

03,09

Необычные дефекты в CVD-алмазе

© С.Ю. Мартюшов¹, И.Л. Шульпина², А.А. Ломов³, С.Н. Поляков¹

¹ Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

³ Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН, Москва, Россия

E-mail: mart@tisnum.ru

Поступила в Редакцию 17 июля 2023 г.

В окончательной редакции 4 августа 2023 г.

Принята к публикации 5 августа 2023 г.

Методами проекционной и секционной рентгеновской топографии и двухкристальной рентгеновской дифрактометрии проведены исследования структурных дефектов алмаза, выращенного гомоэпитаксиально методом химического осаждения (CVD) на монокристаллической подложке из алмаза Ib, полученного методом температурного градиента (НРНТ). Показано, что в CVD-алмазе нет дефектов НРНТ-подложки, но присутствуют новые — дефекты упаковки необычного вида и структуры, которые сосуществуют с высокосоввершенными областями кристалла, пригодными для изготовления элементов рентгеновской оптики. Впервые обнаружены макродефекты, ранее наблюдавшиеся только в бездислокационных монокристаллах кремния.

Ключевые слова: НРНТ-алмаз, синтетический алмаз, структурные дефекты, дислокации, дефекты упаковки, дифракционная рентгеновская топография, секционная топография, двухкристальная рентгеновская дифрактометрия.

DOI: 10.61011/FTT.2023.11.56540.154

1. Введение

Благодаря своим уникальным свойствам алмаз является наиболее подходящим материалом для использования в экстремальных условиях в различных приложениях [1–5]. В связи с этим, структурно-чувствительные свойства (электрические, оптические, механические и т.д.) алмаза являются предметом постоянных исследований [6]. Большинство свойств монокристалла алмаза зависит от его реальной структуры и определяется типом, количеством и распределением содержащихся в нем ростовых, примесных, собственных и тепловых дефектов. Поэтому к совершенству кристаллической структуры алмаза и к содержанию примесей предъявляют особые требования. Это сильно ограничивает или делает невозможным использование натуральных монокристаллов алмаза из-за несовершенства их структуры.

Рост синтетических алмазов осуществляется в условиях высокого давления и высокой температуры (high pressure high temperature — НРНТ) или методом плазменно-химического осаждения (CVD и его модификаций — PECVD, MPCVD и т.д.) [6,7]. Несмотря на громадный прогресс в технологии роста совершенных кристаллов алмаза [8–12] задача получения бездефектных монокристаллов до конца не решена. Поэтому совершенствование существующих и развитие новых технологических подходов для решения задачи роста совершенных монокристаллов алмаза находится

под пристальным вниманием исследователей. Особая роль при этом отводится изучению крупных ростовых структурных дефектов, определяемых механизмом роста и зависящих от технологических условий.

Методом НРНТ возможно выращивание синтетических алмазов в форме тетраэдра с размерами до $10 \times 10 \times 6 \text{ mm}^3$ с остаточными напряжениями порядка 0.1 МПа [9]. Из них могут быть изготовлены бездислокационные монокристаллические пластины с величиной шероховатости поверхности 0.4 нм [13]. Однако особенностью условий НРНТ роста является возможное введение в монокристаллы алмаза неконтролируемых включений металлов (Fe, Ni, Al) [14], используемых в качестве катализаторов.

В зависимости от ростовых условий в монокристаллах алмаза формируются дислокации, дефекты упаковки и включения, часть из которых связана с внедренными атомами примеси. В зависимости от вида и концентрации примеси кристаллы алмаза разделяют на I и II типы с подгруппами *a* и *b* [15]. Основной естественной примесью является азот, а легирующей — бор. Натуральные кристаллы алмаза относят к типу Ia. В них основную примесь составляет азот с концентрацией $C_N > 5\text{--}100 \text{ ppm}$. Выращенный методом НРНТ при большом количестве азота и легируемый бором алмаз попадает в группу Ib. Технология CVD позволяет в процессе роста управлять содержанием азота в кристалле и снизить его концентрацию до 100 ppb [10]. Снижение

концентрации примеси в монокристаллах CVD-алмаза, в принципе, должно приводить и к снижению концентрации крупных структурных дефектов.

Однако в методе CVD для роста пленок и монокристаллов алмаза обычно используют монокристаллические подложки из HPHT-алмаза с ориентацией (001) и толщиной ~ 1 мм [7,16]. Несмотря на гомоэпитаксиальный рост, стандартные алмазоподобные пленки вырастают очень дефектными. Они не только наследуют из подложки структурные дефекты: границы секторов роста и полосы роста, а в секторах — дислокации, дефекты упаковки, выделения примесей и включения, но из-за релаксации напряжений на границе с подложкой приобретают и собственные.

Известно, что для алмаза характерен секториальный характер роста [17,18]. Из-за секториального характера роста монокристалла алмаза происходит неоднородное распределение примесей. Повышенная концентрация примеси, в основном азота, на границах секторов роста вызывает деформацию решетки кристаллов. Внутри секторов деформация решетки меньше и проявляется на топограммах в виде полос роста. Избыток азота приводит к увеличению параметра кристаллической решетки. Концентрация азота в секторах роста убывает в направлениях ориентации секторов роста $(111) > (100) > (113) > (110)$. В этом же направлении убывает количество дефектов.

Наиболее результативные исследования дислокаций в кристаллах алмаза выполнены методами рентгеновской топографии, оптики и катодолюминесценции. В настоящее время определены типы практически всех дислокаций, наблюдавшихся в кристаллах HPHT IIa и IIb типов [19,20]. Показано, что до 84% дислокаций в кристаллах IIa типа направлены по $\langle 101 \rangle$, а до 71% дислокаций в кристаллах IIb типа по $\langle 112 \rangle$. Большинство дислокаций имеют векторы Бюргерса $[110]$ и $[1\bar{1}0]$ с нулевой компонентой вдоль c -оси кубического кристалла, являясь краевыми дислокациями (47 и 65% для IIa и IIb типов кристаллов, соответственно). Кроме них, дополнительно винтовые, 60 и 73-градусные дислокации наблюдаются в IIa , а 30, 35 и 73-градусные в Ia -типах. В [10,21] показано, что в кристаллах CVD, гомоэпитаксиально выращенных на кристаллах HPHT в качестве подложек, наблюдаются пучки дислокаций или кластеры. Кластеры дислокаций исходят из изолированных точек на верхней поверхности подложек или вблизи нее. Как правило, кластеры содержат по несколько дислокаций краевого типа. Понятно, что в результате в CVD-кристаллах будет больше дислокаций, чем в подложках-кристаллах HPHT.

