

05;07;12

Рентгенотопографическая идентификация и измерение пластической деформации и упругих напряжений в отдельных кристаллитах поликристаллических слоев алмаза

© Г.Ф. Кузнецов

Институт радиотехники и электроники РАН,
141120 Фрязино, Московская область, Россия
e-mail: gfk217@ire216.msk.su

(Поступило в Редакцию 24 декабря 2002 г. В окончательной редакции 22 мая 2003 г.)

На основе известного явления астеризма разработан рентгенотопографический метод идентификации и измерения величин пластической деформации и остаточных упругих напряжений в отдельных кристаллитах поликристаллических слоев алмазов с размерами кристаллитов, превышающими $3 \mu\text{m}$. Величина астеризма используется как количественная мера пластической деформации конкретных кристаллитов. Получено распределение числа кристаллитов по величине астеризма для поликристаллических слоев алмаза с толщинами $40\text{--}670 \mu\text{m}$, осажденных в СВЧ (сверхвысокочастотной) плазме. Впервые обнаружена сдвиговая пластическая деформация в отдельных кристаллитах, при которой возникает разориентация отдельных областей кристаллита в пределах от 0.4 угловых минут до 1.5° . Рассчитаны величины остаточных упругих напряжений в отдельных пластически деформированных кристаллитах, которые оказались в пределах $2.7 \text{ kPa}\text{--}0.84 \text{ GPa}$.

Введение

Рентгенотопографические (РТГ) методы при анализе алмазов ранее использовались в основном для характеристики дефектной структуры природных монокристаллов алмаза [1–3] или для выявления трещинообразования в гомоэпитаксиальных слоях алмаза [4]. Методами многокристалльной дифрактометрии было обнаружено и изучено аномальное прохождение рентгеновского излучения в природных монокристаллах алмазов при $\mu t < 1$ [2,3]. Рентгенодифрактометрия (РД) использовалась иногда для фазового анализа синтезированных поликристаллических слоев алмаза (ПСА), чувствительность которого для таких образцов оставляет желать лучшего. Чаще РД метод применялся для измерения макроскопических упругих напряжений в ПСА в целом [5]. Однако, если учесть результаты нашей недавней публикации [6], то становится ясным, что совершенно не корректно усреднять величины упругих напряжений для всех кристаллитов в ПСА, так как теперь известно, что в группе пластически деформированных кристаллитов одного образца остаточные упругие напряжения в отдельных кристаллитах различаются на 3–5 порядков величины. Существенные количественные результаты будут приведены в предлагаемой работе. Поэтому считаем возможным предложить другой подход, а именно: поштучное обнаружение пластически деформированных кристаллитов на основе явления астеризма; измерение величины астеризма по рефлексам на топограмме; расчет угла разориентации областей решетки отдельных пластически деформированных кристаллитов; расчет остаточных упругих напряжений в пластически деформированных кристаллитах; возможность построить распределение числа кристаллитов в зависимости от величины астеризма; новая возможность различать

упруго деформированные кристаллиты от пластически деформированных.

В нашем случае будут оцениваться в основном локальные упругие напряжения в пределах каждого из рассматриваемых кристаллитов. Хотя в дальнейшем будет дан расчет и макроскопических упругих напряжений для системы ПСА–подложка в целом. Важно осознать, как возникают такие локальные упругие напряжения, которые в процессе наращивания ПСА на подложках приводят к пластической деформации только некоторых, либо большинства отдельных кристаллитов [6], тогда как другие соседние кристаллиты в этих же ПСА остаются упруго напряженными и не достигают пластической деформации. Ниже дается также математическое обоснование разработанного автором рентгенотопографического метода количественного анализа величин пластической деформации отдельных кристаллитов. Предлагается способ измерения по топограммам величин углов разориентации областей отдельных кристаллитов, и последующего, хотя и грубого, модельного расчета величин остаточных упругих напряжений в этих кристаллитах.

При выращивании толстых ($\gg 1 \mu\text{m}$) ПСА необходимость их исследования неразрушающим рентгеновским топографическим методом стала весьма актуальной. В [6] дан краткий обзор методов исследования ПСА и впервые предложен и использован РТГ метод для измерения размеров и распределения числа кристаллитов по размерам в ПСА на примере толщин слоев от 40 до $670 \mu\text{m}$. Вследствие весьма малой поглощающей способности алмаза для рентгеновского излучения неразрушающий метод РТГ дает возможность изучать выращиваемые ПСА практически во всем диапазоне используемых толщин — от нескольких микрометров до $1\text{--}5 \text{ mm}$.

Аппаратура и методика рентгенотопографического анализа поликристаллических слоев алмаза

Поликристаллические слои алмаза (ПСА) толщиной 80–670 μm были выращены в СВЧ плазмохимическом реакторе на подложках монокристаллического кремния. Слои меньшей толщины (1–40 μm) синтезировались на кремнии методом горячей нити. Рост ПСА начинается на множестве засеваемых центров зарождения (размерами $\approx 5 \text{ nm}$) с хаотической ориентацией [6]. В процессе выращивания они разрастаются до кристаллитов, что и приводит к поликристаллической структуре слоев.

Для исследования реальной структуры ПСА применен комплекс рентгеновских топографических (РТГ) и дифрактометрических (РД) методов. В ИРЭ РАН на основе метода расходящегося пучка от квазиточечного источника (РПКИ) [7–10] (рентгеновская установка типа УРС-0.1) разработан оригинальный РТГ метод [6] количественного анализа числа кристаллитов в зависимости от их размера для всех кристаллитов, находящихся в облучаемом объеме ПСА. На фотопластинках стандартного размера (9 \times 12 см), применяемых для рентгеновских Лауэ съемок на камерах типа РКСО-1, в дебаевские кольца с дискретным распределением интенсивности могут давать дифракционное отражение те кристаллиты в облучаемом объеме ПСА, ориентация которых удовлетворяет условию брэгговской дифракции прежде всего от кристаллографических плоскостей с наименьшими индексами, например, типа {111}, либо {220} или {311}. К тому же это наиболее интенсивные дифракционные отражения для поликристаллического алмаза. При этом могут использоваться характеристические излучения анодов $\text{MoK}\alpha_{1,2}$, $\text{CuK}\alpha_{1,2}$, $\text{NiK}\alpha_{1,2}$ или $\text{CoK}\alpha_{1,2}$.

