

НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 548.4 539.893

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ВЫРАЩЕННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА, ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ

© 2022 г. Б. А. Кульницкий^{1,2,*}, В. Д. Бланк^{1,2}, М. С. Кузнецов¹,
С. А. Носухин¹, С. А. Терентьев¹

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

² Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

*E-mail: boris@tisnum.ru

Поступила в редакцию 03.12.2021 г.

После доработки 03.12.2021 г.

Принята к публикации 07.01.2022 г.

Методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии исследованы монокристаллы допированного бором алмаза, выращенные методом температурного градиента. Установлено, что бор в кристаллах алмаза распределен неравномерно. В решетке алмаза встречаются фрагменты со слегка увеличенным межплоскостным расстоянием d_{111} , равным $\sim 0.207\text{--}0.208$ нм, а также фрагменты с искаженной решеткой. Внедрение бора в решетку приводит к формированию “щелей”, состоящих из нескольких слоев с межплоскостным расстоянием, увеличенным от 0.206 до ~ 0.25 нм. Это объясняется присутствием в этих областях атомов бора, ослабляющих решетку, что приводит к частичному разрыву sp^3 -связей.

DOI: 10.56304/S199272232204015X

ВВЕДЕНИЕ

Алмаз представляет собой уникальный материал благодаря исключительному комплексу физических и химических свойств. При ширине запрещенной зоны в 5.45 эВ алмаз может приобрести полупроводниковые свойства за счет допирования. Бором допированный алмаз (БДА) используется в качестве материала для электроники. Он обладает примесной проводимостью и является акцепторным полупроводником. Бор и азот являются теми элементами, чьи атомы могут быть эффективно и в довольно большом количестве встроены в решетку алмаза [1, 2]. В зависимости от концентрации бора БДА может обладать свойствами изолятора, полупроводника и полуметалла. Немного известно о структуре БДА. Большинство известных структурных исследований БДА выполнены для пленок, полученных методом химического осаждения из газовой фазы, для поликристаллов или монокристаллических порошков. Известно, что концентрация бора в БДА меняется в пределах $10^{17}\text{--}10^{21}$ атомов на кубический сантиметр, тогда как атомная плотность алмаза равна 1.76×10^{23} атомов на кубический сантиметр. Синтез алмазов методом температурного градиента при высоком давлении и температуре позволил получить монокристаллы алмаза с концентрацией бора порядка 10^{19} атомов на см^3 [3, 4]. Среди плоскостей {111} наблюдались

слои с повышенной концентрацией бора. Такие слои состояли из 8–10 плоскостей и были сильно искажены. По данным [5] при легировании алмаза бором его концентрация в секторах роста {111} значительно выше, чем в остальных секторах. Дополнительным фактором является температура роста, при повышении которой увеличивается интенсивность захвата бора растущим кристаллом. В настоящей работе предпринята попытка изучения структуры монокристаллов БДА, выращенных методом температурного градиента с концентрацией бора, превышающей 10^{19} атомов на см^3 , методами просвечивающей электронной микроскопии.

МЕТОДЫ

Легированные бором монокристаллы алмаза выращены с помощью метода температурного градиента при высоком статическом давлении (5.5 ГПа) и высокой температуре 1580° в камере типа “тороид”. Метод выращивания описан в [4, 5]. В качестве источника углерода использовали графит чистотой 99.95%. Использовали также металл-растворитель, состоящий из Fe–Al–C, и аморфный бор в количестве 8.3% по отношению к массе графита. Период кристаллизации составлял ~ 160 ч. Электронно-микроскопические исследования проводили на приборе JEM-2010, оборудованном приставкой EELS (Япония).

