

УДК 538.911, 538.97, 539.381, 548.74

**М. Д. Борча, С. В. Баловсяк, И. М. Фодчук,**  
**В. Ю. Хоменко** (г. Черновцы)  
**В. Н. Ткач** (г. Киев)

### **Распределение локальных деформаций в кристаллах алмаза по данным анализа профилей интенсивности линий Кикучи**

*Предложен способ определения деформаций в кристаллах алмаза по анализу полос дифракции отраженных электронов на картинах Кикучи с использованием метода гистограмм. Определена анизотропия в распределении локальных деформаций на поверхности двух образцов алмаза, полученных методом температурного градиента в системе Fe–Al–C и методом наращивания в среде Mg–C + бор на поверхности монокристалла алмаза статического синтеза (Ni–Mn–C).*

**Ключевые слова:** алмаз, алмазная пленка, дифракция отраженных электронов, линии Кикучи, деформация.

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Алмазы, полученные с использованием магния как растворителя углерода, имеют полупроводниковые свойства, совершенную структуру и кубический габитус. Однако они нестабильны и синтезируются при относительно высоких давлениях и температуре – более 7,7 ГПа и 1700 °С соответственно [1]. Чтобы уменьшить давление и температуру, в раствор C–Mg вводят никель как катализатор [1–2], что обеспечивает снижение параметров кристаллизации алмазов в системе Mg–Ni–C и большую эффективность процесса синтеза. Использование пары Mg–Ni влияет не только на электрические и оптические свойства кристаллов, а также на их морфологию и гранулометрию, в зависимости от процентного содержания этих элементов в расплаве [2].

В настоящее время существует много перспективных областей использования алмазов, имеющих легированный слой с постоянной концентрацией легирующей примеси и определенные электрические и оптические свойства. В частности, алмаз, равномерно легированный бором, может быть использован как основа для создания электронных детекторов, высокоэффективной электронной техники [3, 4]. Однако введение бора при синтезе сильно влияет на структурную однородность алмаза, обуславливая его секториально-зональный рост.

Поликристаллический алмаз содержит случайный набор секторов с различной концентрацией бора и, хотя его среднее распределение по отдельным зернам может быть однородным, локальная концентрация бора в каждом из них значительно варьируется от точки к точке [3]. Соответственно, это вызывает появление упругих искажений кристаллической решетки как в каждом зерне, так и на границах между зернами.

Метод дифракции отраженных электронов, известный как метод Кикучи [5], используется для определения размеров и кристаллической ориентации

© М. Д. БОРЧА, С. В. БАЛОВСЯК, И. М. ФОДЧУК, В. Ю. ХОМЕНКО, В. Н. ТКАЧ, 2013

зерен в монокристаллах и поликристаллических пленках [6–9]. Вместе с тем, данный метод можно использовать и для определения пространственного распределения деформаций в указанных материалах. Пространственное разрешение метода Кикучи меньше 100 нм (в пределе до 10 нм), т. е. значительно выше, чем рентгеновских методов и микрорамановской микроскопии. Поэтому данный метод успешно использован в [10] для определения профилей деформаций в слоях GaN, выращенных на кремнии, для выявления деформации сжатия в слое GaN, выращенном в многослойной системе AlGaIn/GaN, а также для определения локальных распределений деформаций в алмазах и в алмазных поликристаллических пленках [6–8].

Зонально-секторальная неоднородность алмазов, о чем говорилось выше, обусловлена селективным поглощением примесей гранями кристалла во время его роста; вносит искажения в структуру кристалла, следовательно, влияет на межплоскостные расстояния и вызывает локальные деформации решетки, которые, с учетом упругих и прочностных характеристик алмаза, не могут превышать десятых долей процента в реальных монокристаллах. Поэтому актуальной проблемой для исследователей является разработка методов прецизионного определения изменения межплоскостных расстояний в различных кристаллофизических направлениях как в пирамидах, так и в зонах роста монокристаллов алмаза.