С нарушениями поверхности подложек связаны в основном 45-градусные дислокации, компонента вектора Бюргерса которых параллельна направлению полировки. Дислокации в CVD-кристаллах обычно наблюдаются в виде пучков, а не по отдельности. Сеток дислокаций, характерных для гетероэпитаксии полупроводниковых структур, в алмазе CVD не наблюдается [22]. В то же

время на границе с подложкой возможно образование дислокационных полукольцев несоответствия [23].

Кроме дислокаций в CVD-кристаллах наблюдаются дефекты упаковки. Они планарного типа и лежат в плоскостях $\{111\}$. Эти дефекты могут быть большими по площади, достигая несколько квадратных миллиметров в крупных кристаллах. Их количество возрастает в направлении от центра кристаллов к боковым граням. Планарные дефекты упаковки в подложках могут быть источниками дислокаций в кристаллах CVD при пересечении ими интерфейса. В [24] определено, что в кристаллах CVD в большинстве случаев наблюдаются дефекты упаковки типа вычитания (intrinsic).

Поскольку релаксация напряжений в объеме кристалла определяется формированием в них различных структурных дефектов, то прогресс в технологии роста совершенных алмазов невозможен без изучения их реальной структуры. Дефекты структуры в кристаллах алмаза изучаются давно [25] и разными методами [15,25,26]. Однако, как показывают исследования, структурные дефекты в алмазе до конца не изучены и обнаруживаются новые [27].

До настоящего времени считалось, что монокристаллические пленки алмаза, гомоэпитаксиально выращенные методом плазменно-химического осаждения (PECVD), по своему структурному совершенству значительно уступают HPHT-кристаллам алмаза. Тем не менее было показано [28,29], что использование азотсодержащих монокристаллических подложек HPHT Ib позволяет выращивать большие и высокосовершенные CVD-монокристаллы алмаза размером $10 \times 10 \times 1.7$ мм³. Совершенство кристаллической решетки CVD-алмаза оказалось сопоставимо с монокристаллами алмаза HPHT IIa [9]. В частности, область пластины размером не менее $3 \times 3 \times 1.5$ мм³ оказалась высокосовершенным монокристаллом и, за исключением точечных дефектов, не содержала структурных дефектов как ростовых, так и наследуемых из подложки. В то же время в других частях CVD-пластины присутствовали дефекты необычного вида, которые раньше в кристаллах алмаза не наблюдались. Эти дефекты обсуждаются в настоящей статье.

Методы рентгеновской топографии и высокоразрешающей дифрактометрии традиционно применяются для диагностики структурного совершенства решетки и визуализации протяженных дефектов в объеме кристалла [30–34]. Благодаря низкому для алмаза значению коэффициента поглощения рентгеновского излучения от $\mu = 0.48$ см⁻¹ до $\mu = 12.46$ см⁻¹ в диапазоне длин волн от 0.056 нм (AgK_{α}) до 0.154 нм (CuK_{α}) геометрии Брэгга и Лауэ могут быть использованы для исследования кристаллов толщиной до нескольких мм. В настоящей работе рентгеновские методы применены для комплексного исследования известных и впервые наблюдаемых в CVD-алмазе необычных дефектов. Полагаем, что это позволит глубже понять механизм релаксации напряжений в алмазе.

2. Методика эксперимента

Исследования структурных дефектов были выполнены на монокристаллах подложки НРНТ Ib (100) и пластины CVD (100) с размерами $10 \times 10 \times 1.7 \text{ mm}^3$. Отметим, что кристалл CVD в виде пластины был отделен от затравочного НРНТ-кристалла-подложки при использовании лазера. Перед рентгенодифракционными исследованиями поверхности обоих кристаллов были подвергнуты полировке с целью устранения графитизированных слоев.

Для исследования реальной структуры кристаллов использовались методы рентгеновской дифракционной топографии и высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии [30,31]. Топограммы снимались на установке Rigaku XRT-100 CCM японского производства с вращающимся анодом мощностью 18 kW. Использовалось $\text{AgK}\alpha$ и $\text{MoK}\alpha$ излучение при напряжении 50 kV и токе 100 mA, отражения 220. Для получения проекционных топограмм по методу Ланга размер щели на выходе вакуумного тракта была 0.5 mm, для получения секционных топограмм 0.01 mm. Регистрация изображений выполнялась на фотопленку Fujifilm ix# 50. Кроме проекционных, снималась серия секционных топограмм при перемещении пластины вдоль дифракционного вектора. Экспозиция для одной топограммы составляла 2 h.

Применялись проекционный и секционный методы рентгеновской топографии (РТ). Метод секционной РТ перспективен для кристаллов алмаза из-за низкого поглощения рентгеновских лучей. При этом он в 20 раз чувствительнее проекционного метода Ланга в отношении слабых нарушений кристаллической решетки монокристаллов [32,33], поскольку основан на интерференционных явлениях в кристалле. Важной его особенностью является наличие интерференционных полос или полос Като, которые наблюдаются лишь для кристаллов, нарушения решетки которых не превышают $\Delta d/d = 10^{-6}$. Отсутствию полос Като на секционных топограммах отвечает значение статического фактора Дебая–Валлера $L < 0.02$ [34].

Фактор L используется в рентгеновской дифрактометрии как мера интегральных нарушений средней решетки кристаллов. Применение секционного метода позволяет получать и дополнительную информацию о распределении дефектов по толщине образцов, поскольку ширина секционной топограммы представляет собой развертку по толщине образца в треугольнике рассеяния в месте съемки топограммы.

