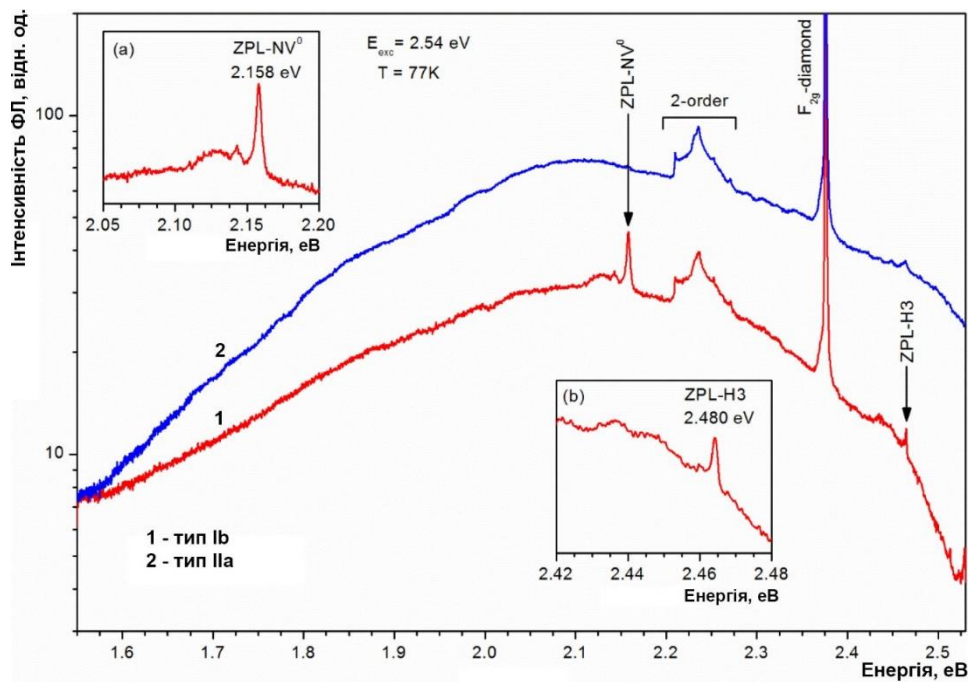


Рис. 4. Спектри ФЛ пластин алмазів типу Ib та IIa, виміряні при  $T = 77$  К та  $\lambda_{zb} = 488$  нм

В спектрах ФЛ обох зразків при температурі 77 К та збудженні 488 нм (2,54 еВ) реєструється широка смуга в діапазоні 1,6–2,5 еВ. Для зразка алмазу типу Ib додатково реєструються вузька смуга з максимумом при 2,158 еВ (574,6 нм) та півшириною 3,9 меВ, яка може бути віднесена до нуль-фононної смуги випромінювання нейтральних  $NV^0$  центрів, які є типовими для кристалів алмазу з домішками азоту [8, 14].

Слід зазначити, що сигнал від заряджених  $NV$ -центрів, нуль-фононна смуга яких очікується при 1,94 (637 нм), в спектрі не реєструється. Для кристалів алмазу типу Ib з високою концентрацією азоту інтенсивність смуги випромінювання нейтральних  $NV^0$  центрів, як правило, є низькою, що зумовлено тим фактом, що за високого положення рівня Фермі основним є заряджений  $NV^0$ -стан даного центру. Зниження рівня Фермі внаслідок, наприклад, нейтронного опромінення призводить до поступового зниження інтенсивності смуги випромінювання  $NV^0$ -центру та зростання інтенсивності смуги центру  $NV^0$  [17].

*Спектроскопія поглинання в видимій та ультрафіолетовій областях (VIS-UV optical spectroscopy)*

Відомо, що практично всі дефекти кристалічної решітки алмазу, які мають істотний вплив на його властивості, проявляються в поглинанні світла в УФ та видимому діапазонах спектру [18].

Отримані нами спектри оптичного пропускання в цілому є типовими для алмазів типу Па та Ib (рис. 5) і добре узгоджуються зі спектрами монокристалів синтетичного алмазу, приведеними в [19].

