

Khyati Upadhyay¹, Abhay Dasadia^{1,*}, Jordan Moshcovitis²

¹Faculty of Science, A. D. Patel Institute of Technology,
The C.V.M University, New Vallabh Vidhyanagar-388 121,
Gujarat, India

²MMC Research PTY LTD, Melbourne, VIC 3000, Australia

*abhaydasadia@adit.ac.in

Оцінка концентрації азоту та пов'язаних з ним дефектів у монокристалічних алмазах з метою їхнього застосування в технологічних цілях

Монокристалічний алмаз є матеріалом, що викликає величезний інтерес для широкого спектру передових застосувань завдяки своїм унікальним властивостям. Незважаючи на потенціал пристроїв на основі алмазів, їхня комерціалізація стримується значними технологічними проблемами, зокрема, потребою у високоякісних матеріалах технологічного класу для повної реалізації їхніх переваг. Загальновизнано, що високоякісні монокристалічні алмази, вирощені методом мікрохвильового плазмового хімічного осадження з парової фази, відносяться до типу Іа, що означає, що їхня концентрація азоту становить менше 1 ррт. У дослідженні зроблено спробу виростити високоякісні монокристалічні алмази з домішками азоту менше 1 ррт з використанням зварювального матеріалу для підтримання оптимальної температури підкладки. Якість і дефекти, пов'язані з азотом, оцінювали через вивчення оптичних властивостей за допомогою раманівської, ультрафіолетової та інфрачервоної спектроскопії. Раманівська спектроскопія підтвердила наявність чистої алмазної фази в спектрах зразка, пік спостерігався за $1332,5\text{ см}^{-1}$ з повною шириною напівмаксимуму $1,5\text{ см}^{-1}$, а ІЧ-спектроскопія – концентрацію азоту менше 1 ррт, ультрафіолетова спектроскопія за 502 нм виявила наявність дефекту НЗ, кількісно визначеного на рівні 206 частин на мільярд (ppb). Результати дослідження показали сильну залежність контрольованих параметрів росту від концентрації азоту в процесі синтезу монокристалічних алмазів.

Ключові слова: монокристалічні алмази, мікрохвильове плазмове хімічне осадження з парової фази, зварювальний матеріал, оптичне поглинання, азотно-вакансійні центри.

ВСТУП

Синтетичні кристали алмазу, що вирощують за допомогою градієнтного (традиційного) методу і які досягають декількох міліметрів, знаходять застосування, зокрема, в радіаторах, високонадійних ріжучих інструментах. Ці синтетичні кристали алмазу зазвичай містять хімічні домішки, такі як азот, бор і нікель. Серед них азот є найпоширенішою домішкою. Залежно від вмісту азоту, що вимірюють у мільйонних частках, і його форми, алмази поділяються на чотири типи: Іа, Іb, Іа та Іb [1]. Монокристалічні алмази, що мають високу чистоту з рівнем домішок азоту нижче 1 ррт, від-

носяться до типу *Pa* [2]. Джерелами азоту в синтетичних алмазах є домішки у вуглецевому вихідному матеріалі та азот, присутній у газі, що міститься в порожнинах або порах зразка. В оптичному спектрі домішки азоту проявляються у вигляді смуг поглинання в інфрачервоній (ІЧ) та ультрафіолетовій (УФ) областях [1]. Хоча дефекти, які часто спостерігають в алмазній решітці, такі як азотно-вакансійні центри, є мікроскопічними недосконалостями, які привертають значну увагу через їхнє потенційне застосування у квантових технологіях, особливо для виявлення та візуалізації магнітних полів на нанорівні [3]. Однак розкриття повного потенціалу цих центрів значною мірою залежить від наявності високоякісних і чистих монокристалічних алмазів, які повинні бути спеціально розроблені та сконструйовані для цієї мети. Мікрохвильове плазмове хімічне осадження з парової фази (MPCVD) стало ключовою технологією в цій галузі досліджень. Прямим контрольованим легуванням азотом високоякісної алмазної матриці MPCVD дозволяє отримувати ізольовані центри або групи, які потенційно можуть бути інтегровані у пристрої [4].