Ранее анализ деформаций в алмазах методом Кикучи-дифракции проводили с учетом геометрических расстояний между точками пересечения линий на дифрактограмме [6]. Проблема при этом заключалась в точном определении места пересечения линий с учетом геометрической ширины полосы дифракции. Это вносило погрешность при получении исходных аналитических данных, следовательно, влияло на точность определения деформаций в различных кристаллографических направлениях.

Целью данной работы было исследование деформаций на прецизионном уровне в локальных участках кристаллов алмаза различного происхождения с использованием профилей интенсивности линий на картинах Кикучи для отдельных локальных областей (зон роста). Для высокоточного определения геометрических параметров картин Кикучи разработано специальное программное обеспечение.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Образец алмаза, обозначенный СА, получен методом температурного градиента в системе Fe–Al–C при высоком (~ 6 ГПа) статическом давлении, высокой (~ 1700 К) температуре и времени роста ~ 48 ч. Подложкой служила поверхность (100) алмаза, синтезированного в системе Ni–Mn–C. Образец алмаза, обозначенный СА\_Вог, получен в системе Mg–C + бор методом наращивания слоя алмаза, легированного бором, на монокристалл алмаза системы Ni–Mn–C (спонтанный синтез) в камере высокого давления при температуре ~ 1800 К и давлении ~ 7 ГПа на протяжении 1 ч.

На рис. 1 приведены фрагменты катодolumинесцентных топограмм поверхностей алмазов СА и СА\_Вог.

Для образца СА\_Вог (см. рис. 1, б) наблюдается растворение исходной поверхности алмаза при высоких давлениях и температуре (эллипсоидный вид кристалла). Наращенный полупроводниковый слой алмаза, легированный бором, характеризуется слабым катодolumинесцентным свечением и кристаллитным строением.

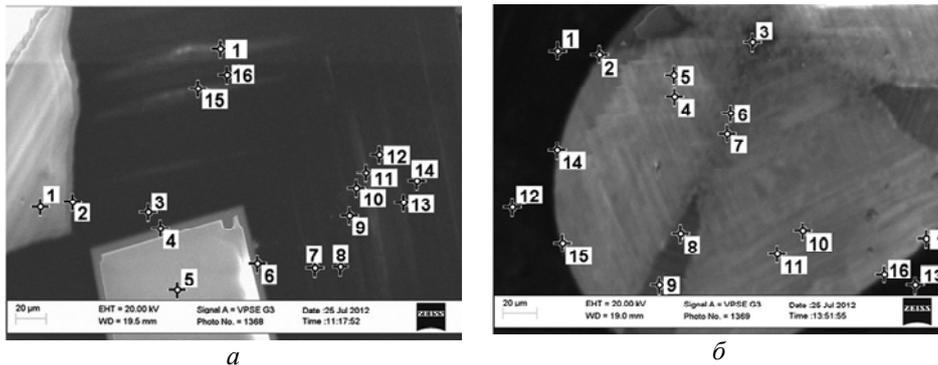


Рис. 1. Фрагменты ( $280 \times 180$  мкм) катодолуминесцентных изображений поверхностей алмазов СА (а) и СА\_Bог (б); цифрами обозначены участки (1–16), в которых получены картины Кикучи.

На рис. 2 приведены топограммы (картины Кикучи), полученные с помощью сканирующего растрового электронного микроскопа Zeiss EVO 50 XVP (фирмы “Zeiss”, Германия) с использованием CCD-детектора (пучок электронов диаметром  $\sim 4$  нм падает на поверхность кристалла под углом  $70^\circ$ ). Такие картины от разных локальных участков кристалла (обозначены цифрами на рис. 1) отличаются по структуре.

