

Р.Ю. Чаплинський, канд. тех. наук¹; **В.І. Грушко**, канд. фіз-мат. наук²;
В. А Лисаковський, д-р.техн.наук²; **О.О. Занєвський**, канд.хім.наук²; **Е.Є. Петросян**¹;
Т.В. Микитюк канд. фіз-мат. наук¹; **Є.І. Міцкевич**²; **О.Г. Лисенко** канд. тех. наук²

¹*Інститут ядерних досліджень НАН України, пр. Науки 47, Київ, Україна,
e-mail: chaplinskiyru@gmail.com*

²*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська 2,
04074 Київ, Україна, e-mail: dumerion@gmail.com*

ВОЛЬТ-АМПЕРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НРНТ АЛМАЗІВ, ВИРОЩЕНИХ ПРИ ВАРІАЦІЇ СКЛАДУ РОСТОВИХ СИСТЕМ

Досліджено вольт-амперні характеристики (ВАХ) НРНТ алмазів, вирощених в різних ростових системах. Встановлено, що при збільшенні прикладеної до алмазних зразків, вирощених в ростовій системі Fe–Ni–C, напруги в діапазоні напруг від 1,5 кВ до 2,2 кВ, має місце зміна форми високовольтних ВАХ в залежності від концентрації азоту в алмазах, що пов'язано з термопольовою активацією донорних центрів, яка призводить до підвищення концентрації носіїв заряду в алмазних пластинах при високих прикладених напругах.

Ключові слова: НРНТ алмази, вольт-амперні характеристики, сплав-розчинник.

Вступ

Останнім часом досягнуто суттєвого прогресу у розвитку технологій НРНТ синтезу алмазів для виготовлення широкого класу радіоелектронних приладів і зокрема детекторів елементарних частинок [1–5].

На форму ВАХ алмазу значно впливає концентрація азоту та бору в алмазі. Матеріали ростових комірок та сировина для вирощування алмазів не є ідеально хімічно чистими та містять ряд забруднень, що включають азот та бор. Ці елементи вбудовуються в кристалічну ґратку при рості кристалу та визначають електрофізичні властивості вирощених алмазів.

Вихідна (темнова) концентрація носіїв заряду обумовлена термічною активацією дефектно-домішкових центрів різної природи на основі азоту, які існують в алмазі, найімовірніше – атомів азоту у вузлах кристалічної решітки, де він є донором. Ця величина безпосередньо впливає на питомий опір кристала.

Найбільші швидкості росту алмазів досягаються в ростовій системі Fe–Ni–C; вирощені при цьому алмази мають суттєві домішки азоту, що визначає їх жовтий колір. Для зменшення поглинання кристалом азоту до ростової системи додають хімічні елементи, що мають спорідненість до азоту. При вирощуванні кристалів в подібних ростових системах (Fe–Al–C, Fe–Co–Ti–C та ін.) вміст домішок азоту менший, однак при вирощуванні можуть вбудовуватись акцептори бору.

При виконанні роботи було поставлене завдання дослідити ВАХ алмазних зразків, вирощених в системах Fe–Al–C, Fe–Co–Ti–C та Fe–Ni–C, які поглинають різні співвідношення азоту та бору з метою відібрати найбільш придатні для використання у якості детекторів іонізуючого випромінювання.

Підготовка зразків

Для вирощування алмазів використовували метод температурного градієнту Стронга-Венторфа [6], який передбачає розміщення джерела вуглецю в більш високотемпературній області, а затравочного кристалу в області менших температур. Між ними розташовують сплав-розчинник з забезпеченням різниці температури між ними ~50 К ($T_{дж} > T_{затр}$). Розчинниками

вуглецю служать сплави на основі заліза. Процес вирощування проводили при тиску 6 ГПа і температурах від 1350 до 1450 °С в залежності від складу ростової системи, шляхом перекристалізації вуглецю з джерела на затравку; цей процес є розчин-розплавною кристалізацією алмазу. Як вихідний матеріал вуглецю використовували графіт високої чистоти, що містить домішку В менше 0,1 ppm. Було вирощено три групи кристалів з ростових систем Fe–Co–Ti–C, Fe–Al–C та Fe–Ni–C. Типові зразки вирощених кристалів показані на рис. 1.