Раніше повідомляли про вирощування монокристалічних алмазів з використанням мідної фольги, коли досягали більш ніж 70 % пропускання і рівня домішок азоту менше 10 ppm [5]. Метою цього дослідження було отримання високоякісних монокристалічних алмазів (технологічного класу) типу *Pa* з використанням зварювального матеріалу, які були би безбарвними і містили мінімальну кількість центрів вакансій азоту, що утворюються у процесі обробки LPHT (за низького тиску і високої температури) під час обробки для покращення оптичних характеристик вирощених монокристалічних алмазів без зниження швидкості їхнього росту.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Запропонований спосіб передбачає гомоепітаксійне вирощування з використанням системи Seki Diamond MPCVD (модель SDS 6K), що працює на частоті 2,45 ГГц і тисках від 100 до 200 Торр. Були використані комерційно доступні зародки монокристалічного алмазу, вирощені методом CVD та орієнтовані вздовж напрямку (100) з розмірами $10 \times 10 \times 0,5$ мм. Визначено та розроблено оптимальні параметри росту, необхідні для отримання високоякісних монокристалічних алмазних підкладок.

До початку експерименту з осадження монокристалічні алмазні зерна пройшли процедуру перед вирощуванням, як описано в [5]. Перед процесом зварювання мідну фольгу обрізали трохи менше, ніж розмір площі зародку алмазу, щоб запобігти його витіканню з-під неї. У цьому експерименті мідну фольгу обрізали до розміру 8×8 мм, тоді як зародок мав площу поверхні 10×10 мм. Процес зварювання складався з трьох етапів (рис. 1). Спочатку монокристалічний алмаз і мідну фольгу розташовували на молібденовому тримачі підкладки і поміщали в камеру. На другому етапі монокристалічні алмази приварювали до мідної фольги за допомогою нагрівання підкладки до ~ 1000 °C. Після успішного зварювання температуру підкладки знижували на ~ 50 – 100 °C [6]. Далі температуру підкладки поступово знижували до температури вирощування, щоб ініціювати цей процес, який починався з підвищення температури на ~ 100 °C і досягав температури вирощування 900 – 950 °C. Подальший процес вирощування проходив так, як описано вище, а післяростову обробку проводили згідно з процедурою, детально описаною у [5].

Раманівські спектри монокристалічних алмазів отримували за допомогою спектрометра Horiba Micro-Raman Xplora Plus у конфокальній конфігурації з

роздільною здатністю $\pm 1 \text{ см}^{-1}$. Збуджуючий лазерний промінь з довжиною хвилі 532 нм фокусували на поверхні зразка з охопленням діапазону від 100 до 1800 см^{-1} . Спектри поглинання у діапазоні від 190 до 2500 нм були отримані за допомогою спектрометра LAMBDA 1050+ PerkinElmer UV-Vis для вивчення та оцінки концентрації дефектів, пов'язаних з азотом, у вирощеному зразку. Інфрачервоні спектри поглинання з Фур'є-перетворенням (FTIR) реєстрували за допомогою спектрометра Bruker Alpha, що забезпечує роздільну здатність 2 см^{-1} і охоплює діапазон 400–4500 см^{-1} . Для оцінки якості вирощених монокристалічних алмазів за допомогою ІЧ-спектрів поглинання розраховували концентрацію заміщеного азоту.

