

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 538.911

ИССЛЕДОВАНИЕ РОСТОВЫХ ДЕФЕКТОВ В КУБИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛАХ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ТОПО-ТОМОГРАФИИ

© 2023 г. Н. П. Анисимов^{1,2,*}, Д. А. Золотов¹, А. В. Бузмаков¹, И. Г. Дьячкова¹, В. Е. Асадчиков¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: anisimov.np17@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 24.12.2022 г.

После доработки 09.03.2023 г.

Принята к публикации 10.03.2023 г.

Представлены результаты исследования пространственного распределения линейных дефектов в монокристаллах синтетических алмазов кубооктаэдрического габитуса, выращенных в лабораторных условиях методом НРНТ вблизи линии равновесия алмаз–графит. Впервые для исследования синтетических алмазов данного типа использовался метод рентгеновской топо-томографии, реализованный на лабораторном источнике рентгеновского излучения.

DOI: 10.31857/S0023476123600192, EDN: JPDLWB

ВВЕДЕНИЕ

Синтетический алмаз является перспективным полупроводниковым материалом для создания мощных, высокочастотных, радиационно-стойких электронных устройств [1]. В этой связи актуальной является задача выращивания высококачественных монокристаллов синтетических алмазов. В последнее время был достигнут существенный прогресс в выращивании достаточно крупных монокристаллических образцов массой до 150 карат [2] в области термодинамической стабильности алмаза с помощью метода НРНТ (High Pressure and High Temperature). Однако остаются недостаточно изученными синтетические алмазы, выращенные вблизи линии равновесия алмаз–графит при относительно низких значениях температуры и давления (~1250°C, ~6 ГПа). Получаемые таким образом монокристаллы представляют особый интерес, так как характеризуются ярко выраженными атомно-гладкими кубическими гранями и благодаря этому могут быть использованы в качестве подложек как в полупроводниковой технике, так и для выращивания синтетических алмазов методом CVD (Chemical Vapor Deposition) [2].

Развитие ростовых технологий требует совершенствования методов неразрушающего контроля качества выращиваемых кристаллов. Известно, что присутствие в алмазе дислокаций может существенным образом влиять на его полупроводниковые свойства, например приводить к воз-

никновению токов утечки, что снижает пороговую чувствительность приборов на его основе [3]. Поэтому важной и актуальной является задача исследования реальной структуры выращиваемых монокристаллов синтетического алмаза.

Рентгеновская дифракционная топография — широко применяемый неразрушающий метод исследования реальной структуры кристаллов и изделий из них. Важно отметить, что данный метод обеспечивает возможность изучения больших по толщине (~10 мм) и площади (~10² мм²) кристаллических образцов. Кроме того, метод рентгеновской топографии позволяет выявлять и исследовать такие дефекты, как границы блоков, единичные дислокации, включения, дефекты упаковки, неоднородности распределения примеси [4]. С этим связано его широкое применение как в исследовательских работах, так и в прикладных задачах [5, 6].

Монокристаллы синтетических алмазов изучаются с помощью метода рентгеновской топографии с середины XX века. Анализ рентгеновских топограмм позволяет оценивать протяженность и глубину залегания линейных дефектов, а также определять их кристаллографическую ориентацию [7, 8]. Однако рентгеновская топография обладает существенным недостатком — она позволяет получать лишь двумерные проекции распределения дефектов в объеме кристалла.