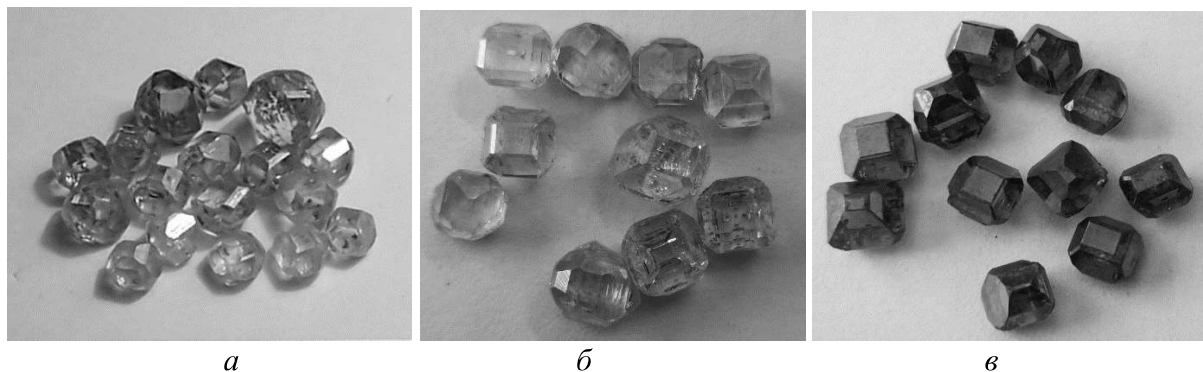


Рис. 1. Монокристали алмазу, вирощені в ростових системах: а – Fe–Co–Ti–C; б – Fe–Al–C; в – Fe–Ni–C

Для проведення досліджень методом температурного градієнту в умовах високих тисків – високих температур були вирощені зразки синтетичних монокристалів алмазу товщиною 0,5 мм та інтегральним діаметром 3–4 мм (рис. 1).

З вирощених алмазів були відібрані зразки з досконалою кристалічною формою, з яких були вирізані пластини (001) орієнтацією товщиною 0,5 мм з інтегральним діаметром близько 3 мм та відполіровані.

На рис. 2 представлені зразки, що були використані в одній з серій експериментів. Безбарвні та близькі до безбарвних пластини були отримані з кристалів, вирощених в системах Fe–Al–C та Fe–Co–Ti–C, пластини жовтого кольору отримані з кристалів, вирощених в Fe–Ni–C.

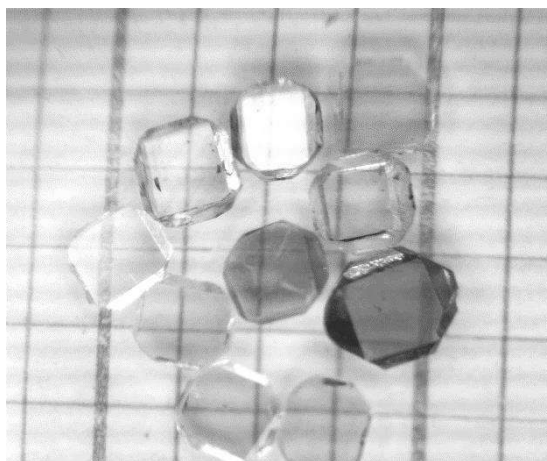


Рис. 2. Алмазні пластини, виготовлені з кристалів, вирощених в ростових системах Fe–Al–C, Fe–Co–Ti–C (безбарвні) та Fe–Ni–C (жовті). Розмір масштабної ґратки 2,5×2,5 мм

Матеріали та методи дослідження

Теоретичні особливості омичного контакту на алмазі. При контакті металу з напівпровідником в зоні взаємодії матеріалів формується потенційний бар'єр. У більшості випадків цей бар'єр має випрямляючі властивості і називається бар'єром Шотки. Іншим типом

контактів є омичний контакт метал-напівпровідник, який не має бар'єру Шотки. Такий контакт характеризується відносно лінійною і симетричною вольт-амперною характеристикою (ВАХ). Крім того, відмінною рисою такого контакту є мале значення опору контактної зони в порівнянні з опором матеріалу напівпровідника в об'ємі. Омичні контакти реалізують електричний зв'язок напівпровідникових елементів в мікросхемах.