Двухкристальные кривые дифракционного отражения (КДО) записывались при использовании $\text{CuK}\beta$ излучения в геометрии Брэгга по бездисперсионной схеме ($n, -n$) на трехкристальном рентгеновском спектрометре ТРС (СКБ ИКАН). Кристаллом-монокристаллом служила НРНТ алмазная пластина с (100)-ориентацией поверхности [35]. Кривые дифракционного 004 отражения (угол Брэгга $\theta = 51.32^\circ$) записывались с шагом 0.3 arcsec от различных участков образца относительно края образца при $x = 0$ (рис. 1) с шагом 0.5 mm.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Структурные дефекты подложки НРНТ

Методом температурного градиента НРНТ удается выращивать монокристаллы с максимальными размерами $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$. Метод позволяет выращивать монокристаллы, содержащие мало дефектов. В настоящее время он не имеет альтернативы именно с этой точки зрения.

Подложка размером $10 \times 10 \times 0.7 \text{ mm}^3$, была изготовлена из кристалла типа Ib , выращенного по методу НРНТ. Подложка содержала мало дислокаций и дефектов упаковки. Наиболее выраженными дефектами в ней были границы секторов роста, рис. 1, *a*. Это места, куда во время роста кристалла оттесняется все, что не вошло в его решетку, прежде всего примесь и связанные с нею микродефекты. В секторах роста наблюдались полосы роста с повышенной концентрацией примеси, микродефекты и отдельные дислокации, соединяющие некоторые полосы. Присутствовали также планарные дефекты упаковки, выглядящие на топограммах как области сплошного полутонкого контраста. Их больше у боковых граней кристалла, чем в центре. Таким образом, структурное совершенство нашей подложки было типичным для кристаллов НРНТ Ib типа. Отличительной особенностью структуры подложки было наличие включения с сильным полем напряжений вокруг него. Оно было настолько сильно, что наследовалось растущим на подложке слоем кристалла CVD и даже усилилось в нем, рис. 1, *b*.

3.2. Структурные дефекты в CVD алмазе

Рассмотрим типы дефектов, наблюдавшихся в исследуемой пластине по отдельности — дислокации, дефекты упаковки и макродефекты.

Дислокации. Обращает на себя внимание отсутствие наследования пластиной дислокаций подложки, рис. 1, *b*. В пластине следовало ожидать наличие дислокаций вблизи интерфейса и в местах сильных напряжений, наследованных из подложки: области вокруг включения и области, являющейся проекцией сильно выраженной границы секторов роста (I и 3 на рис. 1, *a*). Однако, несмотря на сильные напряжения вокруг включения, дислокации в этом месте не выявляются. Что касается полосы в проекции границы секторов роста в подложке, то она очень похожа на полосу скольжения дислокаций, но это не так. Можно выделить следующие особенности изображения полосы, рис. 1, *b*: 1) фон изображения полосы сплошной и неравномерный, что говорит об оставшихся напряжениях, не релаксированных полностью за счет образования дефектов; 2) дефекты в полосе линейной формы и группируются в пачки. Изображения дефектов представляют собой пары линий под углом около 40° друг к другу с общей точкой в виде пятна на одной границе полосы, рис. 2, *a*. Они похожи на дислокации, но, по нашему