Для изучения трехмерной картины распределения дефектов в последнее время широко при-

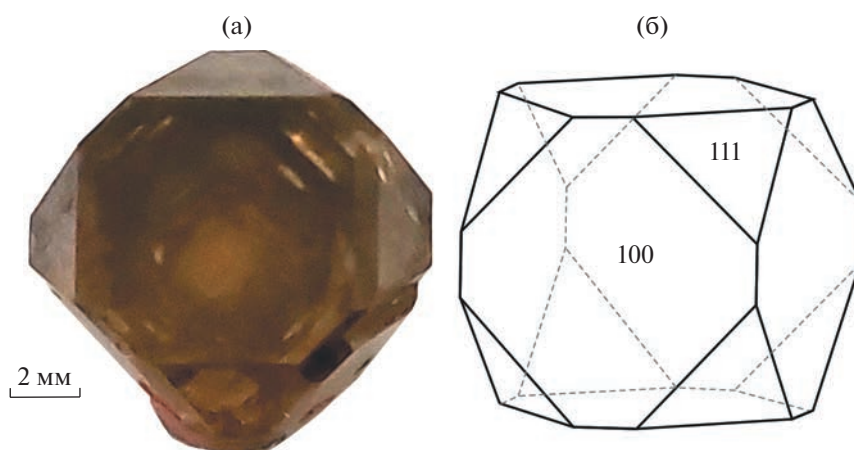


Рис. 1. Фотография образца массой 4.69 карата (а). Наиболее крупная грань на снимке — кубическая грань типа {100}. Кубооктаэдрический габитус изучаемых кристаллов алмаза (б).

меняют метод рентгеновской топо-томографии [9]. Основная его методическая особенность состоит в следующем. Кристаллический образец выводится в отражающее положение, соответствующее выбранной системе кристаллографических плоскостей, как это обычно делается при топографических измерениях. Эта система плоскостей характеризуется вектором дифракции $\mathbf{h}$. Далее образец начинают вращать, причем ось вращения выбирают таким образом, чтобы она была параллельна вектору $\mathbf{h}$. В каждом очередном угловом положении образца регистрируется рентгеновская топограмма. Применение к полученному набору топограмм алгоритмов реконструкции, аналогичных тем, которые используются в рентгеновской абсорбционной микротомографии, позволяет восстановить трехмерную картину распределения дефектов в кристаллическом образце [10].

Первоначально метод рентгеновской топо-томографии был реализован на синхротронном источнике излучения [9], однако в дальнейшем было показано, что он может быть успешно адаптирован и для работы на лабораторной установке. Так, в [11] впервые на примере синтетического кристалла LiF была проведена 3D-реконструкция скоплений дефектов различного типа в объеме с пространственным разрешением ~ 10 мкм. В [10] одиночные дислокационные полупетли в кристалле кремния были исследованы на лабораторном томографе методом топо-томографии.

Основная цель данной работы — изучение ростовых дефектов в кубических монокристаллах синтетического алмаза, выращенных при низких температурах. Исследование проводили с помощью метода рентгеновской топо-томографии на лабораторной установке.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования были выбраны монокристаллы синтетического алмаза типа Ib. Алмазы данного типа характеризуются тем, что содержат примесь азота в виде одиночных атомов замещения. Именно наличием примеси азота обусловлен характерный желтый цвет кристаллов. Образцы выращены методом HPHT в области термодинамической стабильности алмаза при температуре 1250°C и давлении 6 ГПа.

Были исследованы три образца массой 2.48, 3.09 и 4.69 карата, обозначенные буквами А, В и С соответственно. Данные монокристаллы характеризовались кубооктаэдрической морфологией с явно выраженными кубическими гранями {100} площадью ~ 50 мм². Толщина образцов составляла не более 5 мм. На рис. 1а приведена фотография образца массой 4.69 карата. На рис. 1б изображен габитус монокристалла алмаза данного типа с указанием кристаллографических плоскостей.

Для исследования ростовых дефектов использовали метод рентгеновской топо-томографии, реализованный на дифрактометре “ДИТОМ-М” [12]. Схема установки представлена на рис. 2.