Наявність або відсутність омичних властивостей контакту визначається формою і нахилом кривої ВАХ. При цьому головним параметром, що характеризує омичний контакт є питомий опір ρ_c , який визначається як [7, 8]

$$\rho_c \equiv \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{V=0}^{-1},$$

де J – густина струму, V – напруга на контактах алмазного зразка. Згідно з цим визначенням, контактний опір повинен визначатися з ВАХ, беручи до уваги механізм перенесення зарядів через контакт. Щодо алмазних пластин, основною домішкою в яких є донорна домішка азоту, яка утворює напівпровідник n-типу, та акцепторна домішка бору, яка утворює напівпровідник p-типу, потрібно враховувати, що існує всього чотири класи транспортних механізмів переносу заряду між металом і напівпровідником [7, 8]:

- 1) Емісія електронів з напівпровідника в метал над вершиною бар'єру (термоіонна емісія);
- 2) Квантово-механічне тунелювання електронів крізь потенційний бар'єр (польова емісія);
- 3) Рекомбінація в області просторового заряду;
- 4) Діркова провідність, за рахунок дірок, що проникають з металу в напівпровідник.

Залежно від концентрації носіїв заряду в зоні контакту, в більшості випадків на практиці реалізуються два механізми – термоіонна емісія (ТЕ) або тунельна провідність. При низькій концентрації домішки ($ND < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), характерній для Па-алмазів, превалює термоіонна емісія. При збільшенні концентрації домішки ($10^{17} \text{ cm}^{-3} \leq ND \leq 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) зона збіднення зменшується, що призводить до зменшення товщини потенційного бар'єру і початку тунельної провідності. При концентрації домішки ($ND > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) і невисоких температурах превалює тунельна провідність.

Обладнання. Для дослідження ВАХ алмазних зразків зазвичай необхідно нанесення контактних покриттів. Оскільки завдання роботи включали дослідження великої кількості зразків, вирощених при варіації технологічних параметрів в різних ростових системах, металізація кожного зразка значно ускладнювала такі дослідження. Для вирішення цієї проблеми було розроблено методику та пристрій на її основі, які дозволили проводити дослідження ВАХ алмазних зразків без нанесення металізації на їх поверхню. В якості контактних електродів використовувалися електропровідні еластомери, які у процесі вимірювань з постійною каліброваною силою притискаються до полірованих поверхонь плоскопаралельної пластини алмазного монокристалу.

Для проведення експрес-досліджень алмазів нами розроблено пристрій, в якому механізм притиску електродів до зразка виконано у вигляді ізольованої прецизійної циліндричної пари ковзання, на рухомій частини якої закріплено електрод-щуп, розташований разом зі зразком і електродом-підкладкою в металевому екрані, з'єднаному з корпусом.

Перевага запропонованої вимірювальної комірки полягає у тому, що при використанні еластичних електродів відпадає необхідність у тривалому і трудомісткому процесі нанесення електродів на зразок та з'єднання їх з виводами, що значно знижує витрати і підвищує продуктивність вимірювань. При цьому нормується розмір випробуваної площі зразка, існує можливість локальних зонних вимірювань при відповідному виборі розмірів електрода-щупа. Використання циліндричної пари та сил пружності в механізмі притискання електродів до зразка (рис. 3) забезпечує оперативність вимірювань та мініатюризацію розмірів

вимірювальної комірки до розмірів зразків. Це, в свою чергу, дозволяє використовувати захисний екран для усунення впливу зовнішніх електромагнітних полів, фотоефекту та вологості на результати вимірювань, підвищуючи їх точність, діапазон і відтворюваність.