Для анализа преимущественных ориентаций кристаллитов применен более оперативный РД метод [7–10] в брэгговском отражении монохроматического $\text{CuK}\alpha_1$ излучения. Для этого на базе ДРОН-2 создан двухкристалльный рентгеновский спектрометр-дифрактометр (ДКРСД), который работает и в геометрии (n ; $-n$) с автоматической записью дифракционных кривых потенциометром.

В принятой геометрии метод РПКИ [7–10] дает геометрическое линейное разрешение в полихроматическом (или белом) рентгеновском излучении около 7 μm . В характеристическом $\text{CoK}\alpha_1$ излучении ($\lambda_{\text{K}\alpha_1} = 1,78892 \text{ \AA}$) разрешение составляет 3 μm , для $\text{MoK}\alpha_1$ излучения ($\lambda_{\text{K}\alpha_1} = 0,70929 \text{ \AA}$) — около 1 μm [7–10]. Фотографическое разрешение используемых толстослойных фотопластинок около 3 μm . Это означает, что РТГ метод позволяет регистрировать на фотопластинке дискретные изображения рефлексов от отдельных кристаллитов с размерами $\geq 3 \mu\text{m}$. При меньших размерах кристаллитов дебаевские кольца станут сплошными в характеристическом $\text{MoK}\alpha_1$ или $\text{MoK}\alpha_2$ излучениях, как и в характеристических излучениях с

большими длинами волн $\text{CuK}\alpha_{1,2}$, $\text{CoK}\alpha_{1,2}$. Действительно, в случае мелкозернистых образцов толщиной от 1 до 40 μm на топограммах, как правило, обнаруживались лишь сплошные кольца. Однако при определенных условиях выращивания (низкая скорость зародышеобразования и вторичного зарождения) в слоях толщиной $h \geq 40 \mu\text{m}$ отдельные кристаллиты разрастались до размеров, достаточных для проявления дискретности в распределении интенсивности не только на дебаевских кольцах от характеристического излучения, но и в рефлексах на полихроматическом рентгеновском излучении.

Обнаружение и измерение пластической деформации кристаллитов в поликристаллических слоях алмаза

На рентгенотопограммах от образцов ПСА достаточно большой толщины (40–670 μm) было обнаружено [6] известное явление астеризма дифракционных пятен [11] от множества кристаллитов. Явление астеризма выражается в значительном увеличении длины изображения дифракционных пятен от отдельных кристаллитов в брэгговском направлении по сравнению с размером тех же пятен в азимутальном направлении, т.е. при астеризме обычные дифракционные пятна превращаются в своеобразные дифракционные „хвосты“ вдоль радиального или брэгговского направления. На рентгенотопограмме от образца ПСА толщиной 80 μm брэгговские размеры отдельных рефлексов почти одинаковы с их азимутальными размерами либо даже несколько меньше последних (рис. 1, *a*). Это означает, что соответствующие им кристаллиты не подвержены действию пластической деформации. В таких кристаллитах (цифры 1, 2 на рис. 1, *b*) может быть лишь чисто упругая деформация той или иной степени и соответствующие им упругие напряжения. Однако на топограмме от этого же образца обнаружен и ряд рефлексов, у которых брэгговский размер пятен превышает их азимутальный размер в 2–3 и более раз, т.е. на топографическом изображении от таких кристаллитов проявляется астеризм (цифры 3, 4, 6, 7 на рис. 1, *b*). Следовательно, кристаллиты, создавшие „хвосты астеризма“ на своем рентгенотопографическом изображении, уже претерпели пластическую деформацию. Таким образом, РТГ метод дал нам возможность впервые зарегистрировать документально то, что в облучаемом объеме одного и того же образца ПСА сравнительно малой толщины ($h \approx 40\text{--}80 \mu\text{m}$) наряду с упруго деформированными кристаллитами имеются и кристаллиты, уже претерпевшие пластическую деформацию. Думается, что такой результат был весьма неожиданным как для автора, так и для всех технологов. Это породило главный вопрос. Откуда взялись локальные упругие напряжения, достаточные для преодоления высокотемпературной прочности и прохождения пласти-

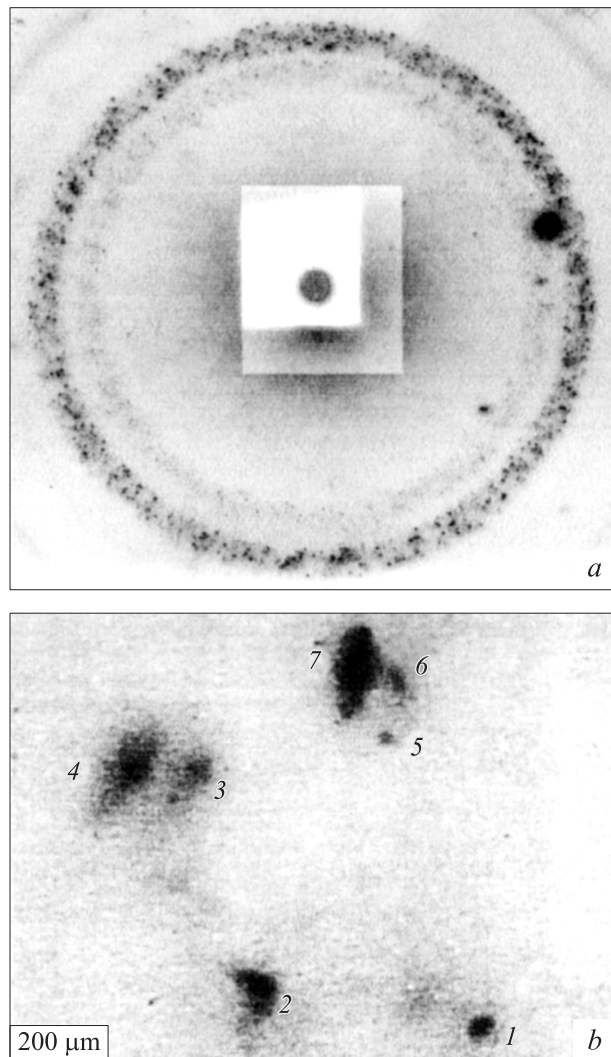


Рис. 1. *a* — полная рентгенотопограмма от кристаллитов поликристаллического слоя алмаза толщиной $80\ \mu\text{m}$, *b* — увеличенный участок общей топограммы рис. 1, *a*. Снята при Лауэ дифракции характеристических излучений $\text{CoK}\alpha_1$ (внешнее кольцо) и $\text{CoK}\alpha_2$ (внутреннее). Пятна 1 и 5 практически не обнаруживают астеризма, а 2 — 4, 6, 7 обнаруживают.