В качестве источника излучения использовали рентгеновскую трубку с молибденовым анодом (характеристическое $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -излучение, $\lambda = 0.709 \text{ \AA}$) и размером фокуса 0.4×12 мм. Для выделения монохроматической $\text{K}_{\alpha 1}$ -линии из спектра трубки использовали асимметрично срезанный кристалл-монохроматор, вырезанный из монокристалла Si, отражение (111). Использование асимметрично срезанного кристалла-монохроматора с коэффициентом асимметрии $\beta \sim 10$ позволило добиться существенного уширения первоначального пучка для полного зондирования образца. Непосредственно перед образцом устанавливали два взаимно перпендикулярных, регулируемых

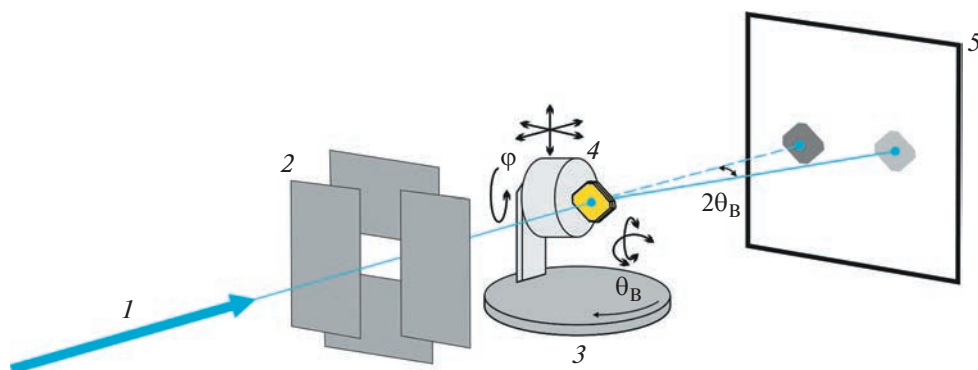


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: 1 – монохроматизированный пучок рентгеновского излучения, 2 – пара взаимно перпендикулярных щелей, 3 – осевой гониометр, 4 – гониометрическая головка с исследуемым кристаллом, 5 – двумерный детектор на основе ПЗС-матрицы.

щелевых коллиматора (максимальный размер окна 10×10 мм) (рис. 2).

Для проведения топо-томографических измерений монокристаллов алмаза выбрали систему кристаллографических плоскостей $\{111\}$. Исследуемые образцы устанавливали на гониометрическую головку (рис. 2, 4). Юстировку проводили таким образом, чтобы ось вращения гониометра была параллельна выбранному вектору дифракции $\mathbf{h}[111]$. Гониометр позволял устанавливать угол между образцом и падающим пучком, равный углу Брэгга, отсчитываемому в плоскости, перпендикулярной плоскости детектора. В данном случае величина угла Брэгга для выбранной системы плоскостей составила $\theta_B = 9.916^\circ$. Для точной юстировки кристалла-образца были предусмотрены четыре степени свободы (в определенных пределах) держателя образца относительно оси вращения гониометрической головки: горизонтальный и вертикальный наклоны, а также линейные перемещения в трех взаимно перпендикулярных направлениях (обозначены на рисунке стрелками). Угловое перемещение гониометра осуществляли с помощью шагового двигателя, управляемого с компьютера. Для получения изображения объемной структуры исследуемых алмазов образцы в процессе эксперимента вращали в диапазоне углов от 0° до 360° с шагом $\varphi = 2^\circ$. Контроль интегральной интенсивности дифрагированного пучка осуществляли с помощью сцинтилляционного детектора SCSD-4 с диаметром входного окна 24 мм. Для регистрации рентгеновских топограмм (дифракционных проекций) использовали ПЗС-детектор Ximea XiRay11 размером 4032×2688 пикселей (размер пикселя 9×9 мкм). Геометрия эксперимента следующая: расстояние монохроматор–образец – 1000 мм, расстояние источник–монохроматор – 120 мм, расстояние образец–детектор – 15 мм.