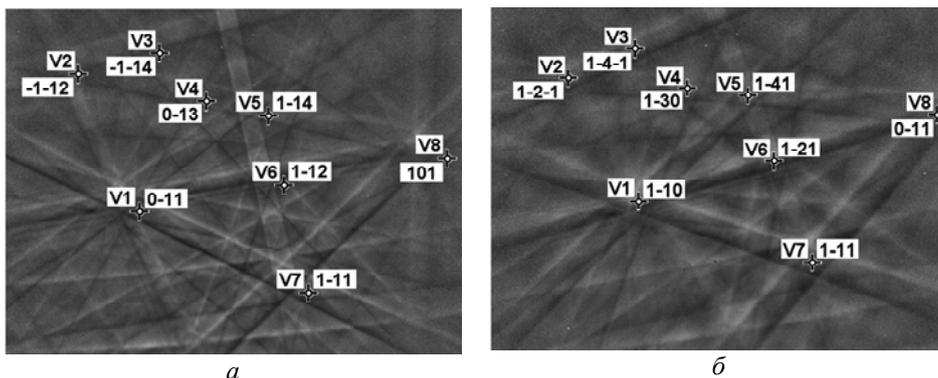


Рис. 2. Картины Кикучи образца алмаза СА (а) и СА\_Bог (б); маркерами показаны узлы V1–V8 пересечений линий Кикучи.

Линия Кикучи представляет собой пересечение конуса дифрагированных лучей от определенной кристаллографической плоскости с экраном детектирующего устройства [11]. Поскольку в случае дифракции быстрых электронов углы дифракции  $\theta$  достаточно малы, то пересечения конусов отражений электронов с плоскостью детектора имеют вид прямых линий (вместо гипербол при рентгеновской дифракции), т. е. на дифракционной картине конусы проявятся как пара зеркально симметричных парабол, кривизной которых можно пренебречь. Эту пару Кикучи-линий иногда называют Кикучи-полосой, включая также область между линиями [12]. Из-за экстинкции дифрагированных лучей полосы Кикучи представляют собой системы светлых и темных линий (см. рис. 2). Поэтому распределение интенсивности по сечению полосы Кикучи имеет выраженные минимум и максимум (рис. 3).

С помощью специальных компьютерных программ автоматически определяют положение каждой из полос Кикучи, сравнивают с теоретическими

данными соответствующей кристаллической фазы и вычисляют трехмерную кристаллографическую ориентацию [12, 13]. Поскольку картина Кикучи является стереографической проекцией, то на проиндексированном изображении отображаются индексы осей зон (точки пересечения линий Кикучи).

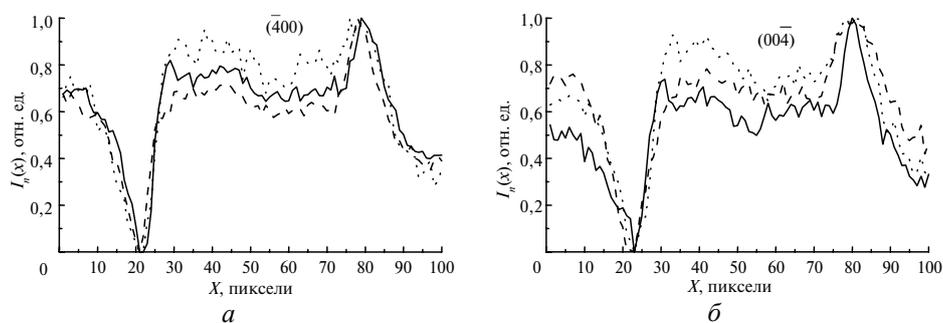


Рис. 3. Распределение интенсивности  $I_n(x)$  линий Кикучи для плоскости  $(\bar{4}00)$  между узлами  $V1-V4$  образца алмаза СА (а) и СА\_Vor (б); номера участков (см. рис. 1): 1 (---), 5 (—), 15 (····) (а) и 1 (---), 6 (—), 15 (····) (б).

Один из методов определения периода решетки состоит в измерении расстояний между точками пересечения дифракционных линий на картинах Кикучи для соответствующих плоскостей отражения [14, 15]. Точность метода зависит от точности определения координат узлов пересечения линий [6, 15]. Аналогичную информацию можно получить из профиля интенсивности линий Кикучи [16]. Такая возможность продемонстрирована в настоящей работе, где для определения локальных изменений периода решетки проведен анализ распределения интенсивности нескольких дифракционных линий на картинах Кикучи.