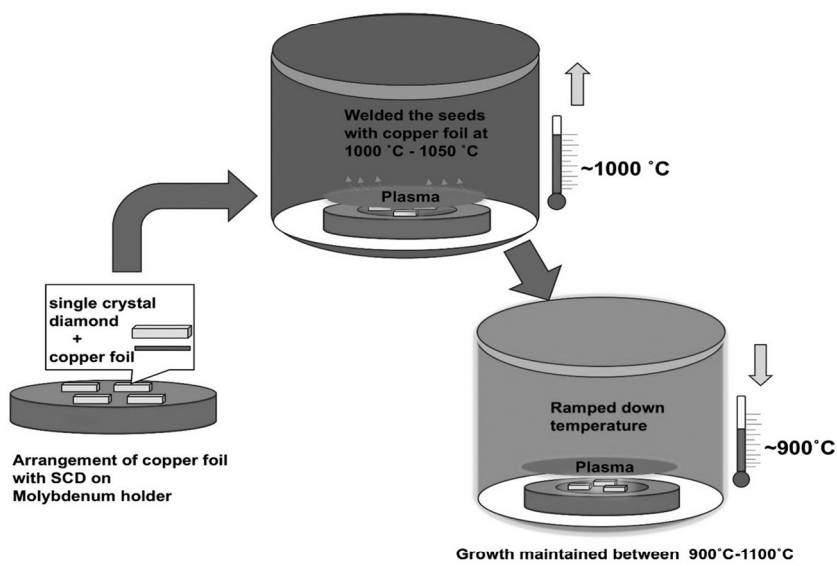


Рис. 1. Принципова схема зварювання методом MPCVD в плазмовій камері.

РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Параметри росту

Зведені параметри росту зразків, вирощених методом зварювання, наведено у таблиці. Середні швидкості росту протягом усього технологічного циклу було визначено через ділення приросту товщини на час росту [7].

Параметри росту

Потужність мікрохвильової печі, кВ	4,5–6 кВ
Тиск, Торр	150–200
Температура, °C	900–1050
Газохімія	
H ₂	450–500 sccm
CH ₄	5 %
N ₂	0,5 %
Технологічний цикл, год	170
Отримана товщина, мм	1,75
Середня швидкість росту, мкм/год	10–12

На рис. 2, *а* показано зростання монокристалічних алмазів через 100 год, на рис. 2, *б* зображено зразки монокристалічних алмазів розміром 9×9×2,5 мм, отримані за одну фазу росту, що тривала 170 год зі швидкістю росту 10–12 мкм/год. Не було помічено жодних подальших коливань температури підкладки в результаті застосування методу зварювання. Отже, можна зробити висновок, що відбулося значне зниження опору теплового контакту.

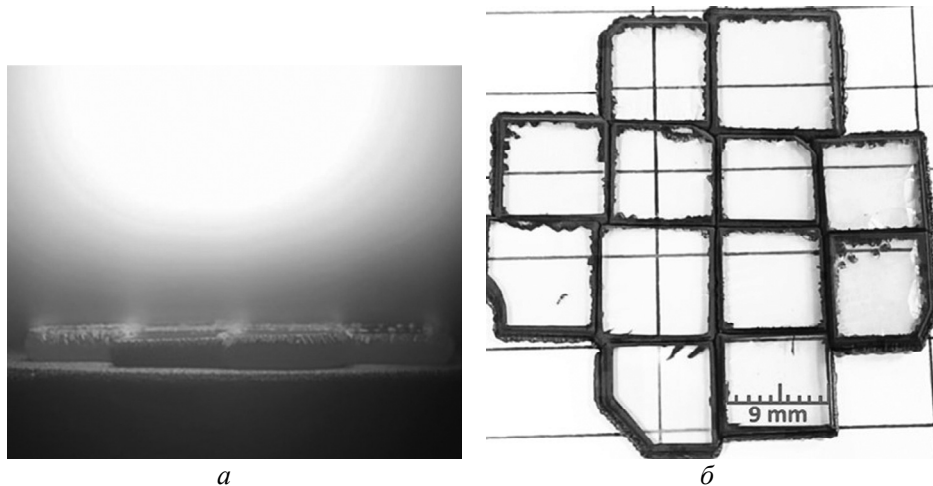


Рис. 2. Вигляд збоку рівномірного розряду плазми на монокристалічних алмазах за 180 Торр через 100 год (*а*), зразки алмазів, отримані через 170 год технологічного циклу з використанням методу зварювання (*б*).