Рентгеновские топо-томографические измерения проводили в геометрии дифракции Лауэ методом Ланга [13], в котором контраст наблюдаемых дефектов формируется при слабом поглощении падающего излучения. Алмаз – слабо поглощающий материал, так как он состоит из углерода, относительно легкого элемента. Табличное значение линейного коэффициента поглощения алмаза μ на длине волны $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -излучения составляет величину $\sim 0.167 \text{ мм}^{-1}$. Толщина образцов алмаза t вдоль направления распространения рентгеновских лучей не превышала 5 мм. Таким образом, выполнено условие $\mu t < 1$, которое является существенным для проведения топо-томографических измерений в геометрии Лауэ, так как показывает, что поглощение излучения в образце пренебрежимо мало.

Для уменьшения теплового шума ПЗС-детектора использовали охлаждающий элемент Пельтье. Кроме того, вклад теплового шума минимизировали на этапе предобработки полученных данных путем вычитания теневого тока детектора из топограмм.

Время экспозиции для получения одной топограммы составляло 5 мин. В ходе проведения тестовых экспериментов установлено, что такое время экспозиции является оптимальным и позволяет получать снимки достаточно хорошего качества за разумное время проведения эксперимента. На рис. 3 приведены фрагменты одной и той же топограммы для разных времен экспозиции.

Видно, что при увеличении экспозиции с 1 до 5 мин изображение сглаживается, дислокации становятся более контрастными. Увеличение экспозиции до 10 мин не приводит к ощутимому улучшению качества изображения.

Методом рентгеновской флуоресценции провели анализ элементного состава включений в образцах. Спектры флуоресценции измеряли на

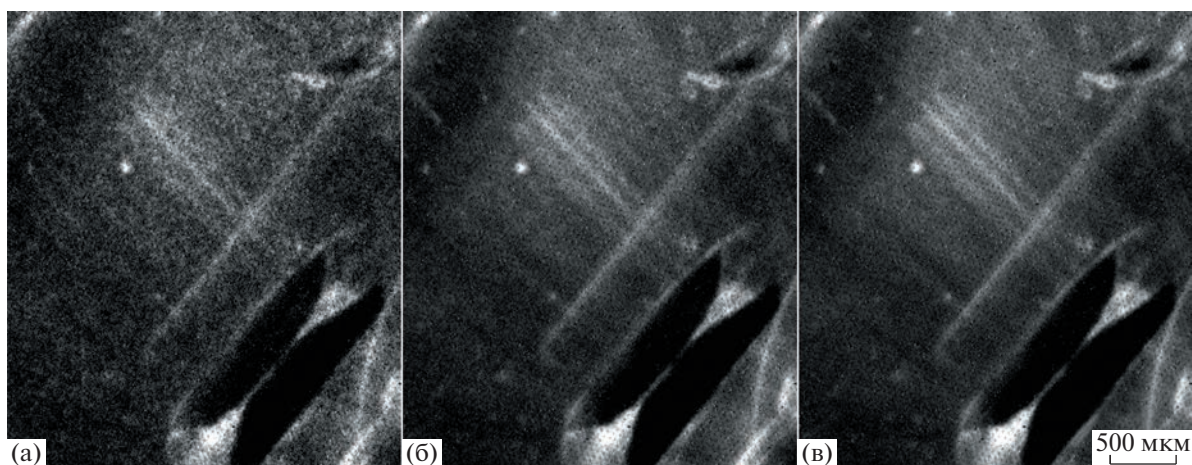


Рис. 3. Фрагмент топограммы образца А для разных времен экспозиции: а – 1, б – 5, в – 10 мин.