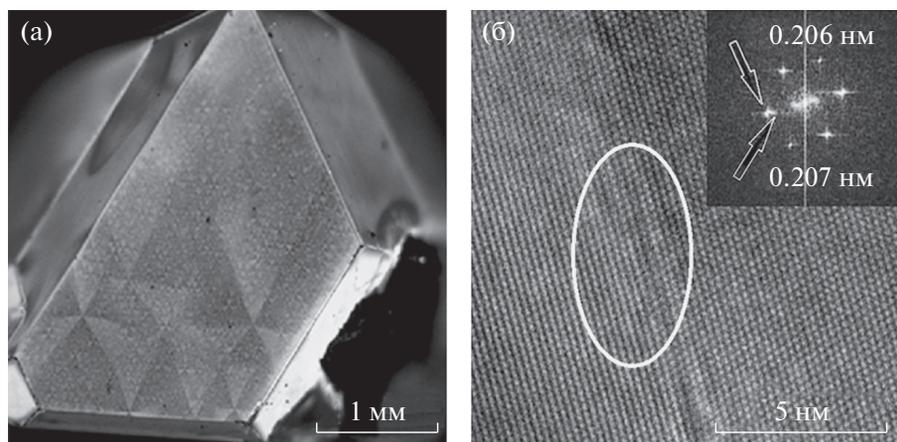


Рис. 1. Монокристалл алмаза, допированный бором: а – на поверхности видны крупные и мелкие треугольники, появившиеся при освещении грани алмаза УФ-излучением с длиной волны 225 нм; б – фрагмент, содержащий два набора плоскостей {111}. Овалом выделена граница, разделяющая левую часть (без бора) с межплоскостным расстоянием $d_{111} \sim 0.206$ нм от правой части, содержащей бор с $d_{111} > 0.206$ нм. На вставке показано быстрое фурье-преобразование. Стрелками показаны соответствующие рефлекссы.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 показан монокристалл алмаза, допированный бором. На его поверхности (рис. 1а) видны крупные и мелкие треугольники, которые наблюдались при освещении грани алмаза УФ-излучением с длиной волны 225 нм. Установлено, что бор накапливается в приповерхностном слое (111) грани алмаза толщиной ~ 1 мкм. Это приводит к появлению в приповерхностных слоях равносторонних треугольников, стороны которых совпадают с векторами $\langle 110 \rangle$. Увеличение концентрации бора приводит к уменьшению размеров треугольников и изменению их формы от равносторонней к равнобедренной. Форма и размеры этих многочисленных треугольников зависят от условий охлаждения. Так, при быстром охлаждении размеры треугольников уменьшаются. На рис. 1б приведен фрагмент алмаза, содержащий два набора плоскостей {111}. Угол между ними составляет $\sim 70^\circ$. Овалом выделена граница, разделяющая левую часть (без бора) с межплоскостным расстоянием $d_{111} = 0.206$ нм от правой части, содержащей бор с $d_{111} > 0.206$ нм. Левая и правая части различаются контрастом. На вставке показано соответствующее быстрое фурье-преобразование с осью зоны [110]. Стрелками показаны рефлекссы, расположенные на одном радиус-векторе, но слегка различающиеся значениями. Примерное значение увеличенного межплоскостного расстояния лежит в пределах 0.207–0.208 нм. Эта величина согласуется с измерениями, проведенными в [6], где показано, что при высокой концентрации бора в алмазе $\sim 7 \times 10^{21}$ ат./см³ параметр решетки изменяется примерно на 0.3% (или 0.0011 нм). В [7] увеличение параметра ре-

шетки допированного бором алмазного порошка составило 0.303%. Таким образом, можно утверждать, что атомы бора в правой части фрагмента внедрились в решетку алмаза, что привело к увеличению параметра, но не привело к искажению решетки. Это согласуется с данными [8, 9], где указано, что атомы бора встраиваются в решетку алмаза фрагментарно, образуя нано- и бислои.

На рис. 2 показан другой фрагмент монокристалла алмаза, содержащего бор. Видно, что бор-содержащие слои образуют бесформенную область, которая также отличается более темным контрастом. Однако, как следует из рис. 2б, на котором представлено фильтрованное фурье-изображение рис. 2а, кристаллическая решетка деформирована. Спектр EELS (рис. 2в) свидетельствует о том, что концентрации бора и углерода составляют 2.09 и 97.91 ат. % соответственно. Судя по всему, атомы бора внедрились в решетку алмаза несимметрично, что привело к ее искажению.

На рис. 3 показаны необычные дефекты в бор-содержащем алмазе, напоминающие “щель”. На рис. 3а эти дефекты выделены контрастом. На рис. 3б показано увеличенное изображение дефекта. Среди плоскостей (111) есть несколько таких, межплоскостное расстояние для которых существенно превышает 0.206 нм. На вставке показано быстрое фурье-преобразование. Стрелками обозначена одна такая плоскость. Кроме того, показаны два рефлекса: яркий от d_{111} решетки алмаза и слабый, соответствующий нескольким дефектным плоскостям. Это расстояние составляет ~ 0.250 нм. Причинами появления такого дефекта могут быть разрыв нескольких sp^3 -связей в решет-