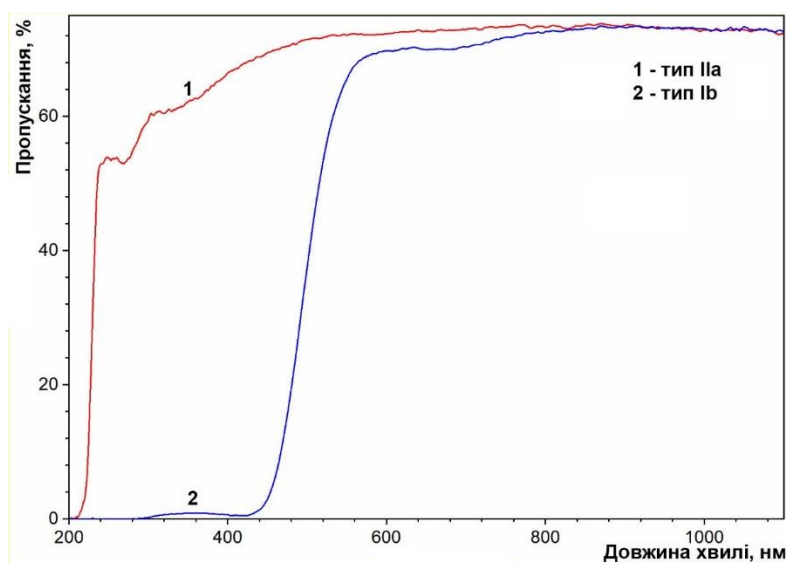


Рис. 4. Спектри оптичного пропускання пластин алмазів типу Ib та IIa, виміряні при кімнатній температурі

Так, для зразка типу Па реєструється значне пропускання в ультрафіолетовій (УФ) області спектру з краєм пропускання від 221 нм, що говорить про високий ступінь структурної досконалості кристала. Поряд з цим спостерігається зниження пропускання в області з максимумом ~275 нм, пов'язане з наявністю в решітці алмазу  $C$ -дефектів – поодиноких атомів азоту в заміщуючому положенні [18].

Зразок типу Ib є непрозорим в УФ області, незначне пропускання реєструється в області від 290 нм з різким краєм пропускання поблизу 450 нм. Оптичне поглинання в синій області спектру для алмазів типу Ib обумовлено поглинанням домішки азоту у вигляді одиночних атомів заміщення ( $C$ -центри), агрегатів ( $A$ - та  $B$ -центри) або комплексів з власними дефектами,

зокрема, вакансіями ( $N3$ - та  $H3$ -центри), що зумовлює жовтий колір таких кристалів [8]. В області довжин хвилі 800–1100 нм обидва зразки демонструють пропускання на рівні ~73%.

#### *Теплопровідність*

Вимірюванням теплопровідності зразків за допомогою вимірювача теплопровідності ІТ-02Ц встановлено, що зразок монокристалу алмазу типу Іа має теплопровідність  $1804 \pm 36$  Вт/(м·К), а зразок монокристалу алмазу типу Іб – відповідно  $948 \pm 47$  Вт/(м·К). Одержані значення теплопровідності добре корелюють з результатами, наведеними в [20–22]. Більш низька теплопровідність в монокристалі алмазу типу Іб є наслідком наявності в ньому домішки азоту в різних структурних станах [23].

Вимірювання теплопровідності зразка монокристалу алмазу типу Іб за допомогою вимірювача теплопровідності прилад LFA 427 дало значення теплопровідності –  $681 \pm 16$  Вт/(м·К). Більш низьке значення теплопровідності монокристалу алмазу типу Іб, виміряне за допомогою приладу LFA 427, пояснюється тим, що, по-перше, зразок мав неправильну форму. По-друге, сигнал знаходився на межі виявлення вимірювання для утримувача зразка, яким оснащений прилад, на якому проводили вимірювання.

#### *Електрофізичні властивості*

Електрофізичними дослідженнями встановлено, що обидві пластини характеризуються досить високим питомим опором. Так, електричний опір пластини алмазу типу Іа складає  $\rho_s = 1,3 \cdot 10^{11}$  Ом·см, а для пластини типу Іб (жовтої) був за межами діапазону вимірювань ( $\rho_s > 10^{12}$  Ом·см).

Таким чином, одержані експериментальні дані по структурно-домішковому стану монокристалів алмазу типу Іа і Іб, одержаних методом  $T$ -градієнту в  $HPHT$  умовах, та їх теплопровідності і електроопору будуть сприяти подальшому удосконаленню технології вирощування структурно-досконалих монокристалів алмазу, придатних для використання в електронному приладобудуванні взагалі і в пристроях екстремальної електроніки зокрема.