Для удобства анализа, т. е. исключения возможных экспериментальных рассогласований, все распределения интенсивностей линий на картинах Кикучи пронормированы с помощью соотношения

$$I_n(x) = \frac{I(x) - I_{\min}}{I_{\max} - I_{\min}}, \quad (1)$$

где  $I_n(x)$  – нормированное распределение интенсивности,  $I_{\min}$  и  $I_{\max}$  – минимальное и максимальное значения интенсивности в исходном распределении  $I(x)$ . Нормированное распределение интенсивности используют для сравнительного анализа и получения количественных параметров, характеризующих деформированное состояние решетки в локальном участке.

### АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

В [16] показано, что изменение площади (значения интегральной интенсивности) под кривой распределения интенсивности связано с изменением параметра решетки, которая, соответственно, уменьшается с увеличением деформации. Локальную деформацию  $\epsilon_{hkl}$  оценивали по изменению площади под кривой распределения интенсивности линии Кикучи и определяли по соотношению  $\ln(S_0/S)$ , где  $S_0$  – площадь под кривой распределения интенсивности линии Кикучи в области без деформации, а  $S$  – в деформированной области. Учитывая результаты, полученные в [16], можно определить коэф-

коэффициент пропорциональности между  $\epsilon_{hkl}$  и  $\ln(S_0/S)$  и таким образом получить эмпирическую формулу

$$\epsilon_{hkl} = \beta \ln(S_0/S), \quad (2)$$

где  $\beta = 4,33 \cdot 10^{-3}$  – коэффициент, полученный из экспериментальной зависимости  $\epsilon_{hkl}$  от  $\ln(S_0/S)$  в [16].

При определенном выборе кристаллографической системы координат из анализа распределения интенсивности для разных систем линий на одной картине Кикучи можно определить компоненты тензора деформаций  $\epsilon_{ij}$  по соотношению (2). Причем, как показано в [16], данное соотношение применимо при деформациях, не превышающих 0,3 %.

На рис. 3–5 приведено характерное распределение интенсивности профилей линий Кикучи для плоскостей  $(\bar{4}00)$ ,  $(\bar{1}11)$  и  $(022)$  образцов алмазов СА и СА\_Vog. Как следует из распределений интенсивности, профили одной и той же линии Кикучи на различных локальных участках сильно отличаются по форме и, соответственно, отличается площадь под кривой распределения интенсивности. Поэтому изменение значения интегральной интенсивности линий Кикучи может быть использовано как показатель изменения величины деформации.

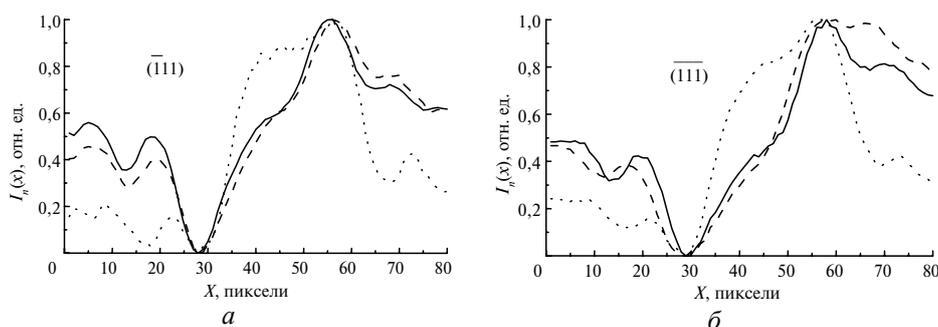


Рис. 4. Распределение интенсивности  $I_n(x)$  линий Кикучи для плоскости  $(\bar{1}11)$  между узлами  $V1$ – $V6$  образца алмаза СА (а) и СА\_Vog (б); номера участков (см. рис. 1): 1 (---), 5 (—), 15 (····) (а) и 1 (---), 6 (—), 10 (····) (б).