ческой деформации в одних кристаллитах ПСА, но недостаточные для этого процесса в соседних кристаллитах? Ниже попытаемся дать ответ на поставленный вопрос.

В образцах ПСА с толщиной $h \geq 100\ \mu\text{m}$ брэгговские размеры уже многих или подавляющего большинства рефлексов в несколько раз больше их азимутальных размеров (топограмма на рис. 2, *a*), более детально их увеличенные изображения помечены цифрами 1–4 на рис. 2, *b*. Явный астеризм дифракционных пятен указывает на наличие в соответствующих им кристаллитах пластической деформации [6,11], хотя и не во всех, но во многих отдельных алмазных кристаллитах. Мы это рассматриваем, как прямое доказательство того, что давление со стороны окружающих их кристаллитов превзошло предел высокотемпературной

прочности алмаза. И в результате действия этих локальных упругих напряжений в некоторых кристаллитах (для образцов с толщинами $40\text{--}80\ \mu\text{m}$) и в подавляющем большинстве кристаллитов для ПСА с толщиной $h \geq 100\ \mu\text{m}$ произошла пластическая деформация в процессе выращивания слоев. Поскольку на топограмме присутствуют и вполне симметричные (даже круглые в соответствии с формой фокуса рентгено трубки) рефлексы, то это означает, что соответствующие им кристаллиты в том же слое ПСА подвержены лишь чисто упругой деформации различной степени. Таким образом, даже в весьма толстых образцах ПСА наряду с пластически деформированными кристаллитами оказывается имеется некоторое число таких кристаллитов, которые все еще не претерпели пластической деформации.

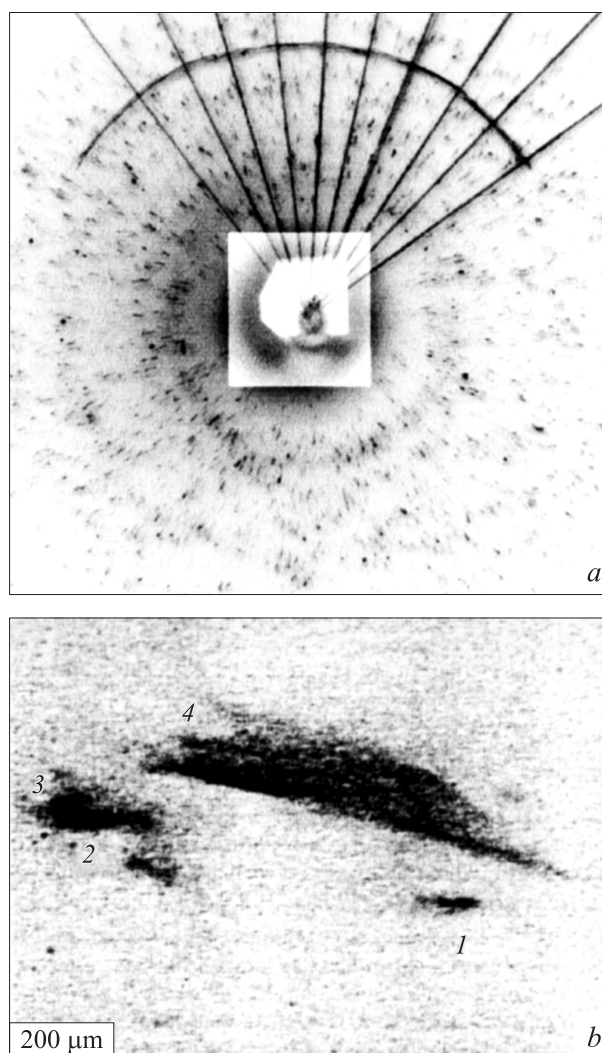


Рис. 2. *a* — полная рентгенотопограмма от кристаллитов поликристаллического слоя алмаза толщиной $200\ \mu\text{m}$, снятая в $\text{MoK}\alpha_1$ - и $\text{MoK}\alpha_2$ -излучениях. На *b* — участок общей топограммы на рис. 2, *a*, где 1, 3 и 4 — пятна изображения кристаллитов с выраженным астеризмом в последовательно возрастающей степени.

В принципе при учете некоторых ограничений длины дифракционных хвостов в брэгговском направлении может служить приблизительной мерой пластической деформации отдельных кристаллитов. Проведенные по топограммам измерения показали, что длины пятен астеризма в брэгговском направлении лежат в диапазоне от 10 до 170 μm , хотя в исключительных случаях они достигают даже величин 1–2.5 mm .

Поскольку размер изображения в брэгговском направлении одной точки в монохроматическом $\text{CoK}\alpha_1$ излучении составляет около 3 μm (для $\text{MoK}\alpha_1 - \approx 1 \mu\text{m}$) и в полихроматическом — $\approx 7 \mu\text{m}$, то в единицах длин волн точка кристалла изображается на дифракционном пятне в брэгговском направлении интервалом длин волн для монохроматических $\text{MoK}\alpha_1$ и $\text{CoK}\alpha_1$ излучений $\delta\lambda_{K\alpha_1} \approx 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$, а в белом или полихроматическом $\delta\lambda \approx 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$. Тогда указанный выше интервал длин хвостов астеризма для рефлексов, образованных полихроматическим излучением, выражался бы интервалом длин волн от $\delta\lambda = (5,0-7,6) \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$, а в исключительных случаях достигает величины $\delta\lambda_{\text{max}} \approx 0,11 \text{ \AA}$.