Раманівська спектроскопія

Раманівську спектроскопію широко використовують для характеристики монокристалічних алмазів, вирощених методом MPCVD. Її ефективність полягає у здатності розрізняти різні форми вуглецю, такі як графіт зі зв'язком sp^2 і алмаз зі зв'язком sp^3 [8–10]. Про цю диференціацію свідчать характерні смуги з височастотним зрізом $\sim 1332 \text{ см}^{-1}$ для вуглецю зі зв'язком sp^3 і $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$ для вуглецю зі зв'язком sp^2 [11].

У спектрах комбінаційного розсіювання світла вирощених монокристалів алмазів, показаних на рис. 3, присутній пік за частоти 1332 см^{-1} , відомий як пік комбінаційного розсіювання першого порядку, з повною шириною за половиною максимуму (FWHM) від 1 до 3 см^{-1} і відсутністю піків в діапазоні від 1500 до 1550 см^{-1} , які зазвичай вважаються сильними показниками росту “чистої” алмазної фази без неалмазних компонентів [8]. У спектрах комбінаційного розсіювання світла зразка спостерігали пік за частоти $1332,5 \text{ см}^{-1}$ (FWHM $1,5 \text{ см}^{-1}$), що вказує на коливання sp^3 -зв'язаних атомів вуглецю. На значення зсуву і розщеплення в спектрах комбінаційного розсіювання впливає рівень напруження [12]. Під дією стискаючих або розтягуючих напружень лінія комбінаційного розсіювання алмазу зміщується до значень, вищих або нижчих за $\nu_0 = 1332 \text{ см}^{-1}$ відповідно. У вирощеному монокристалічному алмазі не спостерігали розщеплення лінії комбінаційного розсіювання, тому залишкове напруження σ було розраховане за допомогою рівняння (1) [13].

$$\sigma = -1,08 \left[\frac{\text{ГПа}}{\text{см}^{-1}} \right] (\nu_m - \nu_0), \quad (1)$$

де ν_m – положення піка алмазу в спектрах комбінаційного розсіювання досліджуваного НКР; $\nu_0 = 1332 \text{ см}^{-1}$ – положення піка ідеального кристала алмазу, вільного від напружень [14]. Розраховане значення напруження σ для даного піка алмазу за частоти $1332,5 \text{ см}^{-1}$ (FWHM $1,5 \text{ см}^{-1}$) становило – 0,54 ГПа. Загалом, результати раманівської спектроскопії свідчать про високу якість вирощеного монокристалічного алмазу.

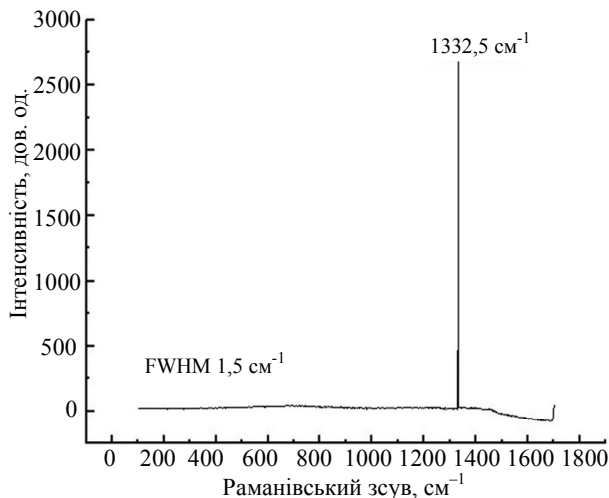


Рис. 3. Спектри комбінаційного розсіювання світла вирощеного монокристалічного алмазу; довжина хвилі збудження лазера – 532 нм.