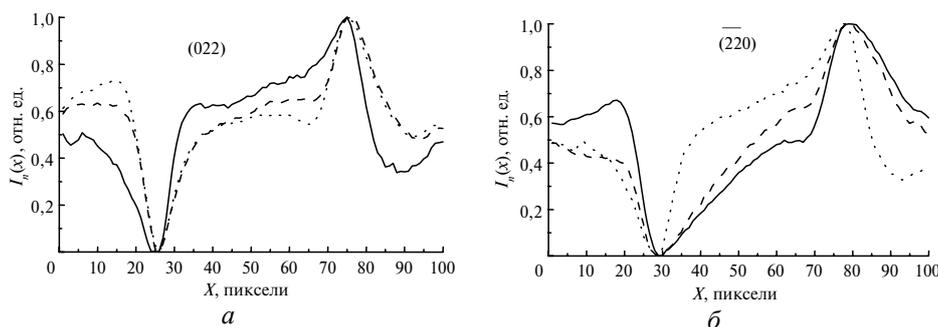


Рис. 5. Распределение интенсивности  $I_n(x)$  линий Кикучи для плоскости  $(022)$  между узлами  $V1$ – $V7$  образца алмаза СА (а) и СА\_Vog (б); номера участков (см. рис. 1): 1 (---), 4 (—), 5 (····) (а) и 1 (---), 7 (—), 13 (····) (б).

Поскольку в нашем случае отсутствуют эталонные образцы, что усложняет сравнительный анализ значений деформаций в обоих образцах, авторами предложен подход, основанный на использовании метода гистограмм

(рис. 6). Известно [17], что построение гистограмм используют для получения оценки плотности распределения  $\rho$  в зависимости от некоторой величины  $w$ . В данной работе этой величиной является площадь под профилем интенсивности линий Кикучи одной и той же кристаллографической плоскости для каждого из участков образца. Для построения гистограммы определяют диапазон изменения величины  $w$ , который разбивают на несколько ( $n$ ) интервалов (бинов) и рассчитывают долю измерений, значения которых попадают в один из интервалов. Эти числа и являются плотностью распределения  $\rho(w)$  в соответствующем интервале.