#### **Висновки**

1. В ІЧ спектрах обох зразків в області двофононного ( $2600$ – $1400$   $\text{см}^{-1}$ ) та трьохфононного ( $4000$ – $2600$   $\text{см}^{-1}$ ) поглинання реєструються смуги поглинання ґратки алмазу з чітко вираженою вузькою двофононною смугою поглинання оптичними фонами алмазу з частотою  $2160$   $\text{см}^{-1}$ .

2. В ІЧ спектрах обох зразків не зареєстровано смуг поглинання, зумовлених переходами з основного в збуджені стани акцепторного центру домішки бору, що свідчить про відсутність даної домішки, принаймні в концентрації вище детектуючої здатності даного методу.

3. В раманівських спектрах обох зразків в області двофононного ( $2600$ – $1400$   $\text{см}^{-1}$ ) та трьохфононного ( $4000$ – $2600$   $\text{см}^{-1}$ ) поглинання реєструються смуги поглинання ґратки алмазу з чітко вираженою вузькою двофононною смугою поглинання оптичними фонами алмазу з частотою  $2160$   $\text{см}^{-1}$ . Для алмазу типу Іб в діапазоні однофононного поглинання ( $1400$ – $400$   $\text{см}^{-1}$ ) додатково реєструється серія дефекто-індукованих коливних смуг, зумовлених домішкою азоту з чітко вираженими вузькими смугами на частотах  $1345$  та  $1131$   $\text{см}^{-1}$ , що є типовим для ізольованої домішки азоту в ґратці алмазу.

4. Для зразка типу Іа реєструється значне пропускання в ультрафіолетовій (УФ) області спектру з краєм пропускання від  $221$  нм, що говорить про високий ступінь структурної досконалості кристала. Зразок типу Іб є непрозорим в УФ області, незначне пропускання реєструється в області від  $290$  нм з різким краєм пропускання поблизу  $450$  нм. Оптичне поглинання в синій області спектру для алмазів типу Іб обумовлено поглинанням домішки

азоту у вигляді одиночних атомів заміщення (С-центри), агрегатів (А- та В-центри) або комплексів з власними дефектами, зокрема, вакансіями (N3- та N3-центри), що зумовлює жовтий колір таких кристалів в області довжин хвилі 800–1100 нм. Обидва зразки демонструють пропускання на рівні ~73%.

5. Вимірюванням теплопровідності зразків за допомогою вимірювача теплопровідності IT-02Ц встановлено, що зразок монокристалу алмазу типу IIa має теплопровідність  $1804 \pm 36$  Вт/(м·К), а зразок монокристалу алмазу типу Ib – відповідно  $948 \pm 47$  Вт/(м·К).

6. Електричний опір пластини алмазу типу IIa складає  $\rho_s = 1,3 \cdot 10^{11}$  Ом·см, а для пластини типу Ib (жовтої) був за межами діапазону вимірювань ( $\rho_s > 10^{12}$  Ом·см).

Дана робота виконана за підтримки Національного Фонду Досліджень України, проект № 2020.02/0160 «Розробка нових складів розчинників вуглецю для вирощування монокристалів алмазу в області термодинамічної стабільності з контрольованим вмістом домішок азоту і бору з метою створення концепційних конструкцій електронних приладів».

**A.S. Nikolenko, I. M. Danylenko, V.V. Strelchuk<sup>1</sup>; A.A. Shulzhenko,  
A.N. Sokolov, V.H. Harhin, O.V. Savitskyi, V.V. Lysakovskiy<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>V.Ye. Loshkaryov Institute of Semiconductor Physics of National Academy of Science of Ukraine

<sup>2</sup>V.N. Bakul Institute for Superhard Materials of National Academy of Science of Ukraine

#### **PHYSICAL PROPERTIES OF TYPE IIa AND Ib DIAMOND SINGLE CRYSTALS OBTAINED BY THE T-GRADIENT METHOD AT HRHT CONDITIONS**

*The structural impurity state of diamond single crystals of type IIa and Ib obtained by the T-gradient method in NRHT conditions was studied by optical methods, and their thermal conductivity and electrical resistance were determined.*