Учитывая условия Лауэ съемки на прохождение рентгеновским излучением образцов ПСА, при которых местоположение дифракционного пятна в отражении характеристического $K\alpha_1$ или $K\alpha_2$ излучения от отдельного кристаллита можно определить следующими уравнениями:

$$l_1 = B \operatorname{tg} 2\theta, \quad (1)$$

$$l_2 = B \operatorname{tg}(2\theta + 2\Delta\theta), \quad (2)$$

$$\Delta l = l_2 - l_1 = B \operatorname{tg}(2\theta + 2\Delta\theta) - B \operatorname{tg} 2\theta, \quad (3)$$

где l_1 — расстояние начальной точки пятна астеризма от центра падающего на кристалл пучка и l_2 — расстояние до его конечной точки. Тогда длину „хвоста астеризма“ можно найти, как $\Delta l = l_2 - l_1$. При этом B — известное расстояние между образцом ПСА и детектором-фотопластинкой (обычно $B = 40 \text{ mm}$), θ — вычисляемый из уравнения Вульфа-Брэггов угол брэгговской дифракции при отражении характеристического рентгеновского излучения от систем плоскостей с наименьшими индексами $\{111\}$ и большим множителем повторяемости в кубической решетке типа алмаза. Это одно из наиболее интенсивных дифракционных отражений для отдельных кристаллитов в ПСА. Поскольку длину „хвоста астеризма“ Δl легко можно измерить по топограмме, то из уравнения (3) можно найти величину астеризма в угловых единицах $2\Delta\theta$, чтобы по нему затем рассчитать величину упругих напряжений, связанных с пластической деформацией отдельных кристаллитов в слое ПСА.

$$2\Delta\theta = \operatorname{arctg}\left\{\left[\Delta l / [B + B \operatorname{tg}^2 2\theta + \Delta l \operatorname{tg} 2\theta]\right]\right\}. \quad (4)$$

Разумеется формула (4) применима для углов $\theta < 45^\circ$. Измерив экспериментально линейную величину астеризма Δl по дифракционному отражению любого из кристаллитов на полученной топограмме и пересчитав ее на угловую величину, можно затем сделать

количественный расчет величин остаточных упругих напряжений, связанных с вызванной ими пластической деформацией каждого из зарегистрированных кристаллитов. А поскольку генерация дислокаций является элементарным механизмом сдвиговой пластической деформации, то очевидно, что в результате этого кристаллит, как отдельный монокристалл малого размера, разделится именно дислокационными границами на несколько отдельных взаимно разориентированных областей. Измеряя по топограмме реальную величину астеризма, как угол максимальной разориентации всех частей отдельного кристаллита, в модельном расчете мы вправе принимать, что кристаллит разделится некогерентной дислокационной субграницей только на две взаимно разориентированные части. Для этого воспользуемся приближенной теоретической формулой некогерентной дислокационной границы в данном кристаллите. Эту модельную формулу можно взять из [12,13].

$$\sigma \approx Eb_{\parallel}/h, \quad (5)$$

где $E = 1143 \text{ GPa}$ — величина модуля Юнга для алмаза [15,16], b_{\parallel} — проекция вектора Бюргерса дислокаций на границу пластического сдвига, h — толщина кристаллита. Для малых углов разориентации некогерентных дислокационных границ выполняются приближенные равенства: $b_{\parallel} \approx b\Delta\theta$ и $h \approx b/\Delta\theta$. Тогда (5) преобразуется в удобную расчетную формулу (6)

$$\sigma \approx E(\Delta\theta)^2, \quad (6)$$

по которой можно получить приблизительные оценки величин остаточных упругих напряжений, связанных с произошедшей пластической деформацией каждого из зарегистрированных по астеризму на топограмме кристаллитов в ПСА.

Как видно из топограмм рис. 1, *a, b* кристаллиты достаточно малых размеров ($\leq 5 \mu\text{m}$) и не претерпевшие пластической деформации, а подверженные лишь упругой деформации той или иной степени, дают на рентгенограмме сравнительно малые рефлексы. При этом их размеры в брэгговском и азимутальном направлениях практически одинаковы. Именно это и регистрируется на топограммах от сравнительно тонких ($\leq 40-80 \mu\text{m}$) ПСА. Удлинение же дифракционных пятен в брэгговском направлении с образованием „дифракционных хвостов“ при съемке в монохроматическом $K\alpha_1$ - или $K\alpha_2$ -излучении, например, Co и Mo анода возможно лишь при том условии, когда в кристаллите окажутся соседние области кристаллической решетки, разориентированными на некоторые углы относительно друг друга. Именно это и происходит в монокристаллах при сдвиговой пластической деформации [14]. Каждый кристаллит в любом поликристаллическом материале можно рассматривать, как крошечный отдельный монокристаллик. Таким образом, астеризм обусловлен, по нашему мнению в основном разориентацией отдельных частей кристаллита, претерпевшего сдвиговую пластическую деформацию. Это согласуется с концепцией астеризма в [11].