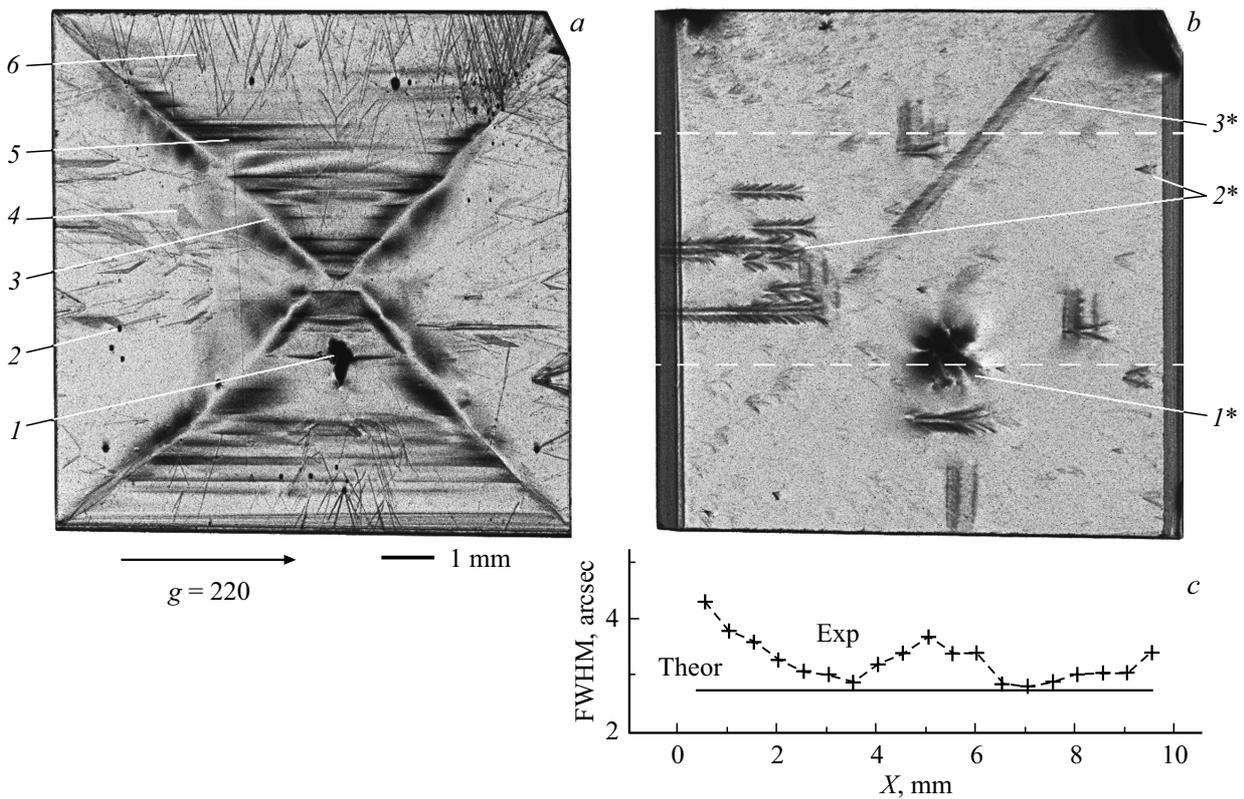


Рис. 1. Рентгеновские топограммы монокристаллов алмаза (*a, b*), полуширина КДО 004-рефлекса в зависимости от места засветки *X* на поверхности пластины (*c*). Метод Ланга, отражение 220, излучение $AgK_{\alpha 1}$, направление вектора дифракции показано стрелкой. КДО: отражение 004, излучение CuK_{β} . На (*a*) цифрами обозначены: 1 — макровключения, 2 — мелкие включения, 3 — границы секторов роста, 4 — дефекты упаковки, 5 — полосы роста, 6 — отдельные дислокации. На (*b*): 1* — наследование напряжений от макровключения, 2* — объемные дефекты упаковки в скоплениях и единичные, 3* — полоса с дефектами упаковки в проекции границы секторов роста в подложке. Белыми пунктирными линиями показана область записи КДО рентгеновским пучком сечением 4 mm по высоте и шириной 150 μm (*c*).

мнению, представляют собой группы особых дефектов упаковки (ДУ), которые наблюдаются в пластине и в единичном виде за пределами полосы в правом верхнем углу на рис. 1, *b*. Однако единичные дефекты имеют гораздо более слабый контраст, чем их аналоги в полосе. Это объясняется особенностью рентгенотопографических изображений дефектов — в области напряжений контраст дефектов усиливается. В единичном виде эти ДУ находятся в области пластины, где отсутствуют напряжения, и контраст дефектов очень слаб. По типу изображения эти дефекты похожи на дефекты упаковки в гомоэпитаксиальных слоях кристаллов SiC-6H, структура которых была определена в [36]. Для этого потребовалось использование трех основных методов РТ: Ланга, аномального прохождения рентгеновских лучей (АПРЛ) и отражения по Брэггу. Изображения этих дефектов сильно зависели от отражений, используемых для получения топограмм. В [36] было определено правило, в каких отражениях для кристаллов SiC-6H наблюдается наиболее характерная деталь изображения этих дефектов, по которой производится их уверенная идентификация — сплошной контраст между границами.

Границами этих ДУ были частичные дислокации, а общей точкой — розетка микронапряжений от сидячей вершинной дислокации, проявляющимися на топограммах, полученными методом АПРЛ. Условно мы называем эти дефекты ДУ типа 1. Их характерные изображения в пластине алмаза показаны на рис. 2, *a*.

Сходство дефектов в эпитаксиальных слоях кристаллов алмаза и карбида кремния не случайно. Упругие свойства этих кристаллов определяются высокой температурой Дебая и относительно низкой температурой эпитаксии. Обсудим это позже.

Таким образом, дислокации не являются основным типом дефектов в пластине CVD-кристалла. Они не наследуются из подложки и не образуются в процессе роста кристалла. Кристалл CVD наследует от подложки только области сильных напряжений, в которых возможна частичная релаксация напряжений с образованием новых дефектов, но не дислокаций, а ДУ.

Дефекты упаковки. Основными дефектами в пластине являются ДУ, но иного типа, чем в подложке. Они не планарные, а объемные, иногда встроенные друг в друга, объединяющиеся в пачки. И ДУ типа 1 являются не единственным типом таких дефектов в алмазе.

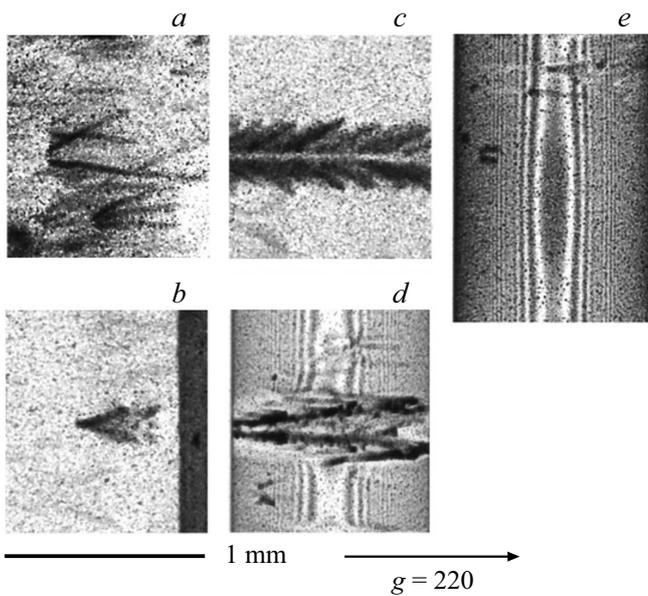


Рис. 2. Фрагменты топограмм пластины CVD. Проекционные изображения ДУ типа 1 (*a, b*), проекционное (*c*) и секционное (*d*) изображение ДУ типа 2, изображение макродефекта на секционной топограмме (*e*).

Примером дефектов другого типа является скопление у левого края пластины (2 на рис. 1, *b*). В единичном виде они тоже присутствуют. На топограмме 1, *b* и ее фрагменте на рис. 2, *c* они представлены прямоугольниками сплошного контраста относительно большого размера с границами в виде бахромы (или елочек). На секционных топограммах видно, что их строение еще сложнее: при углублении по толщине пластины один их конец раздваивается, рис. 2, *d*. Секционные изображения этих дефектов показывают, что они являются не планарными, а объемными (трехмерными) со сложной структурой и в пластине представлены в двух ориентациях с вытянутой гранью вдоль одного из двух направлений $\{110\}$. Условно мы называем эти дефекты ДУ типа 2. Дефекты такого типа ранее не наблюдались ни в алмазе, ни в других кристаллах. Происхождение этих дефектов пока непонятно. Подробный анализ структуры дефектов этого типа еще предстоит сделать.