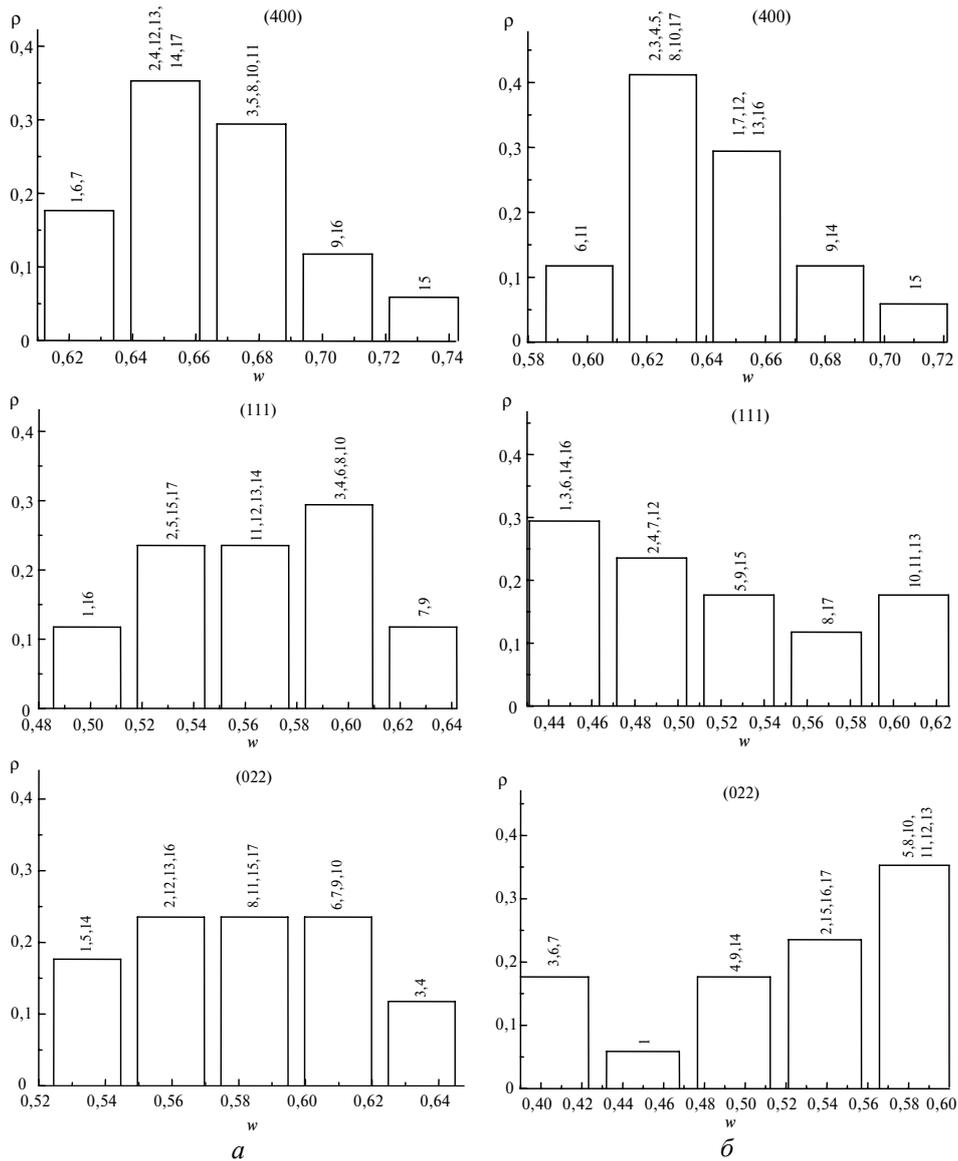


Рис. 6. Гистограммы плотности распределения  $\rho(w)$  для трех плоскостей дифракции  $(\bar{4}00)$ ,  $(\bar{1}11)$  и  $(022)$  образца алмаза СА (а) и СА\_Вог (б); на вершине каждого бина указаны номера участков, для которых величина  $w$  соответствует данному бину.

Для построения гистограммы существенным является выбор оптимального разбиения, поскольку при увеличении интервалов снижается детализация оценки, а при их уменьшении падает точность оценки значения плотности распределения. Для выбора оптимального количества интервалов  $n$  использовано правило Стерджеса [17]:

$$n = \log_2 N + 1, \quad (3)$$

где  $N$  – общее количество полученных значений  $w$ , т. е. количество исследованных участков образца. Таким образом, при  $N = 17$   $n = 5$ .

Первичный анализ рис. 6 дает качественное представление об анизотропии распределения деформаций в разных кристаллографических направлениях, а также о влиянии нарощенного слоя алмаза на деформационное состояние исходного кристалла алмаза. В частности, как следует из таблицы, наиболее деформированными в образце алмаза СА являются плоскости  $(\bar{1}11)$ , наименее –  $(\bar{4}00)$ . В то же время наращивание слоя алмаза, легированного бором (образец СА\_Вор), приводит к увеличению деформаций во всех направлениях, но наиболее существенный прирост наблюдается в направлении  $[022]$ . Что касается дифракции от плоскостей  $(\bar{4}00)$ , то характер распределения плотности вероятности практически одинаков для обоих образцов. Это свидетельствует о том, что нанесение полупроводникового слоя существенно не повлияло на изменение межплоскостных расстояний для данного типа плоскостей, а для плоскостей  $(\bar{1}11)$  увеличилось количество участков с меньшей площадью под профилем интенсивности линий Кикучи. Из этого следует, что для большинства участков возникают деформации сжатия в соответствующем направлении согласно (2). Для плоскостей  $(022)$ , наоборот, увеличилось количество участков с большим значением  $w$ , т. е. в направлении  $[022]$  имеет место растяжение.