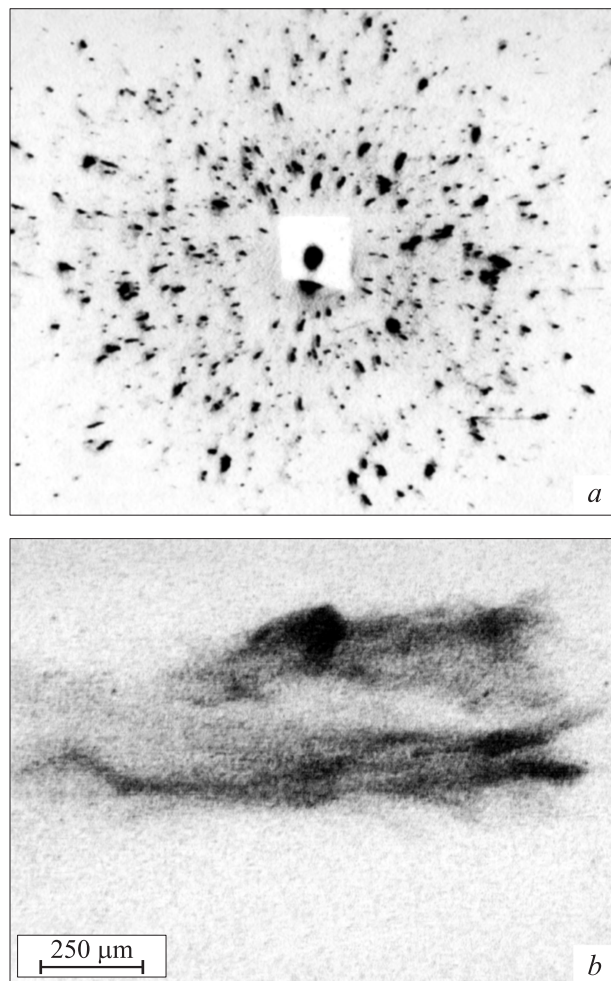


Рис. 3. *a* — полная рентгенотопограмма от кристаллитов поликристаллического слоя алмаза толщиной $670\ \mu\text{m}$, снятая в $\text{MoK}\alpha_1$ - и $\text{MoK}\alpha_2$ -излучениях, *b* — участок общей топограммы на рис. 3, *a*, с изображением максимального астеризма от одного кристаллита.

Воспользовавшись вышеприведенными результатами измерения по топограммам длин пятен астеризма в брэгговском направлении, видим, что они лежат в диапазоне от 10 до $170\ \mu\text{m}$, хотя в исключительных случаях достигают даже величин $1\text{--}2.5\ \text{mm}$ (см. топограммы на рис. 2, *a* и 3, *a* и их фрагменты на рис. 2, *b* и 3, *b* от ПСА с толщиной 200 и $670\ \mu\text{m}$ соответственно). Тогда при съемке ПСА в характеристическом излучении $\text{MoK}\alpha_1$ минимальный астеризм для пластически деформированных кристаллитов алмаза выражается при расчете по (4) как $\Delta\theta_1 \approx 0.007069^\circ$ или $\Delta\theta_1 \approx 0.42$ угловых минуты. Сильный астеризм достигает величины $\Delta\theta_2 \approx 0.107597^\circ$ или $6.6'$ для множества кристаллитов. И в исключительных случаях максимальный астеризм от некоторых кристаллитов по данным измерений и расчетов достигает $\Delta\theta_3 \approx 0.315622^\circ$ или $19'$ либо даже величины $\Delta\theta_4 \approx 1.551969^\circ$.

Если воспользоваться приближенной формулой (6), то можно рассчитать и величины остаточных упругих напряжений, связанных с произошедшей пластической деформацией отдельных кристаллитов, для которых уже вычислены угловые разориентации, возникшие в результате сдвиговой пластической деформации. Тогда в соответствии с вышеприведенными разориентациями получаем ряд величин упругих напряжений в кристаллитах при минимальной пластической деформации $\sigma_1 \approx 17.4\ \text{kPa}$, при большой деформации $\sigma_2 \approx 4.0\ \text{MPa}$ и $\sigma_3 \approx 0.21\ \text{GPa}$ или даже $\sigma_4 \approx 0.84\ \text{GPa}$ при максимальных пластических деформациях отдельных кристаллитов. Таковы остаточные упругие напряжения в пластически деформированных кристаллитах довольно толстых ($h \geq 100\ \mu\text{m}$) образцов ПСА.

Что касается сравнительно тонких ($h = 40\text{--}80\ \mu\text{m}$) ПСА, то измеренные по топограммам в $\text{CoK}\alpha_1$ и $\text{CoK}\alpha_2$ излучениях величины астеризма отдельных пятен оказались в пределах от $10\ \mu\text{m}$ до $100\text{--}300\ \mu\text{m}$. Это означает, что минимальный астеризм для кристаллитов в ПСА толщиной $40\text{--}80\ \mu\text{m}$ в угловых единицах в соответствии с (4) равен $\Delta\theta_M \approx 0.002778^\circ$, а соответствующие им минимальные остаточные упругие напряжения в таких претерпевших пластическую деформацию кристаллитах оказались $\sigma_M \approx 2.7\ \text{kPa}$. Таким образом, в сравнительно тонких ($< 100\ \mu\text{m}$) образцах лишь для отдельных кристаллитов в процессе выращивания возникали преимущественные условия для создания заметной величины их пластической деформации. Как следует из измерений по топограммам и проведенных расчетов, упругие напряжения изменяются от $2.7\text{--}17.4\ \text{kPa}$ для кристаллитов с минимальным астеризмом до $2.4\text{--}4.0\ \text{MPa}$ при большом астеризме и достигают $0.7\text{--}0.84\ \text{GPa}$ в кристаллитах с максимальным астеризмом. При этом первые числа относятся к более тонким ($40\text{--}80\ \mu\text{m}$), а вторые к более толстым ($100\text{--}670\ \mu\text{m}$) слоям.

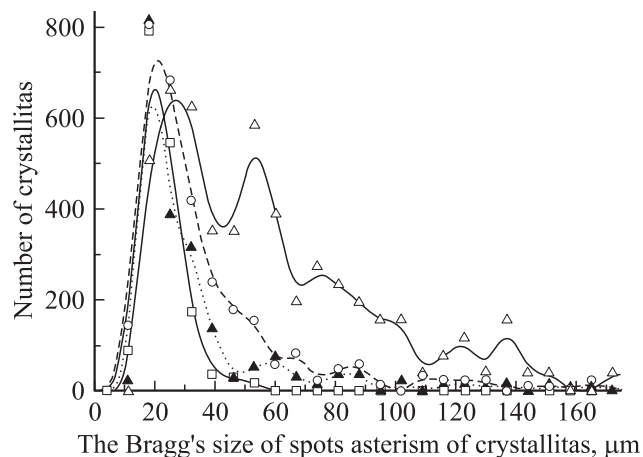


Рис. 4. Распределения числа кристаллитов по величине астеризма для четырех образцов поликристаллических слоев алмаза с толщинами, μm : 1 — 40 (\square), 2 — 200 (\circ) и 3 — 200 (\triangle), 4 — 670 (\blacktriangle).