Макродефекты. На рис. 3 показана проекционная топограмма части пластины с наложенными на нее несколькими секционными топограммами, полученными в том же отражении со сдвигами пластины в направлении дифракционного вектора. Такой прием позволяет получить дополнительную информацию о дефектах.

При рассматривании секционных топограмм можно заметить на некоторых из них участки с изменением формы и периодичности интерференционных полос, рис. 3.

Их размер, определяемый в антибрегговском направлении как расстояние между точками, в которых изменяется форма и периодичность интерференционных полос, может достигать 2 мм. При этом на проекционных

топограммах в этих местах пластины не наблюдается каких-либо дефектов. Это означает, что дефекты в этих участках секционных топограмм не создают прямого (кинематического) изображения на проекционных топограммах, поскольку связанные с ними напряжения решетки кристалла очень слабы. Они могут быть обнаружены только чрезвычайно чувствительным секционным методом рентгеновской топографии. Подобные дефекты впервые были обнаружены в бездислокационных монокристаллах кремния, и описаны в [33], где получили название макродефектов.

Они наблюдались в бездислокационных кристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского. Содержание кислорода составляло $7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Кристаллы подвергались многоступенчатой термообработке в нейтральной атмосфере. Макродефекты размером до 1 мм проявлялись только на секционных топограммах как возмущение динамической интерференционной картины совершенного кристалла и не создавали кинематического изображения. Отметим, что на концах сверху и снизу этих участков наблюдались сбои интерференционных полос (см. рис. 1 и 2 в [32]). Расстояние между сбоями интерференционных полос было 890 и 840 μm . Авторы [33] заключили, что эти дефекты представляли собой объемные макрообласти, в которых изменяются дифракционные характеристики кристалла (действительная часть поляризуемости или коэффициент

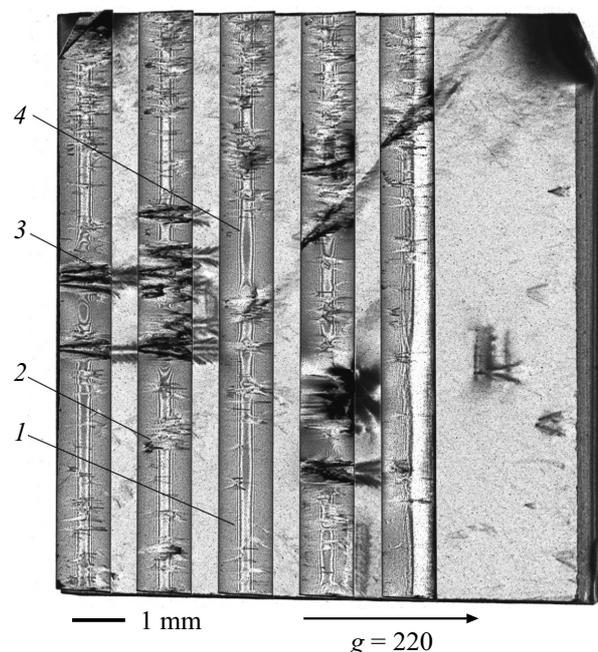


Рис. 3. Серия из 5 последовательных секционных топограмм, наложенных на проекционную топограмму кристалла CVD. Шаг между топограммами — 2 мм. Условия съемки — отражение 220, излучение $\text{AgK}\alpha_1$ направление вектора дифракции показано стрелкой, щель 10 μm , время регистрации каждой секции — 120 мин. 1) участок с практически неискаженными интерференционными полосами, 2) ДУ типа 1, 3) ДУ типа 2, 4) макродефект.

преломления), причем изменения эти крайне незначительны. Вышеописанные дефекты наблюдались только методом секционной РТ и только в бездислокационных кристаллах кремния. Наиболее вероятной причиной наблюдаемого дефектообразования авторы статьи считали неравномерное распределение в объеме исследованных кристаллов дисперсных кислородосодержащих преципитатов, обусловленных неравномерным распределением кислорода в исходных монокристаллах

Позднее в [34] с помощью метода секционной РТ в бездислокационном кристалле кремния, легированном фосфором до концентрации $1.1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ в *as-grown* состоянии, тоже был обнаружен макродефект, не создававший кинематического изображения. По своим размерам ($250 \mu\text{m}$) он был значительно меньше, а поле напряжений, связанное с ним, слабее. На секционной топограмме не наблюдалось сбой интерференционных полос на концах изображения этого дефекта, а лишь плавное их смещение и искривление. Его изображение приведено в [34 и 32]

На изображениях макродефектов в алмазной пластине, рис. 2 и 3, тоже нет сбой интерференционных полос и наблюдается только плавное искривление. Связанное с ними поле напряжений слабее и ближе к макродефекту в [34]. Поскольку макродефекты со слабым полем напряжений наблюдались только в бездислокационных кристаллах кремния, обнаружение их в пластине алмаза подтверждает ее высокое структурное совершенство и отсутствие дислокаций.

3.3. Оценка структурного совершенства пластины CVD алмаза

Оценка структурного совершенства приповерхностного слоя CVD пластины алмаза была проведена на основе численных значений параметров двухкристальных кривых КДО. Кривая КДО является сверткой собственной (дарвиновской) кривой отражения образца и кривой отражения от кристалла-монокроматора. В случае, когда качество кристалла-монокроматора неизвестно, в оценке структурного совершенства характеризуемого кристалла возникает неопределенность. Отметим, что из-за малой величины поляризуемости алмаза, и, как следствие, секундной угловой ширины собственной кривой отражения, для записи КДО удобнее взять алмазный кристалл-монокроматор с известными параметрами. В работе для записи экспериментальных кривых КДО в качестве кристалла-монокроматора была использована бездислокационная пластина НРНТ-алмаза с ориентацией поверхности (001) [35]. Сечение пучка рентгеновского луча при падении его на образец равнялось $0.1 \times 4 \text{ mm}$. На рис. 4, *b* приведены экспериментально полученная двухкристальная КДО от бездефектной области пластины CVD, а также рассчитанные кривые дифракционного отражения для идеальных кристаллов [36]. Расчет произведен как для собственной кривой отражения для идеального кристалла алмаза, так и с учетом свертки с НРНТ-кристаллом-монокроматором.