дифрактометре “ДИТОМ-М” с использованием энергодисперсионного детектора X-123SDD (Amptek, США), расположенного под углом 90° по отношению к падающему пучку. В качестве источника излучения использовали рентгеновскую трубку с молибденовым анодом (характеристическое $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -излучение, $E = 17.479$ кэВ). Для выделения монохроматической $K_{\alpha 1}$ -линии из спектра трубки использовали кристалл-монокроматор Si (111). Размер освещаемого участка образцов составлял ~ 1 мм по горизонтали и ~ 4 мм по вертикали. Полученные спектры флуоресценции покрывали диапазон энергии от 1 до 17.479 кэВ ($\text{MoK}_{\alpha 1}$ -линия) с разрешением ~ 150 эВ. Время съемки каждого спектра составило 600 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе проведения серии экспериментов получили наборы топограмм для каждого из образцов. В качестве примера на рис. 4 приведены топограммы для образца А. Стрелки на рисунке указывают на ростовые дефекты.

Светлые участки на топограммах – металлические включения, захваченные в процессе роста НРНТ-алмазов. Их появление обусловлено использованием металла в качестве среды-растворителя для углерода [14]. Можно наблюдать сильный дифракционный контраст в области вокруг этих включений, обусловленный локальными напряжениями решетки. Сами включения представляют собой другую кристаллическую фазу, поэтому не попадают в отражающее положение, формируя на топограммах характерные светлые пятна.

Рентгенофлуоресцентный анализ показал, что данные включения содержат такие металлы, как: Fe, Ni, Mn.

Также на топограммах хорошо видны пучки дислокаций. Анализ конфигурации ростовых дефектов позволяет определить место начала роста кристалла алмаза.

Для реконструкции 3D-структуры образцов по полученному набору топографических снимков использовали численный алгоритм SIRT (Simultaneous Iterative Reconstruction Technique). Он широко применяется в абсорбционной томографии и характеризуется высокой устойчивостью к шумам и выбросам [15]. Для применения этого алгоритма в топо-томографии необходимо описать систему алгебраических уравнений в геометрии, в которой рентгеновский пучок можно считать нерасходящимся, а ось вращения объекта наклонена к нему под углом Брэгга. Эта система уравнений описывает связь между искомой реконструкцией объекта и известным набором проекций. Реализация метода предполагает решение данной системы уравнений чаще всего с помощью итерационных методов. В данном случае для численного решения использовали набор библиотек ASTRA Tomography Toolbox [16, 17], который позволил описать геометрию проведенного эксперимента.

Отметим, что на топограммах присутствуют сильно засвеченные области, локализованные вокруг металлических включений, которые внесли сильные искажения в процесс реконструкции. Порожденные этими выбросами артефакты реконструкции сильно затрудняли анализ 3D-структуры. Эту проблему удалось решить путем логарифмирования топограмм. Процедура логарифмирования предполагает яркостное преобразование значения каждого пикселя по правилу

$$s = \lg(1 + r), \quad (1)$$

где r – начальное значение пикселя, s – его конечное значение. Данное преобразование расширяет динамический диапазон значений темных