Наличие эталона позволяет построить карту распределения деформаций по всему образцу. При отсутствии эталона сравнивают значения локальных деформаций в отдельных участках кристалла, и это дает представление об однородности исследуемого образца в целом. Например, для образца, синтезированного в системе Fe–Al–C, можно сказать, что область, охватывающая участки 12 и 13 является почти однородной, поскольку эти участки входят в один и тот же бин на рис. 6, а для всех трех плоскостей дифракции. В то же время участок 11 (область между зонами роста 12 и 13) существенно отличается от участка 12 и характеризуется такими деформациями:  $\varepsilon_{\bar{4}00} \cong 1,98 \cdot 10^{-4}$ ,  $\varepsilon_{\bar{1}11} \cong 0,31 \cdot 10^{-4}$ ,  $\varepsilon_{022} \cong -0,81 \cdot 10^{-4}$ .

Максимальные значения  $|\Delta d/d|_{\max}$  для разных плоскостей  $(hkl)$  и образцов представлены в таблице.

#### Максимальные значения $|\Delta d/d|_{\max}$ для исследованных образцов алмаза

Образец	$ \Delta d/d _{\max}$ для плоскостей		
	$(\bar{4}00)$	$(\bar{1}11)$	$(022)$
СА (Fe–Al–C)	$8,55 \cdot 10^{-4}$ между 7 и 15*	$12,24 \cdot 10^{-4}$ между 1 и 7*	$9,13 \cdot 10^{-4}$ между 5 и 4*
СА_Вор (Ni–Mn–C+слой системы Mg–C+бор)	$9,16 \cdot 10^{-4}$ между 6 и 15*	$16,19 \cdot 10^{-4}$ между 6 и 10*	$18,95 \cdot 10^{-4}$ между 7 и 13*

\* Участки, указанные на рис. 1.

Таким образом, предложенный метод гистограмм, а также специализированное программное обеспечение для определения изменения площади под кривой распределения интенсивностей линий Кикучи позволяет проводить сравнительный анализ планарного распределения деформаций в локальных участках образца алмаза, полученных при разных технологических условиях.

## ВЫВОДЫ

Изменение формы профилей интенсивности линий Кикучи, полученных от локальных областей кристалла, позволяет определить степень планарной структурной однородности синтезированных кристаллов алмаза.

Значение деформаций в локальных участках образца можно оценивать с помощью метода гистограмм по изменению площади под кривой распределения интенсивности линий Кикучи, связанному с изменением параметра решетки.

Применяя одновременно алгоритмы цифровой обработки картин Кикучи и метод гистограмм, определена анизотропия в распределении локальных деформаций в двух образцах алмаза, один из которых получен методом температурного градиента в системе Fe–Al–C, а второй – в системе Mg–C + бор методом наращивания на монокристалл алмаза системы Ni–Mn–C. Наиболее деформированными в первом образце алмаза являются плоскости ( $\bar{1}11$ ), а во втором – (022), наименее деформированы в обоих образцах плоскости ( $\bar{4}00$ ). Приведены оценочные значения деформаций в различных участках исследованных кристаллов. При наличии эталона такой подход позволит построить карту распределения деформаций по каждому образцу.

*Досліджено зміни площі під перерізами смуг дифракції відбитих електронів на картинах Кікучі з використанням методу гістограм. Визначено анізотропію у розподілі локальних деформацій на поверхні двох зразків алмазу, отриманих методом температурного градієнту у системі Fe–Al–C і методом нарощування в середовищі Ni–Mn–C на поверхні монокристала алмазу статичного синтезу (Mg–C+бор).*

**Ключові слова:** алмаз, алмазна плівка, дифракція відбитих електронів, лінії Кікучі, деформація.

*The histogram method was used for analysis of changes of areas under sections of electron diffraction bands on Kikuchi patterns. The anisotropy of local strain distribution on the surface of two diamonds samples: one of them was obtained by temperature gradient method in Fe–Al–C system and second – in Mg–C+bor system by growth method on diamond single crystal synthesized in Ni–Mn–C system.*