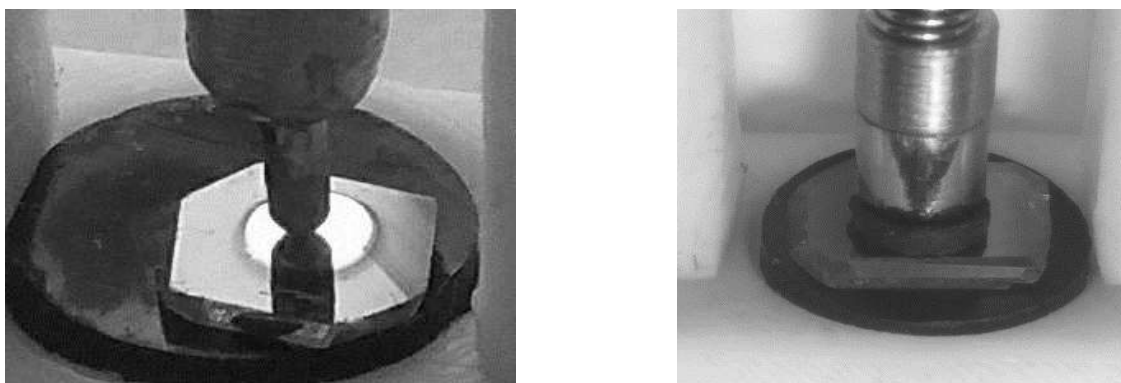


Рис.3. Алмазні пластини в притисному механізмі

Результати

Результати досліджень трьох зразків кожної ростової системи представлені на рис. 4. Проведений аналіз отриманих ВАХ показав, що результати вимірювань на зразках з контактною металізацією та електропровідним еластомером були ідентичними.

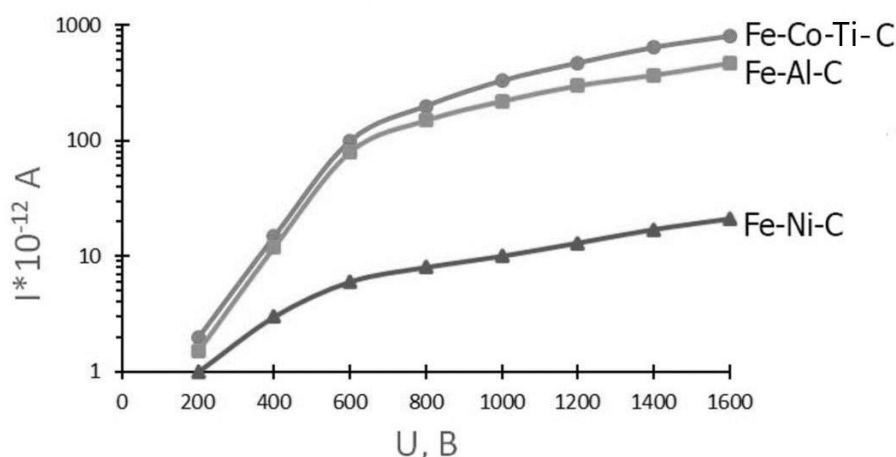


Рис. 4. ВАХ плоскопаралельних алмазних пластин товщиною 0.5 мм.
Ростові системи Fe-Al-C, Fe-Co-Ti-C та Fe-Ni-C

ВАХ алмазних пластин ростових систем Fe-Al-C, Fe-Co-Ti-C при збільшенні прикладеної напруги вище 500 В показали ріст струмів витоку до рівня наноамперів. Струми витоку зразка Fe-Ni-C залишались на рівні пікоамперів при збільшенні напруги до 2,2 кВ.

На рис. 5 представлені усереднені ВАХ зразків ростових систем Fe-Al-C, Fe-Co-Ti-C в лінійному масштабі. Було досліджено по чотири зразки кожної ростової системи. Зразки, отримані з системи Fe-Al-C, показують дещо нижчі струми витоку у порівнянні з системою Fe-Co-Ti-C. Однак, обидва типи зразків мають зависокі струми витоку для їх використання у детекторах елементарних частинок. Тому подальші дослідження проводилися на зразках ростової системи Fe-Ni-C.