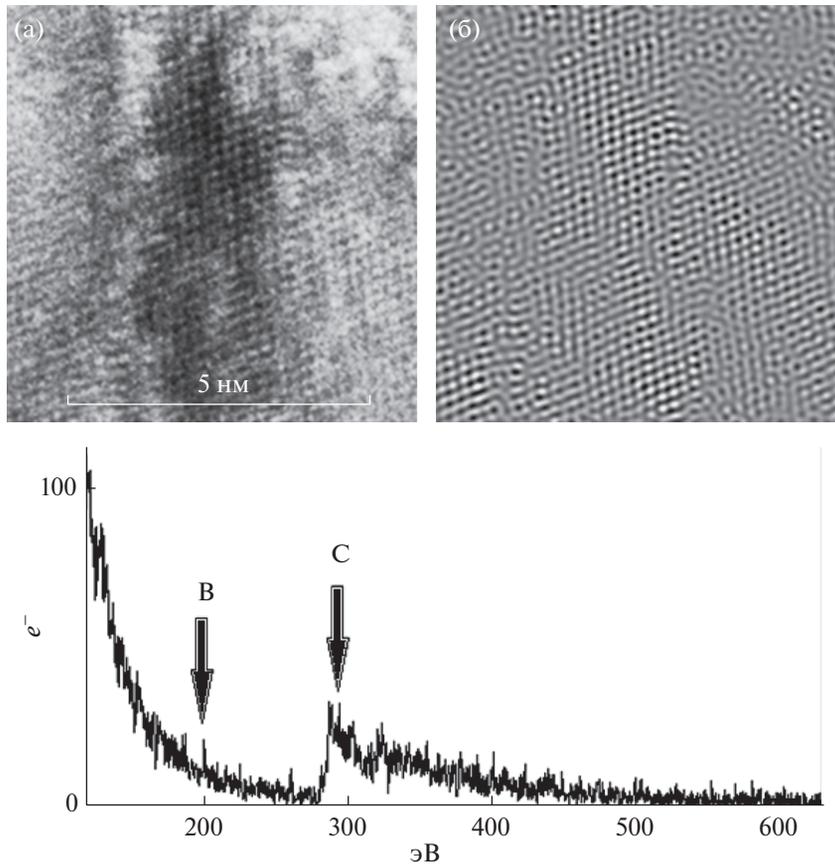


Рис. 2. Фрагмент монокристалла алмаза, содержащего бор: а – борсодержащие слои отличаются более темным контрастом; б – фильтрованное фурье-изображение от рис. а; в – спектр EELS рис. а; Концентрация элементов: 2.09 ат. % бора, 97.91 ат. % углерода.

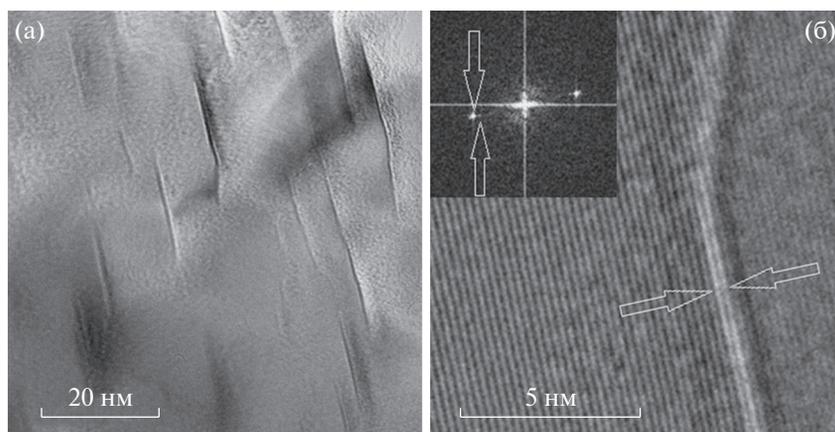


Рис. 3. “Щелевые” дефекты в бором допированном алмазе: а – параллельные дефекты; б – увеличенное изображение дефекта. Стрелками обозначены две плоскости (111), расстояние между которыми ~ 0.250 нм. На вставке показано быстрое фурье-преобразование. Стрелками обозначены два рефлекса: яркий от d_{111} решетки алмаза и слабый, соответствующий нескольким дефектным плоскостям.

ке алмаза и вызванное этим увеличение расстояния между плоскостями (111), что связано с ослаблением кристаллической решетки алмаза в связи с присутствием в ней атомов бора. Обычно

при превращении алмаза в графит плоскости (111) алмаза превращаются в плоскости (002) графита. В данном случае произошел неполный переход алмаза в графит.

ОБСУЖДЕНИЕ

Обычно рассматривают два способа вхождения атомов бора в решетку алмаза. Встраивание атомов бора в решетку взамен атомов углерода и размещение единичных атомов бора и их агрегатов в междоузлиях. Предполагается, что первый способ работает при малых концентрациях, а второй – при больших концентрациях бора в алмазе. В нанокристаллических алмазных пленках, содержащих до 2.8 ат. % бора, большая часть атомов бора находится в узлах решетки [10]. В [6] было показано, что концентрации атомов бора в борсодержащем алмазном порошке составляют $\sim 5\text{--}7 \times 10^{21}$ ат./см³. Согласно [11] атомы бора встраиваются в решетку алмаза в количестве от 0.2 до 0.5 ат. %, тогда как некоторая часть атомов бора локализуется на межзеренных границах. В [12] установлены огромные различия в концентрации бора между соседними зернами, что приводит к образованию асимметричных тройных соединений.