Ультрафіолетова спектроскопія

Спектри поглинання монокристалічних алмазів, класифікованих як майже безбарвні, не мають чітких особливостей в УФ-видимому діапазоні, за винятком невеликого збільшення поглинання, що починається $\sim 201 \text{ нм}$ і простягається в бік більшої довжини хвилі (з меншою енергією), як показано на рис. 4 [15].

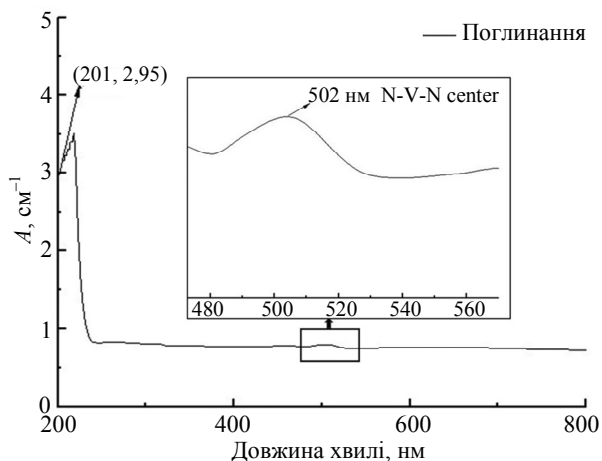


Рис. 4. УФ-спектри монокристалічного алмазу, вирощеного методом зварювання, у спектральному діапазоні від 200 до 800 нм.

Спектри поглинання монокристалічного алмазу з майже безбарвної групи в УФ-видимому діапазоні загалом плоскі (див. рис. 4) [15]. Досліджений діа-

пазон 480–560 нм на рис. 4 показує характерне поглинання за частоти 502 нм, що вказує на наявність дефектного центру НЗ (N–V–N) [16]. Він міг виникнути під час післяростової обробки LPHT за температури 1700 °С і тиску 160–260 Торр в плазмовій камері протягом 30 хв для покращення оптичних характеристик вирощених монокристалів алмазів [17]. За допомогою інтегрування площі піків за частоти 502 нм можна оцінити концентрацію дефекту НЗ з використанням калібрувальних констант, що наведені у літературі [18].

Поглинання розраховують за формулою

$$A = f[X]. \quad (2)$$

де f – калібрувальна константа ($7,7(12) \cdot 10^{-17}$), меВ см²; $[X]$ – інтегральна концентрація, см⁻³. За формулою (2) концентрація дефектів НЗ становить 206 мільярдних часток (ppb).

Інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є

На рис. 5, 6 показано стандартні ІЧ-спектри поглинання. Типи алмазів можна ідентифікувати за допомогою аналізу цих спектрів.

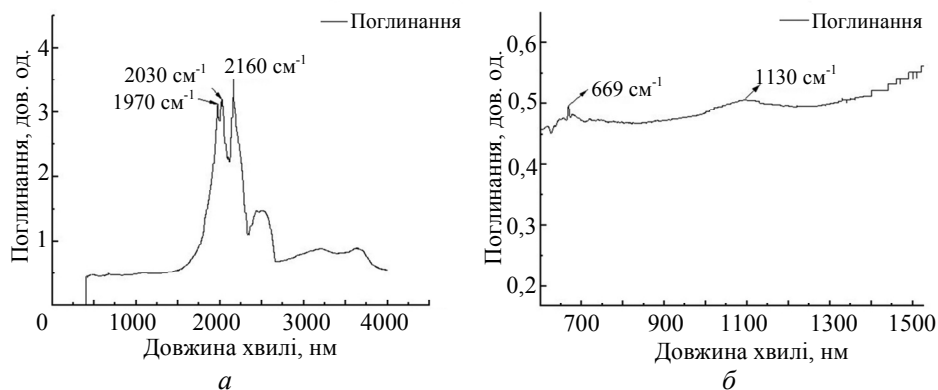


Рис. 5. ІЧ-спектри в спектральному діапазоні від 400 до 4500 см⁻¹ (а) та в першій фононній області (від 600 до 1500 см⁻¹) (б).