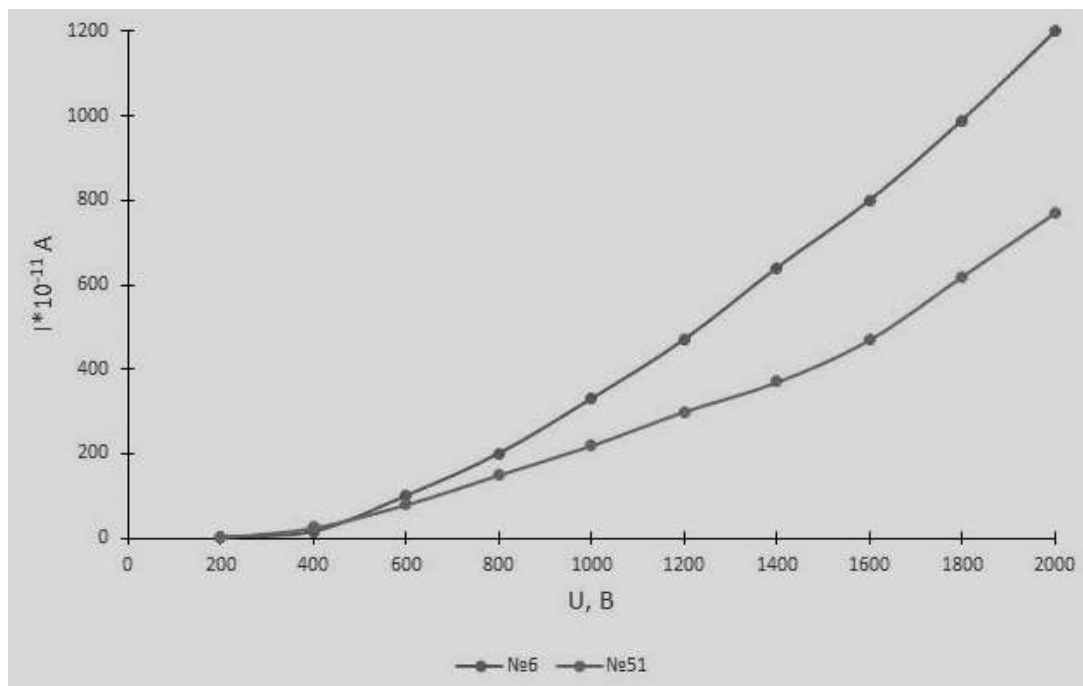


Рис. 5. ВАХ плоскопаралельних алмазних пластин товщиною 0.5 мм.
Ростові системи Fe-Al-C та Fe-Co-Ti-C

Зразки з такої ростової системи мають на декілька порядків менші струми витoku у порівнянні з алмазними зразками, вирощеними в інших ростових системах, та найбільш придатні для засобів електроніки.

Для досліджень були відібрані три зразки з концентрацією азоту 3, 40 та 115 ppm.

Як можна побачити з рис. 6, при напругах більше 1.5 кВ для плоскопаралельних зразків з товщиною пластини 0.5 мм та концентрацією азоту більше 40-50 ppm має місце суттєво нелінійний характер залежності струму витoku від значення напруги прикладеної до обкладинок плоскопаралельної алмазної пластини.

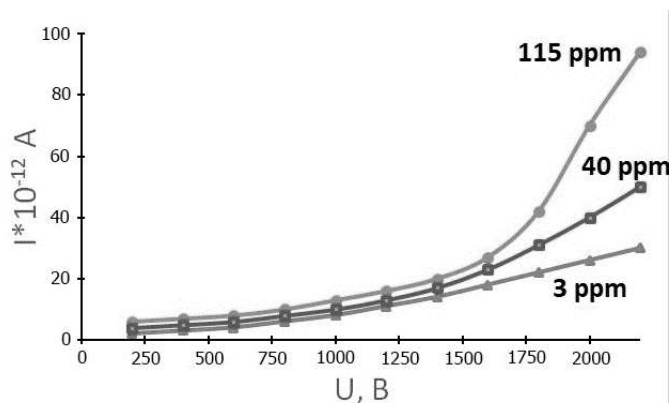


Рис. 6. ВАХ плоскопаралельних алмазних пластин товщиною 0.5 мм. Ростова система Fe-Ni-C. Концентрація азоту: синя крива – 3 ppm, зелена крива – 40 ppm, червона крива – 115 ppm

Висновки

Розроблено методику дослідження вольт-амперних характеристик алмазів без металізації їх контактних поверхонь.