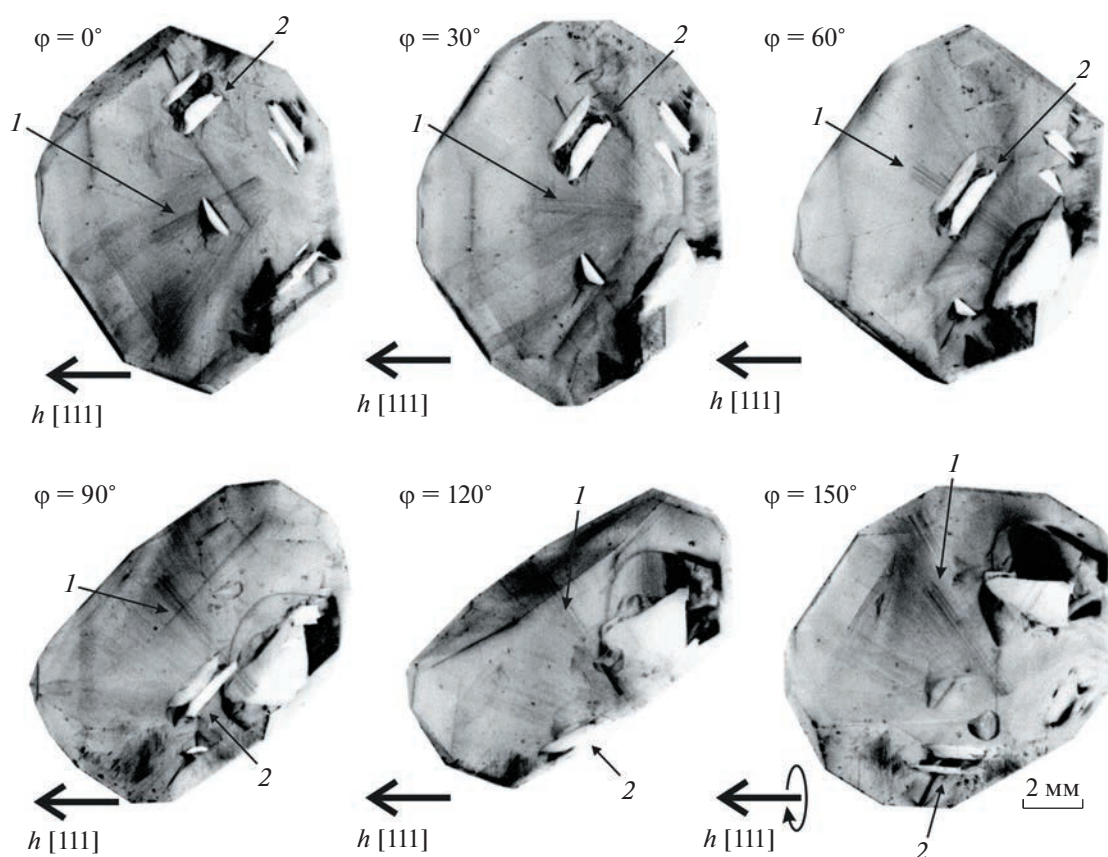


Рис. 4. Рентгеновские топограммы для образца *A* с угловым шагом 30°. Стрелки внизу рисунка показывают направление вектора дифракции h [111], вокруг которого образец вращается на угол φ ; 1 – пучок ростовых дислокаций, 2 – металлическое включение.

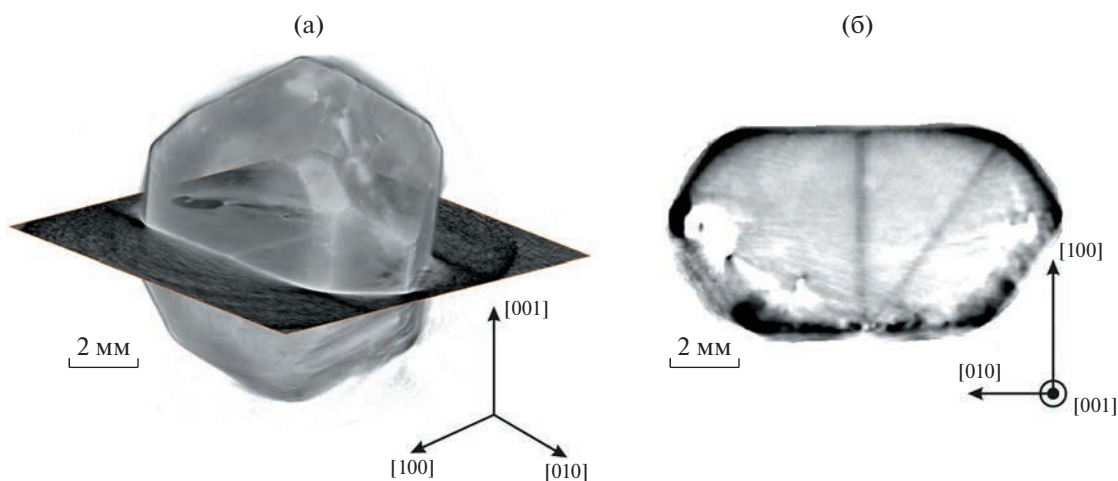


Рис. 5. Объемная реконструкция образца *C* (а). Показано расположение в объеме слоя, параллельного плоскости кристалла {001}. Указанный слой в реконструкции образца *C* (б).