Величины астеризма, измеренные по дифракционным рефлексам на топограммах для отдельных кристаллитов или групп кристаллитов в максимумах по кривым распределения числа кристаллитов в зависимости от величины астеризма, претерпевших пластическую деформацию кристаллитов в поликристаллических слоях алмаза в процессе их выращивания. Рассчитанные величины остаточных упругих напряжений σ_n в пластически деформированных кристаллитах

№ образца	Толщина слоя ПСА, μm	Вид рентген-излучения (анод)	Величины Δl астеризма		Величины остаточных упругих напряжений в отдельных группах кристаллитов		
			μm	deg	КПа	МПа	ГПа
1	40	CoK $\alpha_{1,2}$	10	0.002778	2.7	—	—
			20	0.005555	10.75	—	—
2	80	CoK $\alpha_{1,2}$	10	0.002778	2.7	—	—
			20	0.005555	10.75	—	—
			100	0.043573	661.0	—	—
			300	0.129810	—	5.87	—
3	200	MoK $\alpha_{1,2}$	10	0.007069	17.4	—	—
			20	0.012673	56.0	—	—
			60	0.038008	—	0.50	—
			85	0.053835	—	1.0	—
			125	0.079145	—	2.2	—
			170	0.107597	—	4.03	—
4	200	MoK $\alpha_{1,2}$	$\Delta l_{\text{lim}} = 10$	0.007069	$\sigma_{\text{min}} = 17.4$	—	—
			$\Delta l_m = 28$	0.017742	$\sigma_m = 110$	—	—
			$\Delta l_2 = 55$	0.034843	$\sigma_2 = 422.7$	—	—
			$\Delta l_{3bg} = 75$	0.047505	$\sigma_{3bg} = 785.8$	—	—
			$\Delta l_{3en} = 105$	0.066492	—	$\sigma_{3en} = 1.5$	—
			$\Delta l_{4a} = 125$	0.079156	—	$\sigma_{4a} = 2.18$	—
			$\Delta l_{4b} = 135$	0.085469	—	$\sigma_{4b} = 2.54$	—
5	670	MoK $\alpha_{1,2}$	$\Delta l_5 = 180$	0.113917	—	$\sigma_5 = 4.52$	—
			10 μm	0.007069	17.4	—	—
			20 μm	0.012674	56.0	—	—
			170 μm	0.107597	—	4.0	—
			1mm	0.315622	—	—	0.21
	2.5mm	1.551969	—	—	0.84		

Полученные рентгенотопографическим методом РПКИ данные по астеризму изображения кристаллитов в различных образцах ПСА можно обработать математически так же, как это делалось при определении размеров кристаллитов [6]. Распределения числа кристаллитов по величине астеризма (выраженной в микрометрах) приведены для четырех образцов ПСА на рис. 4. Наибольшее число кристаллитов оказались в первых, самых высоких максимумах, которые для трех образцов практически совпадают. Величина астеризма, соответствующая этому главному максимуму, равна около 20 μm . Сопоставление для образцов ПСА с малыми 40 и 80 μm и большими толщинами $\geq 200 \mu\text{m}$ удобно провести по таблице, в которой приведены все данные измерений и расчетов. Величины остаточных упругих напряжений в каждом из этих пластически деформированных кристаллитов в главном максимуме $\sigma_{m1} \approx 10.75$ кПа для малых толщин слоев ПСА и $\sigma_{m2} \approx 17.4$ кПа для больших. Кроме того, проявляются еще три более слабых максимума со следующими величинами астеризма — 60, 85 и 125 μm (рис. 4). Однако они проявляются только в сравнительно толстых ($h \geq 100 \mu\text{m}$) образцах ПСА. Число кристаллитов в этих дополнительных максимумах

астеризма существенно меньше (от 10 до 1%) по сравнению с их числом в главном максимуме (рис. 4).

Особенно резко и сильно эти максимумы выделяются для четвертого образца, у которого главный максимум при съемке в MoK α_1 и MoK α_2 излучениях оказался смещенным в область 28 μm . Второй его максимум астеризма по своей высоте лишь немного меньше (80% от его главного максимума). К тому же его второй ($\Delta l_2 = 55 \mu\text{m}$) и весьма широкие третий (от $\Delta l_{3bg} = 75 \mu\text{m}$ до $\Delta l_{3en} = 105 \mu\text{m}$) и четвертый максимумы в несколько раз превосходят соответствующие максимумы остальных образцов. Необходимо добавить, что третий максимум настолько широк и его верхняя часть вырисовывается в виде наклонной прямой линии, простирающейся от 75 до 105 μm линейного астеризма со снижением высот от 42% до 25% относительно главного максимума. Четвертый же максимум подразделяется еще на два подмаксимума при $\Delta l_{4a} = 125 \mu\text{m}$ и $\Delta l_{4b} = 135 \mu\text{m}$. Последний из его максимумов прописывается при $\Delta l_5 = 180 \mu\text{m}$. Следует подчеркнуть, что этот четвертый образец имеет толщину ПСА такую же, как и образец третий — 200 μm . Более того они оба выращены в ИОФ РАН одинаковым методом

и на одной и той же установке. Однако, по нашим РТГ данным, они чрезвычайно сильно различаются по распределению числа кристаллитов в зависимости от величины астеризма. Судя по этому критерию, можно утверждать, что условия для инициирования и прохождения пластической деформации отдельных кристаллитов в этих двух образцах ПСА одинаковой толщины в процессе выращивания были совершенно разными. И наоборот, для образцов 1, 3 и 5, которые выращены двумя разными методами (1–40 μm в ИФХ РАН методом горячей нити, 2–200 μm и 5-й образец толщиной 670 μm выращены в СВЧ плазме в ИОФ РАН) и в разных организациях, зарегистрировано удивительное совпадение закономерностей распределения числа кристаллитов в зависимости от величины астеризма. У них практически полностью совпадает главный максимум. И различие только в том, что при увеличении толщины этих ПСА ширина их главного максимума лишь немного увеличивается. Это различие в распределении, обусловленное возрастанием толщины ПСА, вполне логично считать ожидаемым. Однако смещение главного максимума астеризма до 28 μm у 4-го образца ПСА толщиной 200 μm и образование в нем существенно более высоких четырех дополнительных максимумов при возрастающих величинах астеризма убеждают нас в том, что условия выращивания для него были так изменены, что они особенно сильно стимулировали развитие процессов сдвиговой пластической деформации в значительно большем числе кристаллитов. Тогда как в пятом образце, выращенном на той же установке, но со значительно большей толщиной (670 μm вместо 200 μm !) прослеживается та же тенденция в образовании дополнительных максимумов с большими величинами астеризма, но их высота на порядок величины меньше, чем у 4-го образца толщиной 200 μm .