На рис. 5, а представлено досліджені ІЧ-спектри в усіх трьох фононних областях. На рис. 5, б поглинання спостерігали в першій фононній області від 600 до 1500 см⁻¹. Слід зазначити, що широке поглинання між 630 і 700 см⁻¹ з піком за частоти 669 см⁻¹ вказує на внесок розтягування С–Н. Крім того, поглинання за частоти 1130 см⁻¹ пов'язане з концентрацією заміщеного азоту N⁰ [19]. На рис. 6, а показано власні піки алмазу при 1970, 2030 і 2160 см⁻¹ у двофононній області, що вказує на властивості, характерні для алмазної фази [20]. Крім того, широка полоса поглинання у третій фононній області (див. рис. 6, б) за частоти 3200 і 3630 см⁻¹ сприяє розтягуванню О–Н [19].

Зв'язок між концентрацією нейтрально заміщеного азоту N⁰ (в мільйонних частках) і силою поглинання за частоти 1344 см⁻¹ було отримано з раніше згаданого зв'язку між концентрацією N⁰ і піком поглинання за частоти 1130 см⁻¹

$$\mu_{1344}[\text{см}^{-1}] = 0,572\mu_{1130}[\text{см}^{-1}], \quad (3)$$

а також з рівняння [21]

$$N^0[\text{ppm}] = 37,5\mu_{1344}[\text{см}^{-1}]. \quad (4)$$

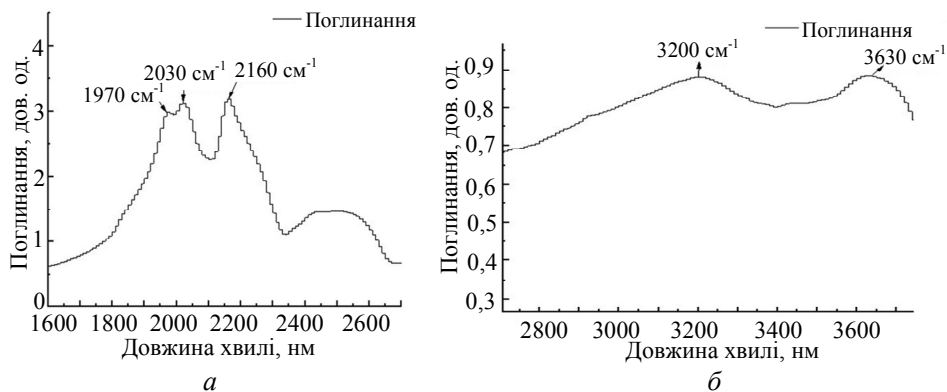


Рис. 6. Фур'є-спектри в спектральному діапазоні: *а* – друга фононна область (1600–2700 см^{-1}); *б* – третя фононна область (2700–3600 см^{-1}).

Концентрацію заміщеного азоту визначали за формулами (3) і (4), в результаті чого було отримано значення 0,28 мільйонних часток (ppm).

ВИСНОВКИ

Якість монокристалічних алмазів було покращено за допомогою методу MPCVD зі зварюванням. Спектроскопічний аналіз виявив раманівський пік першого порядку за частоти $\sim 1332,5 \text{ см}^{-1}$ (FWHM $1,5 \text{ см}^{-1}$), що підтверджує зростання алмазної фази, тоді як відсутність піків між 1500 і 1550 см^{-1} вказує на відсутність неалмазних фаз. Раманівський аналіз також виявив хорошу якість кристалів, причому мікрочастинки піддаються стискаючому напруженню, незважаючи на наявність деяких неупорядкованих вуглецевих фаз.