Видно, что экспериментальная КДО (1) практически не отличается от теоретической КДО (4), рассчитанной для высокосовершенных кристаллов образца и монокроматора. Наблюдаемое незначительное отличие в поведении хвостов кривой при $2-4 \text{ arcsec}$ может быть связано как с крупными дефектами, попавшими в поле $0.15 \times 4 \text{ mm}$ засветки поверхности рентгеновским пучком, так и с „хвостами“ инструментальной функции, искажающей фронт волны на образце. Вид инструментальной функции определяется кристаллом-монокроматором, щелями коллиматора и другими условиями эксперимента. Основные параметры экспериментальной кривой: коэффициент отражения $P_R = 85\%$ и полуширина $\omega = 2.7-2.8 \text{ arcsec}$ близки к теоретическим значениям. На основе динамической теории рассеяния [37] была оценена толщина поверхностного слоя пластины, дающего вклад в рассеяние, как $20-30 \mu\text{m}$. Таким образом, было подтверждено высокое структурное совершенство поверхностного слоя пластины алмаза CVD. В данном эксперименте мы можем утверждать, что монокристаллический алмаз, выращенный методом PECVD, не уступает по совершенству образцу алмаза НРНТ [35].

Структурное совершенство в объеме кристалла оценивалось по доле областей с хорошо выраженными интерференционными полосами на серии секционных топограмм, наложенных на проекционную топограмму всей пластины алмаза (не показано). Деформация кристаллической решетки в этих областях была менее 10^{-6} . В результате был сделан вывод о том, что в исследованной пластине имеется несколько достаточно больших областей, не содержащих дефектов, способных нарушить интерференционные полосы.

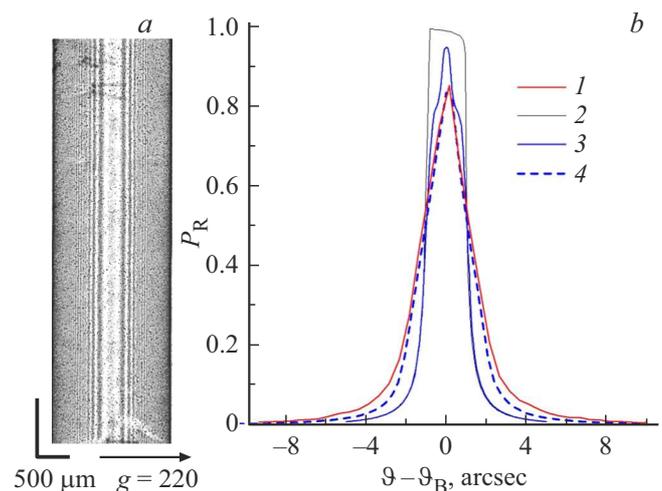


Рис. 4. Фрагмент секционной топограммы бездефектной области пластины алмаза CVD, $\text{AgK}\alpha_1$ излучение, 220 отражение (а). Экспериментальная КДО (1) от этой области и теоретические собственные (дарвиновские) кривые от высокосовершенного кристалла алмаза для поляризации C_σ (2) и $C_\sigma + C_\pi$ (3), теоретическая КДО (4) с учетом свертки с кристаллом-монокроматором из алмаза. 004 отражение, $\text{CuK}\beta$ излучение (б).

Нанесение на проекционную топограмму кривой зависимости полуширин КДО от положения на кристалле, рис. 1, *b*, позволило получить дополнительную информацию, определив, какие дефекты и при каком их положении по толщине кристалла повлияли на уширение КДО в наибольшей степени. Ожидаемо ими оказались напряжения, наследованные из подложки вокруг включения, а также крупные объемные ДУ типа 2. Заметно, что крупные объемные ДУ типа 2 оказывают это влияние тогда, когда находятся в приповерхностном слое кристалла, от которого записывались КДО. Когда они углублены по толщине пластины, что показывает их секционное изображение (см. левый край кривой и топограммы на рис. 1, *b*), это влияние сильно уменьшается. Единичные ДУ типа 1, а также макродефекты мало влияют на уширение КДО.

4. Обсуждение результатов

Релаксация напряжений в алмазе на интерфейсе подложка–пленка или пластина (слой) при гомоэпитаксии может происходить по-разному. В [22] отмечалось, что при выращивании пленок алмаза CVD на подложках НРНТ возможен такой режим роста, когда релаксация напряжений происходит иначе, чем это наблюдается в кристаллах кремния, германия и других кристаллах согласно классической схеме. Она может осуществляться через изгиб тонких пленок. При выращивании нашей пластины алмаза на релаксацию напряжений оказало определенное влияние введение промежуточного слоя толщиной $100\ \mu\text{m}$ [28,29]. Этот слой создал барьер для дефектов подложки, который они не могли преодолеть. Наследовались лишь области сильных напряжений вокруг включения и на границе секторов роста, а в пластине возникли новые дефекты и ими стали дефекты упаковки не наблюдавшихся ранее формы и структуры.

ДУ типа 1 по характеру изображений на топограммах схожи с дефектами в гомоэпитаксиальных слоях монокристаллов 6H-SiC, чья структура была определена в [38]. По форме в кристаллах 6H-SiC они близки к тетраэдру.

Известно, что ДУ в эпитаксиальных слоях могут достигать больших размеров и их выделяют в отдельную группу эпитаксиальных дефектов [39]. Это связано с особенностью эпитаксиальных дефектов: зарождаясь на интерфейсе, они прорастают на всю толщину эпитаксиального слоя с выходом на его поверхность. Характерный признак таких ДУ — не только большой, но и единый размер этих дефектов для каждого типа, определяемый толщиной эпитаксиального слоя.