**Keywords:** diamond, diamond film, diffraction of reflected electrons, Kikuchi lines, strains.

1. Шульженко А. А., Игнатъева И. Ю., Белявина Н. Н., Белоусов Н. С. Диаграмма состояния системы магний–углерод при давлении 7,7 ГПа // Сверхтв. материалы. – 1988. – № 6. – С. 3–5.
2. Sideris Jr. A. J., Bobrovnichii G. S., Skury A. L. D. Some properties of diamonds synthesized in the new Mg–N–C system // High Press. Res. – 2009. – 29, N 4. – P. 618–624.
3. Thonke K. The boron acceptor in diamond // Semiconductor Sci. Technology. – 2003. – 18. – P. 20–26.
4. Пат. 2315826 РФ, МПК7 C30B29/04, C30B25/20, C23C16/27, A44C17/00. Алмаз, легированный бором / Д. А. Скарсбрук, Ф. М. Мартиноу, Д. Д. Туитчен и др. – Заявл. 13.12.2002; Оpubл. 10.06.05, Бюл. № 26.

5. *Goehner R. P., Michael J. R.* Phase identification in a scanning electron microscope using backscattered electron Kikuchi patterns // *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* – 1996. – **101**. – P. 301–308.
6. *Борча М. Д., Баловсяк С. В., Гарабажив Я. Д. и др.* Определение структурной однородности искусственных алмазов методом Кикучи-дифракции // *Металлофизика и новейшие технологии.* – 2009. – **31**, № 9. – С. 52–65.
7. *Fodchuk I. M., Tkach V. M., Ralchenko V. G. et al.* Distribution in angular mismatch between crystallites in diamond films // *Diamond Relat. Mater.* – 2010. – **19**. – P. 409–412.
8. *Fodchuk I., Balovsyak S., Borcha M. et al.* Determination of structural inhomogeneity of synthesized diamonds by back scattering electron diffraction // *Phys. Stat. Sol. A.* – 2011. – **208**, N 11. – P. 2591–2596.
9. *Yang B., Park N. J., Seo B. I. et al.* Nanoscale imaging of grain orientations and ferroelectric domains in  $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  films for ferroelectric memories // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – **87**, art. 0629021 (3).
10. *Ishido T., Matsuo H., Katayama T. et al.* Depth profiles of strain in AlGaIn/GaN heterostructures grown on Si characterized by electron backscatter diffraction technique // *IEICE Electronics Express.* – 2007. – **4**, N 24. – P. 779–783.
11. *Wilman H.* The interpretation and application of electron diffraction “Kikuchi line” patterns. – Part II. The methods of indexing the patterns // *Proc. Phys. Soc.* – 1948. – **61**, N 5. – P. 416–430.
12. *Joy D. C., Newbury D. E., Davidson D. L.* Electron channeling patterns in the scanning electron microscope // *J. Appl. Phys.* – 1982. – **53**. – P. R81–R122.
13. *Wilkinson A., Britton B.* Strains, planes, and EBSD in materials science // *Materials Today.* – 2012. – **15**, N 9. – P. 366–376.
14. *Olsen A.* Lattice parameter determination using Kikuchi-line intersections: application to olivine and feldspar. – Oslo: Institute of Physics, University of Oslo, 1975. – P. 9–13.
15. *Fodchuk I., Balovsyak S., Borcha M. et al.* Determination of structural homogeneity of synthetic diamonds from analysis of Kikuchi lines intensity distribution // *Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics.* – 2010. – **13**, N 1. – P. 262–267.
16. *Sasaki Y., Igushi M., Hino M.* Measuring strains for hematite phase in sinter ore by electron backscattering diffraction method // *Key Eng. Mater.* – 2006. – **326–328**. – P. 237–240.
17. *Scott D. W.* Sturges’ rule // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics.* – 2009. – **1**, N 3. – P. 303–306.

Черновицкий национальный ун-т  
им. Юрия Федьковича  
Ин-т сверхтвердых материалов  
им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Поступила 20.05.13