пикселей, одновременно сжимая диапазон значений ярких пикселей. Это позволяет добиться выравнивания контраста на изображении, содержащем сильные выбросы [18].

На рис. 5 приведен результат реконструкции образца *C*. Плоскость сечения {001}. Наличие трехмерных реконструкций для каждого образца позволило оценить размеры металлических

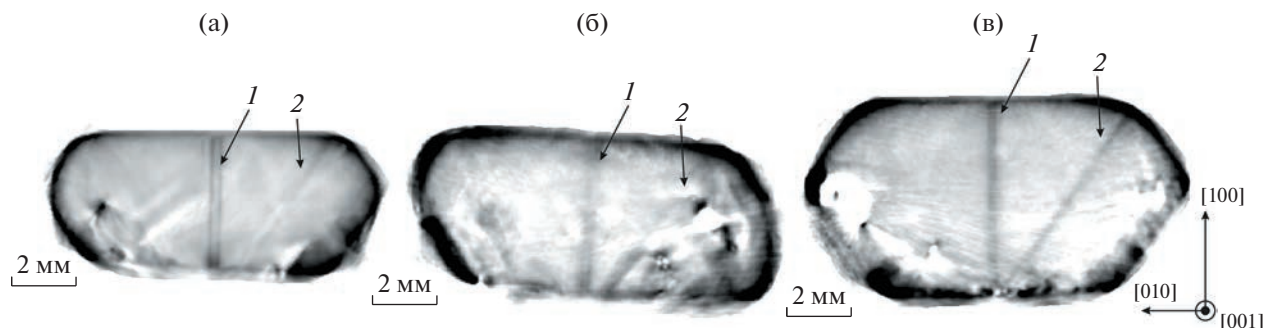


Рис. 6. Слои, параллельные плоскости кристалла {001}, взятые из реконструкций каждого образца: а — образец массой 2.48, б — 3.09, в — 4.69 карата. На каждом снимке хорошо видны два пучка дислокаций: первый принадлежит пирамиде роста {010}, второй — {111}.

включений. Средняя протяженность включений составила величину $\sim 1.2\text{--}1.5$ мм, средняя ширина и глубина залегания — $0.2\text{--}0.3$ мм. Включения сконцентрированы вблизи ростовой грани {100}.

На рис. 6 для каждого из образцов показан слой реконструкции, перпендикулярный плоскости {100}, на этом слое отчетливо видны два пучка дислокаций: первый перпендикулярен плоскости {100}, а второй составляет с ней угол $\sim 54^\circ$ и перпендикулярен плоскости {111}. Анализ трехмерных реконструкций показывает, что оба пучка дислокаций были сформированы в области затравки. При этом первый пучок следует за продвижением грани {100} и выходит на ее поверхность, а второй выходит на поверхность грани {111}. Характерная толщина пучков — $150\text{--}200$ мкм. Такая картина распределения дефектов оказалась характерной для всех исследуемых в работе образцов. Исходя из значений углов, можно предположить, что центральный пучок дислокаций находится в пирамиде роста {010}, тогда как отклоняющийся пучок — в {111}. Похожие результаты были получены в [19, 20], где утверждалось, что наличие дислокационных пучков в образцах может быть связано с несовершенством кристалла, используемого в качестве затравки при выращивании. На рис. 6 хорошо видно, что оба пучка выходят из единого центра, в котором предположительно находился этот затравочный кристалл. При регенерации затравки происходит захват металлов из ростовой среды, что приводит к образованию включений. Эти включения также могут быть источником дислокаций [21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые метод рентгеновской топо-томографии, реализованный на лабораторном источнике излучения, использовался для восстановления трехмерной структуры кристаллических дефектов в кубооктаэдрических кристаллах синтетиче-

ского алмаза, выращенных вблизи линии равновесия алмаз—графит.