*A significant transmission in the ultraviolet (UV) region of the spectrum with a transmission edge of 221 nm was found for the type IIa sample, which indicates a high degree of structural perfection of the crystal. The type Ib sample is opaque in the UV region, low transmission is registered in the region from 290 nm with a sharp transmission edge near 450 nm. In the wavelength range of 800–1100 nm, both samples show transmission at the level of ~ 73%. By measuring the thermal conductivity of the samples, it was determined that the sample of diamond single crystal type IIa has a thermal conductivity of  $1804 \pm 36$  W/(m·K), and the sample of diamond single crystal type Ib - respectively  $948 \pm 47$  W/(m·K). The electrical resistance of the type IIa diamond plate is  $\rho_s = 1.3 \cdot 10^{11}$  Ohm·cm, and for the type Ib plate (yellow) it was outside the measurement range ( $\rho_s > 10^{12}$  Ohm·cm).*

**Key words:** *diamond single crystal, structural impurity state, Raman spectroscopy, infrared spectroscopy, ultraviolet spectroscopy, thermal conductivity, electrical resistance*

**А.С. Николенко, И.Н. Даниленко, В.В. Стрельчук<sup>1</sup>; А.А. Шульженко, А.Н. Соколов,  
В.Г. Гаргин, А.В. Савицкий, В. В. Лысаковский<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины

<sup>2</sup>Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины

#### **ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА ТИПА IIa И Ib, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ Т-ГРАДИЕНТА В НРHT УСЛОВИЯХ**

*Изучено оптическими методами структурно-примесное состояние монокристаллов алмаза типа IIa, и Ib, полученных методом Т-градиента в НРHT условиях, определены их теплопроводность и электросопротивление.*

*Установлено для образца типа IIa значительное пропускание в ультрафиолетовой (УФ) области спектра с краем пропускания от 221 нм, что говорит о высокой степени структурного*

совершенства кристалла. Образец типа Ib является непрозрачным в УФ области, незначительное пропускание регистрируется в области от 290 нм с резким краем пропускания вблизи 450 нм. В области длин волны 800–1100 нм оба образца демонстрируют пропускание на уровне ~73%. Измерением теплопроводности образцов определено, что образец монокристалла алмаза типа Ia имеет теплопроводность  $1804 \pm 36$  Вт/(м·К), а образец монокристалла алмаза типа Ib – соответственно  $948 \pm 47$  Вт / (м·К). Электрическое сопротивление пластины алмаза типа Ia составляет  $\rho_s = 1.3 \cdot 10^{11}$  Ом·см, а для пластины типа Ib (желтой) был вне диапазона измерений ( $\rho_s > 10^{12}$  Ом·см).

**Ключевые слова:** монокристалл алмаза, структурно-примесное состояние, рамановская спектроскопия, инфракрасная спектроскопия, ультрафиолетовая спектроскопия, теплопроводность, электросопротивление

### Література

1. Лучинин В., Мальцев П., Маляков Е. Карбид кремния стратегический материал электроники будущего // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. – 1997. – № 3–4. – С. 61–64.
2. Strong H. M., Hanneman R. E. Crystallization of Diamond and Graphite // The Journal of Chemical Physics. – 1967. – V. 46, N 9. – P. 3668–3676; doi:10.1063/1.1841272.
3. Strong H. M. Chrenko R. M. Diamond growth rates and physical properties of laboratory-made diamond // The Journal of Physical Chemistry. – 1971. – V. 75, N 12. – P. 1838–1843.
4. Новиков Н. В., Балабанов П. А., Лысаковский В. В., Шевчук С. Н. Применение аппарата высокого давления «BELT-40» для выращивания монокристаллов алмаза на затравках // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения. Вып. 15. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2012. – С. 227–231.
5. Лысаковский В.В. Проблемы выращивания монокристаллов алмаза на затравках с использованием шестипуансонных аппаратов высокого давления большого объема // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения. Вып. 17. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2014. – С. 204–208.
6. Шульженко О.О., Jaworska L., Соколов О.М., Лысаковский В.В., Гаращенко В.В., Гаргін В.Г., Кузьменко Є.Ф. Теплопровідність пластинок монокристалів алмазу типу Ib і Ia, одержаних методом Т-градієнту в НРНТ умовах // Інструментальне матеріалознавство. Вип. 23. – К.: ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України, 2020. – С. 261–269.
7. Азима Ю.И., Беляев Ю.И., Кулакова М.В. Устройство для измерения теплопроводности высокотеплопроводных материалов // Приборы и техника эксперимента. – 1985. – № 4. – С. 248.
8. Zaitsev A. M. Optical Properties of Diamond: A Data Handbook. – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2001. – 502 p.
9. Kiflawi I., Mayer A.E., Spear P.M., Van Wyk J.A., Woods G. S. Infrared absorption by the single nitrogen and A defect centres in diamond // Philosophical Magazine B. – 1994. – V. 69. – P. 1141–1147.
10. Thonke K. The boron acceptor in diamond // Semicond. Sci. Technol. – 2003. – V. 18. – P. S20–S26.
11. Phillips R., Wei J., Tzeng Y. High quality flame-deposited diamond films for IR optical windows // Thin Solid Films. – 1992. – V. 212. – P. 30–34.