Широка полоса поглинання за частоти 502 нм в УФ-спектрі вказує на наявність центрів дефектів N3 (N–V–N на рівні 206 мільярдних часток (ppb)). Вони могли виникнути під час післяростової обробки LPHT за температур $> 1700 \text{ }^\circ\text{C}$ і тиску 160–260 Торр в плазмовій камері протягом 30 хв, що покращало оптичні характеристики монокристалічного алмазу. За допомогою аналізу Фур'є ІЧ-спектрів за формулами було визначено концентрацію заміщеного азоту, яка становила 0,28 мільйонних часток (ppm). Доведено, що вирощений монокристалічний алмаз належить до типу IIa.

Хоча багато проблем в обробці алмазних приладів все ще потребують вирішення, ці результати свідчать про те, що монокристалічний алмаз CVD з низьким вмістом домішок має значний потенціал для розвитку широкосмугової напівпровідникової оптоелектроніки та інших технологічних застосувань.

ПОДЯКИ

Автори висловлюють подяку Центру складних приладів Інституту прикладних досліджень і випробувань (SICART) у Вאלлабх Відянагар, штат Гуджарат, Індія, за надання доступу до інструментальних засобів для дослідження оптичних властивостей виготовлених монокристалічних алмазів. Крім того, автори вдячні компанії ABD Diamonds Pvt. Ltd. з GIDC, Ватва, Ахмедабад, за сприяння в проведенні експериментальної роботи, пов'язаної з вирощуванням монокристалічних алмазів.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють, що вони не мають конфлікту інтересів.

Single crystal diamond is a material of tremendous interest for a wide range of advanced applications due to its unmatched properties. Despite the potential of diamond-based devices, commercialization has been hindered by significant technological challenges, particularly the need for high-quality, technological-grade materials to fully realize their advantages. It is widely accepted that high-quality single crystal diamonds grown by MPCVD are classified as type IIa, meaning their nitrogen concentration is less than 1 ppm. In this study, an attempt was made to grow high-quality single crystal diamonds with nitrogen impurities below 1 ppm, using welding material to maintain the substrate temperature at the optimum growth temperature. The quality and nitrogen-related defects were evaluated by examining optical properties through Raman, UV-Vis, and FT-IR spectroscopy. Raman spectroscopy confirmed the presence of the pure diamond phase in the spectra of sample, peak was observed at 1332.5 cm^{-1} with FWHM 1.5 cm^{-1} , while FT-IR spectroscopy confirms a nitrogen concentration of less than 1 ppm. UV-Vis spectroscopy at 502 nm revealed the presence of an H3 defect, quantified at 206 parts per billion (ppb). Our findings indicate strong dependency of controlled growth parameters over nitrogen concentrations during the synthesis process of single crystal diamonds.

Keywords: single crystal diamonds (SCDs), microwave plasma enhanced chemical vapour deposition (MPCVD), welding material, optical absorption, nitrogen-vacancy (NV) centres.