Полученные трехмерные реконструкции позволили описать характер распределения и пространственную конфигурацию содержащихся в образцах включений и линейных дефектов. Анализ объемных изображений показывает, что в образцах присутствуют неоднородности и линейные дефекты. Линейные дефекты представляют собой дислокационные пучки, которые выходят из центра кристаллизации и расходятся в направлениях роста кристалла [100] и [111]. Протяженность первого пучка составила величину ~ 5 мм, второго — 6 мм, толщина пучков — $150\text{--}200$ мкм. Присутствие этих дислокаций может быть связано как с наличием дефектов в кристаллической затравке, так и с присутствием в образцах металлических включений. Включения состоят из металлов Fe, Ni и Mn, источником которых является ростовая среда монокристалла. Они характеризуются протяженностью $1.2\text{--}1.5$ мм и толщиной $0.2\text{--}0.3$ мм.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kasu M. // Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 2016. V. 62. P. 317.
2. D’Haenens-Johansson U.F.S., Butler J.E., Katrusha A.N. // Rev. Mineral. Geochem. 2022. V. 88. P. 689.
3. Akashi N., Fujimaki N., Shikata S. // Diam. Relat. Mater. 2020. V. 109. P. 108024.
4. Боуэн Д.К., Таннер Б.К. Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография / Пер. с англ. Шульпиной И.Л., Аргуновой Т.С. СПб.: Наука, 2002. 256 p.
5. Black D.R., Long G.G. X-ray topography. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2004. 53 p.

6. *Authier A.* Dynamical theory of x-ray diffraction. 2-nd ed. Oxford University Press, 2004. 674 p.
7. *Shikata S., Miyajima K., Akashi N.* // *Diam. Relat. Mater.* 2021. V. 118. P. 108502.
8. *Hornstra J.* // *J. Phys. Chem. Solids.* 1958. V. 5. № 1–2. P. 129.
9. *Ludwig W., Cloetens P., Härtwig J. et al.* // *J. Appl. Cryst.* 2001. V. 34. № 5. P. 602.
10. *Золотов Д.А., Бузмаков А.В., Асадчиков В.Е. и др.* // *Кристаллография.* 2011. Т. 56. № 3. С. 426.
11. *Золотов Д.А., Бузмаков А.В., Елфимов Д.А. и др.* // *Кристаллография.* 2017. Т. 62. № 1. С. 12.
12. *Золотов Д.А., Асадчиков В.Е., Бузмаков А.В. и др.* // *Письма в ЖЭТФ.* 2021. Т. 113. № 3. С. 161.
13. *Lang A.R.* // *Acta Cryst.* 1959. V. 2. P. 249.
14. *Eaton-Magaña S., Shigley J.E., Breeding C.M.* // *Gems Gemol.* 2017. V. 53. P. 262.
15. *Andersen A.H., Kak A.C.* // *Ultrason. Imag.* 1984. V. 6. P. 81.
16. *Palenstijn W.J., Batenburg K.J., Sijbers J.* // *J. Struct. Biol.* 2011. V. 176. P. 250.
17. *Van Aarle W., Palenstijn W.J., De Beenhower J. et al.* // *Ultramicroscopy.* 2015. V. 157. P. 35.
18. *Gonzales R., Woods R.* Digital image processing. 4-th ed. Pearson education India, 2009. 1168 p.
19. *Sumiya H., Tamasaku K.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2012. V. 51. P. 090102.
20. *Sumiya H., Toda N., Satoh S.* // *SEI Tech. Rev.* 2005. V. 60. P. 10.
21. *Moore M., Nailer S., Wierzchowski W.* // *Crystals.* 2016. V. 6. P. 71.