Вперше встановлено, що алмази, вирощені у ростових системах Fe–Al–C та Fe–Co–Ti–C, мають значні темнові струми витоку (1-100 наноамперів при напругах 0.5-2 кВ), що робить проблематичним їх використання в сучасних засобах електроніки, а струми витоку алмазів, вирощених в ростовій системі Fe–Ni–C, не перевищують десятки пікоамперів – ці алмази є найбільш придатними для засобів електроніки.

Вперше встановлено, що при збільшенні прикладеної напруги до зразка, отриманого в системі Fe–Ni–C в діапазоні від 1,5 кВ до 2,2 кВ, має місце зміна форми високовольтних ВАХ в залежності від концентрації азоту в алмазах, що пов'язано з термопольовою активацією донорних центрів, яка призводить до підвищення концентрації носіїв заряду у кристалі при високих прикладених напругах.

Встановлено, що алмази, вирощені в системі Fe–Ni–C, мають найбільш лінійну ВАХ в порівнянні з ростовими системами Fe–Al–C та Fe–Co–Ti–C, причому для забезпечення струму витоку менше ніж 30 пА при напрузі 2 кВ і товщині плоскопаралельної пластини 0.5 мм необхідно, щоб концентрація азоту в цій пластині не перевищувала 3 ppm.

R.Yu. Chaplynskyi¹, V.I. Grushko², V.V. Lysakovskiy², O.O. Zanevskiy², E.E. Petrosyan¹,
T.V. Mykytiuk¹, E.I. Mitskevich², O.G. Lysenko²

¹*Institute for Nuclear Research National Academy of Sciences of Ukraine*

²*V. Bakul Institute for Superhard Materials National Academy of Sciences of Ukraine*

CURRENT-VOLTAGE CHARACTERISTICS OF HPHT DIAMONDS GROWN WITH VARIATIONS IN THE COMPOSITION OF GROWTH SYSTEMS

The current-voltage characteristics of HPHT diamonds grown in different growth systems were studied. It was established that there is a change in the shape of high-voltage I-V characteristics depending on the concentration of nitrogen in diamonds when the voltage in the range from 1.5 kV to 2.2 kV is applied to diamond samples grown in the Fe–Ni–C system, due to the thermal-field activation of donor centers which leads to an increase in the concentration of charge carriers in diamond plates at high applied voltages.

Key words: current-voltage characteristics, HPHT diamonds, solvent alloy.

Література

1. Burns R. C., Chumakov A. I., Connell S. H., Dube D., Godfried H. P., Hansen J. O., Hartwig J., Hoszowska J., Masiello F., Mkhonza L., Rebak M., Rommevaux A., Setshedi R. and Vaerenbergh P. Van. HPHT growth and x-ray characterization of high-quality type IIa diamond // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2009. – Vol. 21. – 364224 (14pp)
2. Sumiya H., Tamasaku K. Large Defect-Free Synthetic Type IIa Diamond Crystals Synthesized via High Pressure and High Temperature // *J. Appl. Phys.* – 2012. – Vol. 51. – P. 090-102.
3. Sumiya H., Toda N., Satoh S. Growth rate of high-quality large diamond crystals // *Journal of crystal growth.* – 2002. – Vol. 237–239. – P. 1281–1285.
4. Shiryayev A.A., Frost D.J., Langenhorst F. Impurity diffusion and microstructure in diamonds deformed at high pressures and temperatures // *Diamond & Related Materials.* – 2007. – Vol. 16. – P. 503–511.
5. Kaminsky F V., Khachatryan Galina K. The relationship between the distribution of nitrogen impurity centres in diamond crystals and their internal structure and mechanism of growth // *Lithos.* – 2004. – Vol. 77. – P. 255– 271.
6. Bovenkerk H.P., Bundy F.P., Hall H.T., Strong H.M., Wentorf R.H. Preparation of diamond // *Nature.* – 1959. – Vol. 184, N 4693. – P. 1094–1098.
7. Blank T.V., Gol'dberg A. Yu. Mechanisms of current flow in metal–semiconductor ohmic contacts // *Semiconductors.* – 2007. – Vol. 41. – P. 1263–1292.