Как видим, при одной и той же технологии синтеза ПСА, но при измененных параметрах условий выращивания даже не самых толстых слоев поликристаллического алмаза, получаем совершенно другое распределение групп пластически деформированных кристаллитов по величине их астеризма и с другими величинами остаточных упругих напряжений в пластически деформированных кристаллитах этих групп.

Возможные причины возникновения высоких упругих напряжений в растущих ПСА

Предел прочности природного монокристаллического алмаза при комнатной температуре в зависимости от вида деформации (сжатие, растяжение, сдвиг) варьирует в пределах от 9 до 190 GPa [15,16], для технических — существенно ниже 0.23–0.48 GPa [16]. Теоретический расчет и экспериментальные измерения дают приблизительно одинаковую величину прочности на сдвиг 121 GPa [16] и 132 GPa [16] соответственно.

Величины периодов кубических решеток кремния $a_1 = 5.4282 \text{ \AA}$ и алмаза $a_2 = 3.5676 \text{ \AA}$ различаются очень сильно. Несоответствие периодов решеток (НПР) для этой системы около 42%. При наращивании слоя алмаза на подложке монокристаллического кремния образуется, как известно, промежуточный слой гексагонального карбида кремния (6H-SiC), что подтверждается нашим рентгенодифрактометрическим определением фазового состава системы ПСА/(001)Si и оптическими измерениями [6]. При этом с гексагональной плоскостью (0001)SiC сопрягается плоская сетка {111}C алмаза. В таком случае величина НПР уменьшается до 41.4%, т. е. становится лишь немного меньше, чем было бы при нарастании алмаза непосредственно на подложке (111)Si без промежуточного слоя.

Если же воспользоваться представлениями и формулами (1.5-1.9) из [17], расписав их детально для нашей системы,

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} = \sigma_{yy} &= [E_2/(1 - \nu_2)]\varepsilon_{xx} \\ &= [E_2/(1 - \nu_2)]\{6f_{12}(h_1 + h_2)/[(E_2h_2^3/E_1h_1) \\ &+ (E_1h_1^3/h_2) + 6h_1h_2 + 4h_1^2 + 4h_2^2]\}h_2 \\ &- [f_{12}h_1 + (A/2)(E_2h_2^2/E_1 - h_1^2)]/(E_2h_2/E_1 + h_1), \quad (1) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} A &= [E_2/(1 - \nu_2)]\{6f_{12}(h_1 + h_2)/[(E_2h_2^3/E_1h_1) \\ &+ (E_1h_1^3/h_2) + 6h_1h_2 + 4h_1^2 + 4h_2^2]\}h_2, \quad (2) \end{aligned}$$

то можно рассчитать величину напряжений растяжения в слое ПСА при условии его изоструктурной гетероэпитаксии. При этом в расчете учитывается также упругая релаксация системы за счет деформации изгиба и огромного различия модулей Юнга для кремния $E_1 = 176.58 \text{ GPa}$ и $E_2 = 1143 \text{ GPa}$ для поликристаллических агрегатов алмаза [15,16] и коэффициентов Пуассона $\nu_1 = 0.215$ и $\nu_2 = 0.0691$ соответственно. В таком случае при толщине подложки $h_1 = 3 \text{ mm}$ и толщине ПСА $h_2 = 600 \mu\text{m}$ получаем для слоя поликристаллического алмаза величину напряжений растяжения $\sigma_{(xx)2} \approx \sigma_{(yy)2} = 274.7 \text{ GPa}$, которая превышает предел прочности на растяжение $\sigma_{\text{lim}} = 190 \text{ GPa}$ природного монокристаллического алмаза при комнатной температуре.

Как видим, в случае изоструктурной гетероэпитаксии ожидаемые напряжения из-за несоответствия периодов решеток в общем превысили бы предел прочности для природного монокристаллического алмаза, не говоря уж об искусственно выращенных ПСА, для которых предел прочности существенно ниже. Возникающие внутренние напряжения, полученные в вышеприведенном расчете для толстых ПСА, вряд ли можно однозначно связать только с влиянием большой величины несоответствия периодов решеток алмаз-подложка. Хотя на начальной стадии разрастания засеваемых микророзышей алмаза

на подложке кремния возможно и проявляется в какой-то степени действие механизма изоструктурной гетероэпитаксии через промежуточный слой 6H-SiC, однако проведенный расчет дает макроскопический результат для гетероэпитаксиальной системы слой-подложка в целом.

Наши же экспериментальные рентгенотопографические результаты четко показывают, что пластическая деформация отдельных кристаллитов обуславливается именно локальными упругими напряжениями, которые в самом процессе выращивания для отдельных кристаллитов вдруг начинают превышать предел высокотемпературной прочности алмаза, в результате чего такие кристаллиты и претерпевают пластическую деформацию, притом именно сдвиговую деформацию.

В качестве основной физической причины пластической деформации отдельных кристаллитов в ПСА, по-видимому, можно назвать межкристаллитное давление в поликристаллическом слое алмаза, когда отдельные зародыши, разрастаясь до размеров кристаллитов, приходят в соприкосновение друг с другом. Вследствие случайной взаимной ориентации они могут соприкасаться один с другим и давить как различными кристаллографическими плоскостями, так и острыми углами. Другими словами, синтезируемый и растущий слой поликристаллического алмаза пластически деформирует сам себя. В этом процессе играют роль и межкристаллитные прослойки. Последние, как известно, могут концентрировать в себе как дефекты кристаллической решетки, начиная с точечных и линейных дефектов и включая не алмазные фазы углерода.