12. Ekimov E.A., Klimim S.A., Borovikov H.F., Saparin G.V., SObyden.K., Rulev G.B. Optically Active Centers in Diamond As-Grown at Temperatures 1200–1350°C // Scanning. – 1997. – V. 19. – P. 469–476.
13. Kupriyanov I.N., Palyanov Y.N., Kalinin A.A., Shatsky V.S. Effect of HPHT Treatment on Spectroscopic Features of Natural Type Ib-IaA Diamonds Containing Y Centers // Crystals. – 2020. – V. 10. – P. 378.
14. Iakoubovskii K., Adriaenssens G.J., Nesladek M. Photochromism of vacancy-related centres in diamond // J. Phys.: Condens. Matter. 2000. – V. 12. – P. 189–199.
15. Lawson S. C., Kanda H. // Diam. Rel. Mater. – 1993. – V. 2, N 2-4. – P. 130–135.
16. Соловьев В.С., Гусаков Г.А., Кречотень О.В., Семенов Е.А., Воропай Е.С., Самцов М.П., Деменщенок А.Н. Состав и пространственное распределение атомов примесей в монокристаллах синтетического алмаза // Вестник Белорусского государственного университета. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика. – 2000. – № 2. – С. 31–37.
17. Mita Y. / Change of absorption spectra in type-Ib diamond with heavy neutron irradiation // Phys. Rev. – 1996. – В 53, N 17. – P. 11360–11364.
18. Природные и синтетические алмазы / Г.Б. Бокий, Г.Н. Безруков, Ю.А. Ключев и др.; Отв. ред. И.И. Шафрановский; АН СССР, Ин-т геологии руд, месторождений, петрографии, минералогии и геохимии. – М.: Наука, 1986. – 220 с.
19. Strong H. M., Chrenko R. M. Further Studies on Diamond Growth Rates and Physical Properties of Laboratory-Made Diamond // The Journal of Physical Chemistry. – 1971. – V. 76, N 28. – P. 1838–1843.
20. Berman R., Hudson P. R. W., Martinez M. Nitrogen in diamond: evidence from thermal conductivity // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1975. – Vol. 8, N 21. – P. L430–L434.
21. Slack G. A. Nonmetallic crystals with high thermal conductivity // J. Phys. Chem. Solids. – 1973. – Vol. 34. – P. 321–335.
22. Оситинская Т.Д. Теплопроводность монокристаллов природных и синтетических алмазов // Сверхтвердые материалы. – 1980. – № 4. – С. 13–16.
23. Physical Properties of Diamond / R. Berman (Ed.). – Clarendon Press/Oxford Univ. Press, 1965. – 443 p.

Надійшла 02.06.21

## References

1. Luchinin, V., Maltsev, P., & Mliakov, E. (1997). Karbid k Kremniia stratehicheskii material elektroniki budushcheho [Silicon carbide a strategic material for the electronics of the future]. *Elektronika: Nauka, Tekhnolohiia, Biznes – Electronics: Science, Technology, Business*, 3–4, 61–64.
2. Strong, H. M., & Hanneman, R. E. (1967). Crystallization of Diamond and Graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 46, 9, 3668–3676 [In Russian].
3. Strong, H. M., & Chrenko, R. M. (1971). Diamond growth rates and physical properties of laboratory-made diamond. *The Journal of Physical Chemistry*, 75, 12, 1838–1843.
4. Novikov, N.V., Balabanov, P.A., Lysakovskii, V.V., & Shevchuk, S.N. (2012). Primenenie aprata vysokoho davleniia «BELT-40» dlia vyrashchivaniia monokristallov almaza na zatravke. *Porodorazrushaiushchii i metallobratvayvuiushchii instrument – tekhnika i tekhnolohiia ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications*, 15, 227–231 [In Russian].
5. Lysakovskii, V.V. (2014). Problemy vyrashchivaniia monokristallov almaza na zatravkakh s ispolzovaniem shestipuanosnykh apparatov vysokoho davleniia bolsoho obema. *Porodorazrushaiushchii i metallobratvayvuiushchii instrument – tekhnika i tekhnolohiia*

- ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications*, 17, 204–208 [In Russian].
6. Shulzhenko, A.A., Jaworska, L., Sokolov, A.N., et al. (2020). Teploprovodnist plastynok monokystaliv almazu typu Ib i IIa, oderzhanykh metodom T-hradiientu v HPHT umovakh [Thermal conductivity of diamond single crystal plates of type Ib and IIa obtained by T-gradient method in HRHT conditions]. *Instrumentalne materialoznavstvo – Instrumental materials science*, 23, 261–269 [In Russian].
  7. Azima, Yu.I., Beliaev, Yu.I., & Kulakova, M.V. (1985). Ustroistvo dlia izmereniia teploprovodnosti vysokoteploprovodnykh materialov. *Pribory i tekhnika eksperimenta – Instruments and experimental technique*, 4, 248 [In Russian].
  8. Zaitsev, A. M. (2001). *Optical Properties of Diamond: A Data Handbook*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.
  9. Kiflawi, I., Mayer, A.E., Spear, P.M., et al. (1994). Infrared absorption by the single nitrogen and A defect centres in diamond. *Philosophical Magazine B*, 69, 1141–1147.
  10. Thonke, K. (2003). The boron acceptor in diamond. *Semicond. Sci. Technol*, 18, S20–S26.
  11. Phillips, R., Wei, J., & Tzeng, Y. (1992). High quality flame-deposited diamond films for IR optical windows. *Thin Solid Films*, 212, 30–34.
  12. Ekimov, E.A., Klimim, S.A., Borovikov, H.F., et al. (1997). Optically Active Centers in Diamond As-Grown at Temperatures 1200–1350°C. *Scanning*, 19, 469–476.
  13. Kupriyanov, I.N., Palyanov, Y.N., Kalinin, A.A., & Shatsky, V.S. (2020). Effect of HPHT Treatment on Spectroscopic Features of Natural Type Ib-IaA Diamonds Containing Y Centers. *Crystals*, 10, 378.
  14. Iakoubovskii, K., Adriaenssens, G.J., & Nesladek, M. (2000). Photochromism of vacancy-related centres in diamond. *J. Phys.: Condens. Matter*, 12, 189–199.
  15. Lawson, S. C., & Kanda, H. (1993). *Diam. Rel. Mater*, 2, 2-4, 130–135.
  16. Soloviev, V.S., Husakov, H.A., Krekoten, O.V., et al. (2000). Sostav i prostranstvennoe raspredelenie atomov primesei v monokristallakh sinteticheskoho almaza [Composition and spatial distribution of impurity atoms in synthetic diamond single crystals]. *Vestnik Belorusskoho hosudarstvennogo universiteta/ Ser. 1, Fizika. Matematika. Informatika – Bulletin of the Belarusian State University. Ser. 1, Physics. Maths. Computer science*, 2, 31–37 [In Russian].
  17. Mita Y. (1996). Change of absorption spectra in type-Ib diamond with heavy neutron irradiation. *Phys. Rev., B* 53, 17, 1136011364.
  18. Bokii, H.B., Bezrukov, H.N., Kliuev, Yu.A., et al. (1986). *Prirodnye I sinteticheskie almazy [Natural and synthetic diamonds]*. I.I. Shafranovskii (Ed.). Moscow: Nauka [In Russian].
  19. Strong, H. M., & Chrenko, R. M. (1971). Further Studies on Diamond Growth Rates and Physical Properties of Laboratory-Made Diamond. *The Journal of Physical Chemistry*, 76, 28, 1838–1843.
  20. Berman, R., Hudson, P. R. W., & Martinez, M. (1975). Nitrogen in diamond: evidence from thermal conductivity. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 8, 21, L430–L434.
  21. Slack, G. A. (1973). Nonmetallic crystals with high thermal conductivity. *J. Phys. Chem. Solids*, 34, 321–335.
  22. Ositinskaia, T.D. (1980). Teploprovodnost monokristallov prirodnykh I sinteticheskikh almazov [Thermal conductivity of single crystals of natural and synthetic diamonds]. *Sverkhтвердые материалы – Superhard materials*, 4, 13–16 [In Russian].
  23. Berman, R. (Ed.). (1965). *Physical Properties of Diamond*. Clarendon Press/Oxford Univ. Press.