8. Moazed K.L., Zeidler J.R., Taylor M.J. A thermally activated solid state reaction process for fabricating ohmic contacts to semiconducting diamond // *J. Appl. Phys.* – 1990. – Vol. 68. – P. 2246–2254.

Надійшла 16.08.22

References

1. Burns, R.C., Chumakov, A.I., Connell, S.H., et al. (2009). HPHT growth and x-ray characterization of high-quality type IIa diamond, *J. Phys.: Condens. Matter*, 21, 364224 (14pp)
2. Sumiya, H., & Tamasaku, K. (2012). Large Defect-Free Synthetic Type IIa Diamond Crystals Synthesized via High Pressure and High Temperature. *J. Appl. Phys.*, 51, 090102.
3. Sumiya, H. Toda, N., & Satoh S. (2002). Growth rate of high-quality large diamond crystals. *Journal of crystal growth*, 237–239, 1281–1285.
4. Shiryaev, A.A., Frost, D.J., & Langenhorst F. (2007). Impurity diffusion and microstructure in diamonds deformed at high pressures and temperatures. *Diamond & Related Materials*, 16, 503–511.
5. Kaminsky, F V., & Khachatryan, G. K. (2004). The relationship between the distribution of nitrogen impurity centres in diamond crystals and their internal structure and mechanism of growth. *Lithos*, 77, 255– 271.
6. Bovenkerk, H.P., Bundy, F.P., Hall, H.T., et al. (1959). Preparation of diamond. *Nature*, 184, 4693, 1094–1098.
7. Blank, T.V., & Gol'dberg A.Yu. (2007). Mechanisms of current flow in metal–semiconductor ohmic contacts, *Semiconductors*, 41, 1263–1292.
8. Moazed, K.L., Zeidler, J.R., & Taylor, M.J. (1990). A thermally activated solid state reaction process for fabricating ohmic contacts to semiconducting diamond, *J. Appl. Phys.*, 68, 2246.

УДК 621.921.34–492.544.023.5:539.215

DOI: 10.33839/2708-731X-25-1-178-183

Г.А. Петасюк, д-р техн. наук

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, 04074
м. Київ, вул. Автозаводська, 2, Київ, Україна, e-mail: petasyuk@ukr.net*

ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗРАХУНКОВОЇ ТОВЩИНИ ПОКРИВУ АЛМАЗНИХ ПОРОШКІВ ПРИ ВИКОРИСТАННІ РОЗМІРНИХ ПАРАМЕТРІВ ЗЕРЕН, ОТРИМАНИХ ЗА ДОПОМОГОЮ ПРИЛАДУ DialInspect.OSM

Відзначається прикладна значимість покриття як способу покращення експлуатаційних властивостей виробів різного функціонального призначення, зокрема абразивного інструменту. Констатується, що важливою характеристикою покриття є його товщина. Проведений огляд наявних публікацій показав, що забезпечення оптимального значення цієї характеристики дозволяє досягти максимального позитивного ефекту від застосування виробів з нанесеним на їхню поверхню покритвом. Проаналізовано методичні складові опосередковано-аналітичного визначення товщини покриття. Запропоновано в розрахунковій схемі такого визначення використовувати еліпсоїд як 3D модель зерна абразивних порошоків. Подаються результати порівняльного дослідження товщини покриття, зумовленої використанням еліпсоїда, кулі та куба як можливих 3D аналогів зерна.

Ключові слова: покриття, товщина, алмазне зерно, 3D модель, еліпсоїд, куля, куб, кубооктаедр