1. Sumiya H., Satoh S. High-pressure synthesis of high-purity diamond crystal. *Diam. Relat. Mater.* 1996. Vol. 5. P. 1359–1365.
2. Misra D.S. Nitrogen centers in single crystal diamond grown by chemical vapor deposition. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2023. Vol. 41, art. 042703.
3. Ngambou M.W.N., Pellet-Mary C., Brinza O., Antonino A., Hetet G., Tallaire A., Bénédic F., Achard J. Improving NV centre density during diamond growth by CVD process using N_2O gas. *Diam. Relat. Mater.* 2022. Vol. 123, art. 108884.
4. Achard J., Jacques V., Tallaire A. Chemical vapour deposition diamond single crystals with nitrogen-vacancy centres: A review of material synthesis and technology for quantum sensing applications. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2022. Vol. 53, no. 31, art. 313001.
5. Upadhyay K., Dasadia A., Bhatt S.V., Deshpande M.P. Determination of optical properties of single crystal diamond substrates grown via welding-assisted microwave plasma enhanced chemical vapour deposition. *Funct. Diam.* 2024. Vol. 4, art. 2350967.
6. Yang B., Shen S., Zhang L., Shen Q., Zhang R., Zhang Y., Gan Z., Liu S. Study on diamond temperature stability during long-duration growth via MPCVD under the influence of thermal contact resistance. *J. Appl. Crystallogr.* 2022. Vol. 55. P. 240–246.
7. Nad S. Growth and Characterization of Large, High Quality Single Crystal Diamond Substrates via Microwave Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition. Ph. D. Thesis, Michigan: Michigan State University, US, 2016. 399 p.
8. Praver S., Nemanich R.J. Raman spectroscopy of diamond and doped diamond. *Philos. Transact. A Math. Phys. Eng. Sci.* 2004. Vol. 362. P. 2537–2565.
9. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B*. 2000. Vol. 61. P. 14095–14107.
10. Birrell J., Gerbi J.E., Auciello O., Gibson J.M., Johnson J., Carlisle J.A. Interpretation of the Raman spectra of ultra nanocrystalline diamond. *Diam. Relat. Mater.* 2005. Vol. 14. P. 86–92.
11. Wagner J., Wild C., Koidl P. Resonance effects in Raman scattering from polycrystalline diamond films. *Appl. Phys. Lett.* 1991. Vol. 59. P. 779–781.
12. Iii J.W., Drory M. Quantitative measurement of residual biaxial stress by Raman spectroscopy in diamond grown on a Ti alloy by chemical vapor deposition. *Phys. Rev. B*. 1993. Vol. 48, art. 2601.

13. Fabisiak K., S. Łoś, Paprocki K., Szybowicz M., Winiecki J., Dychalska A. Orientation dependence of cathodoluminescence and photoluminescence spectroscopy of defects in chemical-vapor-deposited diamond microcrystal. *Materials*. 2020. Vol. 13. P. 1–10.
14. Ralchenko V.G., Smolin A.A., Pereverzev V.G., Obratsova E.D., Korotoushenko K.G., Konov V.I., Lakhokin Yu.V., Loubnin E.N. Diamond deposition on steel with CVD tungsten intermediate layer. *Diam. Relat. Mater.* 1995. Vol. 4, art. 754.
15. Wang W., Hall M.S., Moe K.S., Tower J., Moses T.M. Latest-generation CVD-grown synthetic diamonds from Apollo Diamond Inc. *Gems Gemmol.* 2007. Vol. 43. P. 294–312.
16. Breeding C.M., Shigley J.E. The “type” classification system of diamonds and its importance in gemmology. *Gems Gemmol.* 2009. Vol. 45. P. 96–111.
17. Menget Y., Yan C., Lai J., Krasnicki S., Shu H., Yu T., Liang Q., Mao H., Hemley R.J. Enhanced Optical Properties of Chemical Vapor deposited Single Crystal Diamond by Low-Pressure High-Temperature Annealing, U.S. Patent and Trademark Office US20100104494A1, 2010.
18. Hewitt H. Colour centres on demand in diamond. Ph.D. Thesis, Warwick: University of Warwick, England, 2015.
19. Petit T., Puskas L. FTIR spectroscopy of nanodiamonds: Methods and interpretation. *Diam. Relat. Mater.* 2018. Vol. 89. P. 52–66.
20. Yan B., Jia X., Sun S., Zhou Z., Fang C., Chen N., Li Y., Li Y., Ma H. The growth mechanism of B/N co-doped diamonds under high pressure and high temperature. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015. Vol. 48. P. 56–60.
21. Lawson S.C., Fisher D., Hunt D.C., Newton M.E. On the existence of positively charged single-substitutional nitrogen in diamond. *J. Phys.: Condens. Matter.* 1998. Vol. 10. P. 6171–6180.

Надійшла до редакції 21.09.24

Після доопрацювання 21.09.24

Прийнята до опублікування 07.10.24