Элементарным актом пластической деформации в монокристаллах является, как известно, генерация единственной дислокационной петли или полупетли, концы которой выйдут на свободную поверхность монокристалла. В нашем случае концы дислокационной полупетли выйдут на поверхность кристаллита, т.е. в межкристаллитное пространство. В частности, дислокации, генерирующиеся в монокристаллическом теле кристаллита и выталкиваемые на его поверхность, могут формировать и межкристаллитную границу. Однако в монокристаллах алмазов и тем более в ПСА пока не зарегистрированы ни упорядоченные плоские дислокационные скопления, ни сегменты криволинейных дислокаций. Их можно было бы использовать для расчета локальных упругих напряжений, действовавших в реальных монокристаллах или отдельных кристаллитах ПСА в процессе генерации дислокаций и их стабилизации в кристалле. Подобные рентгенотопографические измерения и расчеты неоднократно производились автором [18] для полупроводниковых материалов $A^{III}B^V$.

Текстура. Относительные интенсивности дифракционных линий, снятые на ДКРСД методом рентгенодифрактометрических псевдокривых качания [6,8,19], показывают, что в нижней части слоя поликристаллического алмаза, где текстура только начинает формироваться, интенсивность линий (111) максимальна, как и

для порошков алмаза, приведенных в картотеке ASTM. Тогда как в верхней части каждого из слоев даже в образце толщиной $80\ \mu\text{m}$ наибольшую интенсивность дают кристаллиты с плоскостью (331), а в образце толщиной $670\ \mu\text{m}$ с плоскостью (110) параллельно растущей поверхности, т.е. в процессе наращивания формируется названная текстура. При этом текстура (110) характерна для пленок или слоев оптического качества, синтезируемых в СВЧ разряде [6,20].

Заключение

1. На основе расходящегося пучка от квазиточечного источника (РПКИ) и известного явления астеризма разработан оригинальный рентгенотопографический (РТГ) метод идентификации и измерения величин пластической деформации в отдельных кристаллитах ПСА, размеры которых превышают $3\ \mu\text{m}$. Он дает возможность измерять и рассчитывать величины остаточных упругих напряжений в отдельных пластически деформированных кристаллитах, а также различать рефлексы от кристаллитов, подверженных действию чисто упругой деформации.

2. Величина астеризма используется как количественная мера пластической деформации конкретных кристаллитов в поликристаллических материалах. Дано математическое обоснование РТГ метода количественного анализа.

3. По данным РТГ измерений получено распределение числа кристаллитов по величине астеризма для выращенных ПСА с толщинами $40\text{--}670\ \mu\text{m}$. В алмазных слоях толщиной $\geq 40\ \mu\text{m}$ на основе явления астеризма в рентгеновской дифракции впервые обнаружена сдвиговая пластическая деформация отдельных областей кристаллитов, в результате чего возникает их взаимная разориентация в пределах от 0.4 угловых минут до 1.5° . Рассчитаны соответствующие им величины остаточных упругих напряжений в отдельных пластически деформированных кристаллитах, которые находятся в пределах от $2.7\ \text{kPa}$ до $0.84\ \text{GPa}$. При этом последняя величина превышает предел прочности искусственно выращенных поликристаллических алмазов, именно кристаллитов, а не межкристаллитных прослоек.

4. Данный РТГ метод пригоден также для исследования кристаллитов в тонких слоях любых поликристаллических металлов и других материалов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант Сухова № 03-03-32-396).

Список литературы

- [1] Ланг А.Р. Прямые методы исследования дефектов в кристаллах. М.: Мир: 1965. 259 с.
- [2] Krishan Lal, N. Goswami S.N., Verma A.R. // Sol. St. Commun. 1992. Vol. 81. N 6. P. 461.
- [3] Krishan Lal. // PINSA. 1998. 64.A. N. 5. 609 p.

- [4] *Suzuki C.K., Shinihara A.H., Godoy P.H.* et al. // *Diam. Rel. Mater.* 1998. Vol. 7. P. 289.
- [5] *Rats D., Binbault L., Vandenbulcke L.* et al. // *J. Appl. Phys.* 1995. Vol. 78. N 8. P. 4994.
- [6] *Кузнецов Г.Ф., Ральченко В.Г., Варнин В.П.* и др. // *Кристаллография.* 2002. Т. 47. № 2. С. 333.
- [7] *Кузнецов Г.Ф.* Докт. дис. М.: ИРЭ АН СССР, 1989. 466 с.
- [8] *Кузнецов Г.Ф.* // *Кристаллография.* 1976. Т. 21. № 4. С. 847.
- [9] *Кузнецов Г.Ф., Семилетов С.А.* Дифракционные методы неразрушающего контроля реальной структуры эпитаксиальных и поликристаллических пленок в микроэлектронике. Сер. Микроэлектроника. М.: ЦНИИ „Электроника“, 1975. Вып. 1 (280). 95 с.
- [10] *Kuznetsov G.F.* *Physics of Semiconductors Devuces* New Delhi, 1997. 1099 p.
- [11] *Гинье А.* Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961. 604 с.
- [12] *Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л.* Современная кристаллография. М.: Наука, 1979. Т. 2. 318 с.
- [13] *Vlasov I., Ralchenko V., Zakharov D.* et al. // *Phys. St. Sol.* (a). 1999. Vol. 174. P. 11.
- [14] *Жданов Г.С.* Физика твердого тела. МГУ, 1961. 500 с.
- [15] *Werner M., Klose S., Szucs F.* et al. // *Diam. Rel. Mater.* 1997. Vol. 6. P. 344.
- [16] *Природные алмазы России.* М.: Полярон, 1997. 350 с.
- [17] *Тхорик Ю.А., Хазан Л.С.* Пластическая деформация и дислокация несоответствия в гетероэпитаксиальных системах. Киев: Наукова думка, 1983. 304 с.
- [18] *Кузнецов Г.Ф.* *Кристаллография.* 2001. Т. 46. № 2. С. 320.
- [19] *Кузнецов Г.Ф.* // *Кристаллография.* 2000. Т. 45. № 2. С. 326.
- [20] *Vlasov I.I., Ralchenko V.G., Obraztsova E.D.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1997. Vol. 71. P. 1789.