Образование “щелевых” дефектов, показанных на рис. 3, и фрагмента с деформированной структурой, приведенного на рис. 2, согласуется с данными [13], где на примере алмазных пленок было показано, что встраивание атомов бора в кристаллическую решетку алмаза может привести к ее деформированию. В [6] обнаружено аномальное термическое расширение БДА, что было объяснено “смягчением кристаллической решетки” в области расположения атомов бора. Было показано, что качество кристалла ухудшается при концентрации бора, превышающей 3.2×10^{19} ат./см³. Как замещение атомов углерода атомами бора, так и внедрение атомов бора в междоузлия ведет к смягчению решетки, но во втором случае неустойчивость решетки больше [14]. При высоких концентрациях бора механизм его встраивания в решетку алмаза пока не может считаться однозначно понятным. Атомы бора могут оказаться в областях алмаза, насыщенных включениями и дефектами, например, в двойниковых границах [11, 15, 16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В выращенных алмазах, допированных бором, методами электронной микроскопии обнаружены следующие особенности структуры. При замещении атомами бора атомов углерода возможны как регулярное расположение атомов бора в решетке алмаза, что приводит к увеличению межплоскостных расстояний d_{111} до 0.207–0.208 нм, так и нерегулярное расположение атомов бора в решетке, что приводит к ее искажению. Внедрение бора в решетку приводит также к формированию “щелевых дефектов” в алмазе, состоящих из нескольких слоев с межплоскостным расстоянием, увеличенным с 0.206 до ~ 0.25 нм.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ “Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвердых материалов”

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Thonke K.* // *Semicond. Sci. Technol.* 2003. V. 18. № 3. P. S20.
<https://doi.org/10.1088/0268-1242/18/3/303>
2. *Chrenko R.M.* // *Phys. Rev. B.* 1973. V. 7. № 10. P. 4560.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.7.4560>
3. *Blank V.D., Buga S.G., Terentiev S.A. et al.* // *Phys. Status Solidi. B.* 2007. V. 244. № 1. P. 413.
<https://doi.org/10.1002/pssb.200672526>
4. *Blank V.D., Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A. et al.* // *Mater. Res. Express.* 2014. V. 1. P. 035905.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/1/3/035905>
5. *Blank V.D., Kuznetsov M.S., Nosukhin S.A. et al.* // *Diam. Relat. Mater.* 2007. V. 16. P. 800.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2006.12.010>
6. *Brazhkin V.V., Ekimov E.A., Lyapin A.G. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 74. P. 140502.
<https://doi.org/10.1103/physRevB.74.140502>
7. *Воронов О.А., Рахманина А.В.* // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 5. С. 623.
8. *Polyakov S.N., Denisov V.N., Mavrin B.N. et al.* // *Nanoscale Res. Lett.* 2016. V. 11. P. 1.
<https://doi.org/10.1186/s11671-015-1215-6>
9. *Polyakov S.N., Denisov V.N., Denisov V.V. et al.* // *Nanoscale Res. Lett.* 2021. V. 16. P. 1.
<https://doi.org/10.1186/s11671-021-03484-4>
10. *Turner S., Lu Y.-G., Janssens S.D., Da Pieve F.* // *Nanoscale.* 2012. V. 4. P. 5960.
<https://doi.org/10.1039/C2NR31530K>
11. *Dubrovinskaia N., Wirth E., Wosnitsa J. et al.* // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2008. V. 105. P. 11619.
www.pnas.org/cgi/https://doi.org/10.1073/pnas.0801520105
12. *Mora A.E., Steeds J.W., Butler J.E.* // *Diam. Relat. Mater.* 2002. V. 11. P. 697.
[https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(02\)00324-2](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(02)00324-2)
13. *Brunet F., Germe P., Pernet M.* // *Thin Solid Films.* 1998. V. 322. P. 143.
<https://doi.org/10.1063/1.366671>
14. *Zarechnaya E.Yu., Isaev E.I., Simak S.I. et al.* // *J. Exp. Theor. Phys.* 2008. V. 106. № 4. P. 781.
<https://doi.org/10.1134/S1063776108040171>
15. *Goss J.P., Briddon P.R.* // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. P. 085204.
<https://doi.org/10.1103/Phys.Rev.B.73.085204>
16. *Lu Ying-Gang, Turner S., Verbeeck J. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. P. 041907.
<https://doi.org/10.1039/c2nr31530k>