Сходство дефектообразования в алмазе и карбиде кремния обусловлено высокой температурой Дебая (для алмаза — 2230°K , для SiC — 1080°K) и относительно низкой температурой эпитаксии (950°C). В этих условиях и в отсутствие наследования из подложки дефекты типа дислокаций мало активны, они не возникают в процессе роста из-за недостатка энергии. Для образования

ДУ нужна гораздо меньшая энергия, поэтому именно они стали основным типом дефектов в исследованной пластине алмаза. Изучение ДУ в алмазе еще впереди.

Остановимся на макродефектах. Впервые обнаружение их в алмазе может изменить существующие представления о структурных особенностях почти совершенных бездислокационных кристаллов. Дефекты этого типа могут быть не редкостью, а определенной характеристикой структуры почти совершенных кристаллов, связанной с масштабной (порядка $1\ \text{mm}$ и даже больше) неоднородностью в распределении макродефектов. Причиной их редкого наблюдения является нечастое применение в материаловедении метода секционной РТ, тем более в варианте съемки серии секционных топограмм, охватывающей большой объем кристаллов, а другими методами они не выявляются. Полагаем, что такие дефекты могут быть только в бездислокационных кристаллах в связи с тем, что дислокации являются активными стоками для макродефектов, не позволяющими им объединяться в скопления. С макродефектами связаны очень слабые напряжения кристаллической решетки. Как видно из рис. 1, *b*, они не влияют на уширение КДО и скорее всего не оказывают существенного влияния на физические свойства кристаллов.

5. Заключение

Показано, что при определенных условиях гомоэпитаксиальный рост CVD-алмазов на подложке из алмаза НРНТ происходит без наследования линейных и планарных дефектов подложки. Возможно лишь наследование сильных локальных напряжений, связанных со случайными включениями и границами секторов роста. Установлено, что основными дефектами в выращенном кристалле являются объемные дефекты упаковки не наблюдавшихся в алмазе ранее формы, структуры и размеров. Эти дефекты сосуществуют вместе с бездефектными областями кристалла и при их локализации в поверхностном слое толщиной $20\text{--}30\ \mu\text{m}$ приводят к уширению двухкристалльных КДО. На уширение КДО оказывают заметное влияние области сильных локальных напряжений, наследуемых из подложки. В свободных от дефектов областях структурное совершенство CVD алмазов сравнимо с качеством кристаллов, выращенных методом НРНТ, что делает их пригодными для изготовления элементов рентгеновской оптики.

Впервые в алмазе высокого структурного совершенства при отсутствии дислокаций обнаружены макродефекты, ранее наблюдавшиеся только в бездислокационных кристаллах кремния.

Финансирование работы

Работа выполнена при частичной поддержке Государственного задания ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН по теме № 0040-2019-0016, при частичной поддержке Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН

по теме № FFNN-2022-0019. Часть экспериментальной работы выполнена при инструментальной поддержке Центра коллективного пользования „Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвердых материалов“ ФГБНУ ТИСНУМ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R.S. Balmer, J.R. Brandon, S.L. Clewes, H.K. Dhillon, J.M. Dodson, I. Friel, P.N. Inglis, T.D. Madgwick, M.L. Markham, T.P. Mollart, N. Perkins, G.A. Scarsbrook, D.J. Twitchen, A.J. Whitehead, J.J. Wilman, S.M. Woollard. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 364221 (2009). DOI: 10.1088/0953-8984/21/36/364221
- [2] I. Nam, C.-K. Min, B. Oh, G. Kim, D. Na, Y.J. Suh, H. Yang, M.H. Cho, C. Kim, M.-J. Kim, C.H. Shim, J.H. Ko, H. Heo, J. Park, J. Kim, S. Park, G. Park, S. Kim, S.H. Chun, H. Hyun, J.H. Lee, K.S. Kim, I. Eom, S. Rah, D. Shu, K.-J. Kim, S. Terentyev, V. Blank, Y. Shvyd'ko, S.J. Lee, H.-S. Kang. *Nature Photon.* **15**, 435 (2021). DOI: 10.1038/s41566-021-00777-z
- [3] C. Ponchut, J.M. Rigal, J. Clément, E. Papillon, A. Homs, S. Petitdemange. *JINST* **6**, C01069 (2011). DOI: 10.1088/1748-0221/6/01/C01069
- [4] S. Pezzagna, J. Meijera. *Appl. Phys. Rev.* **8**, 011308 (2021). DOI: 10.1063/5.0007444
- [5] H. Umezawa, M. Nagase, Y. Kato, S. Shikata. *Diamond Rel. Mater.* **24**, 201 (2012). DOI: 10.1016/j.diamond.2012.01.011
- [6] J.J. Gracio, Q.H. Fan, J.C. Madaleno. *J. Phys. D* **43**, 374017 (2010). DOI: 10.1088/0022-3727/43/37/374017
- [7] A.K. Mallik. *J. Coat. Technol. Res.* **3**, 75 (2016). DOI: 10.6000/2369-3355.2016.03.02.4
- [8] R.C. Burns, A.I. Chumakov, S.H. Connell, D. Dube, H.P. Godfried, J.O. Hansen, J. Härtwig, J. Hoszowska, F. Masiello, L. Mkhonza, M. Rebak, A. Rommevaux, R. Setshedi, P. Van Vaerenbergh. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 364224 (2009). DOI: 10.1088/0953-8984/21/36/364224
- [9] Y. Shvyd'ko, S. Stoupin, V. Blank, S. Terentyev. *Nature Photon.* **5**, 539 (2011). DOI: 10.1038/nphoton.2011.197
- [10] P.M. Martineau, M.P. Gaukroger, K.B. Guy, S.C. Lawson, D.J. Twitchen, I. Friel, J.O. Hansen, G.C. Summerton, T.P.G. Addison, R. Burns. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 364205 (2009). DOI: 10.1088/0953-8984/21/36/364205
- [11] A.B. Muchnikov, A.L. Vikharev, A.M. Gorbachev, D.B. Radishev, V.D. Blank, S.A. Terentiev. *Diam. Rel. Mater.* **19**, 432 (2010). DOI: 10.1016/j.diamond.2009.11.012
- [12] H. Sumiya, K. Harano, K. Tamasaku. *Diam. Rel. Mater.* **58**, 221 (2015). DOI: 10.1016/j.diamond.2015.08.006
- [13] M.A. Doronin, S.N. Polyakov, K.S. Kravchuk, S.P. Molchanov, A.A. Lomov, S.Yu. Troschiev, S.A. Terentiev. *Diam. Rel. Mater.* **87**, 149 (2018). DOI: 10.1016/j.diamond.2018.05.016
- [14] F.V. Kaminsky, O.D. Zakharchenko, R. Davies, W. Griffin, G.K. Khachatryan-Blinova, A. Shiryayev. *Contrib. Mineral. Petrol.* **140**, 734 (2001). DOI: 10.1007/s004100000221
- [15] J. Walker. *Rep. Prog. Phys.* **42**, 1605 (1979). DOI: 10.1088/0034-4885/42/10/001
- [16] Q. Liang, Y.F. Meng, C.S. Yan, S. Krasnicki, J. Lai, K. Hemawan, H. Shu, D. Popov, T. Yu, W. Yang, H.K. Mao, R.J. Hemley. *J. Superhard Mater.* **35**, 195 (2013). DOI: 10.3103/S10663457613040011
- [17] A.R. Lang. *J. Appl. Cryst.* **27**, 6, 988 (1994). DOI: 10.1107/s0021889894006734
- [18] A.R. Lang, G. Pang, A.P. Makepeace. *J. Synchrotron Rad.* **3**, 163 (1996). DOI: 10.1107/S0909049596004268
- [19] S. Shikata. *Funct. Diam.* **2**, 1, 175 (2022). DOI: 10.1080/26941112.2022.2149279
- [20] Y. Sato, K. Miyajima, S. Shikata. *Diam. Rel. Mater.* **126**, 109129 (2022). DOI: 10.1016/j.diamond.2022.109129
- [21] M.P. Gaukroger, P.M. Martineau, M.J. Crowder, I. Friel, S.D. Williams, D.J. Twitchen. *Diam. Rel. Mater.* **17**, 262 (2008). DOI: 10.1016/j.diamond.2007.12.036
- [22] И.А. Прохоров, А.Э. Волошин, Д.А. Романов, А.П. Большаков В.Г. Ральченко. *Кристаллография* **64**, 3, 369 (2019). DOI: 10.1134/S002347611903024X
- [23] M. González-Mañas, B. Vallejo. *J. Appl. Cryst.* **51**, 1684 (2018). DOI: 10.1107/S1600576718015388
- [24] W. Wierzchowski, M. Moore. *Acta Cryst. A* **51**, 831 (1995). DOI: 10.1107/S0108767395007690
- [25] W. Kaiser, W.L. Bond. *Phys. Rev.* **115**, 4, 857 (1959). DOI: 10.1103/PhysRev.115.857
- [26] A.R. Lang. *Proc. R. Soc. Lond. A* **340**, 233 (1974). DOI: 10.1098/rspa.1974.0150
- [27] A.A. Shiryayev, D.A. Zolotov, O.M. Suprun, S.A. Ivakhnenko, A.A. Averin, A.V. Buzmakov, V.V. Lysakovskiy, I.G. Dyachkova, V.E. Asadchikov. *Cryst. Eng. Commun.* **20**, 47, 7700 (2018). DOI: 10.1039/C8CE01499J
- [28] С.Н. Поляков, А.А. Ломов, С.Ю. Мартюшов, И.Л. Шульпина, Ю.В. Швыдько, В.Н. Денисов, Н.В. Корнилов, В.Д. Бланк. Тез. докл. КЭЛТ-2021. Черноголовка (2021). С. 268.
- [29] S.N. Polyakov, V.N. Denisov, A.A. Lomov, I.L. Shulpina, S.Yu. Martyushov, N.V. Kornilov, V.D. Blank. *Phys. Status Solidi RRL* **16**, 11, 2200164 (2022). DOI: 10.1002/pssr.202200164
- [30] B.K. Tanner, D.K. Bowen. *Characterization of Crystal Growth Defects by X-Ray Methods*. Plenum Press, N.Y. (1980). 589 p. DOI: 10.1007/978-1-4757-1126-4
- [31] Д.К. Боуэн, Б.К. Таннер. *Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография*. Наука, СПб (2002). 274 с.
- [32] И.Л. Шульпина, Э.В. Суворов, И.А. Смирнова, Т.С. Аргунова. *ЖТФ* **92**, 10, 1475 (2022). DOI: 10.21883/JTF.2022.10.53240.23-22.
- [33] М.Г. Мильвидский, Ю.А. Осипьян, Э.В. Суворов, И.А. Смирнова, Е.В. Шулаков. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* **6**, 5 (2001).
- [34] Р.Н. Кютт, С.С. Рувимов, И.Л. Шульпина. *Письма в ЖТФ* **32**, 24, 79 (2006).
- [35] S.N. Polyakov, V.N. Denisov, N.V. Kuzmin, M.S. Kuznetsov, S.Yu. Martyushov, S.A. Nosukhin, S.A. Terentiev, V.D. Blank. *Diam. Rel. Mater.* **20**, 726 (2011). DOI: 10.1016/j.diamond.2011.03.012
- [36] <http://x-server.gmca.aps.anl.gov>
- [37] З.Г. Пинскер. *Рентгеновская кристаллооптика*. Наука, М. (1992). 391 с.
- [38] E.N. Mokhov, I.L. Shul'pina, A.S. Tregubova, Yu.A. Vodakov. *Cryst. Res. Technol.* **16**, 8, 879 (1981). DOI: 10.1002/crat.19810160804
- [39] Д.Д. Авров, А.О. Лебедев, Ю.М. Таиров. *Изв. вузов. Электроника*. **20**, 4, 337 (2015)

Редактор Д.В. Жуманов