Письма в ЖЭТФ, том 111, вып. 9, с. 597 – 601 © 2020 г. 10 мая

Вклад структурных дефектов в интенсивность квазизапрещенных рентгеновских отражений алмаза: сравнение данных рентгеновской топографии и инфракрасной спектроскопии

А. А. Ширяев[+*1)], *Д. А. Золотов*[×], *Е. М. Супрун*[○], *И. Г. Дьячкова*[×], *С. А. Ивахненко*[○], *В. Е. Асадчиков*[×]

[+]*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Россия*

[*]*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН, 119017 Москва, Россия*

[×]*Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" РАН, 119333 Москва, Россия*

[○]*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 04074 Киев, Украина*

Поступила в редакцию 9 апреля 2020 г.
После переработки 10 апреля 2020 г.
Принята к публикации 10 апреля 2020 г.

Представлено дальнейшее развитие подхода к исследованию дефектов в совершенных кристаллах с алмазной решеткой на основе рентгеновской топографии в квазизапрещенном отражении 222. Для синтетических алмазов различных типов проведено сравнение пространственного распределения интенсивности рентгеновских отражений 111 и 222 с распределением точечных дефектов. Установлена перспективность использования рентгеновской топографии с использованием квазизапрещенного отражения 222 для исследования слабых напряжений в совершенных кристаллах.

DOI: 10.31857/S1234567820090049

Введение. Как известно, в структуре алмаза (пространственная группа Fd3m), отражения от плоскостей 222 являются запрещенными из-за симметрии. Однако ангармоничность атомных колебаний и ковалентный характер межатомных связей ведут к отклонениям формы электронного облака от сферичности, что и объясняет появление в экспериментах запрещенных отражений (например, 222, 442, 622 для алмаза или кремния), иногда называемых "квазизапрещенными". Изучение таких отражений является одним из немногих прямых методов исследования распределения валентных электронов в твердых телах [1–4]. Значительный интерес также представляет возможность изучения влияния точечных и протяженных дефектов в кристаллах на распределение электронной плотности [5–9].

Рентгеновская топография является одним из основных неразрушающих методов исследования реальной структуры кристаллов. На примере алмаза было показано [10, 11], что рентгеновская топография в квазизапрещенных отражениях может дать информацию о пространственном распределении не только протяженных, но и некоторых видов точечных дефектов, а также может быть использована для уточнения моделей строения дефектов. С целью развития данного подхода в настоящей работе изучены высококачественные синтетические алмазы с различными концентрациями примесных дефектов. Полученные с помощью инфракрасной (ИК) спектроскопии карты пространственного распределения N- и B-содержащих точечных дефектов сопоставлены с рентгенотопографическими изображениями в разрешенном 111 и квазизапрещенном 222 отражениях.

Образцы и методы. В работе изучены кристаллы алмаза трех типов: 1) кристаллы, в которых концентрация азота меньше 10^{18} см$^{-3}$ (тип IIa, "безазотные"); 2) бор-содержащий (тип IIb); 3) с азотом в неагрегированной форме, т.е. в виде одиночных замещающих атомов азота (C-дефекты, тип Ib). ИК-спектры кристаллов приведены на рис. 1. Концентрация примеси азота в кристалле Ib до 220 at. ppm (ppm – *parts per million*, использованы калибровки из [12]); концентрация нескомпенсированного бора в кристалле типа IIb – 1–1.5 at. ppm (по калибровкам из [13]). Образцы выращены в области термодинамической стабильности алмаза при давлениях 5.7–6.1 ГПа и температуре 1420–1500 °C. Использованы ростовые системы на основе сплавов растворителей Fi-Ni (алмазы типа Ib); Fe-Al и Fe-Co с добавлением геттеров азота (Zr, Ti) для типов IIa и IIb. Скорость роста составляла до 1–2 мг/ч. Выращивание монокристаллов алмаза проводили методом темпе-

1)e-mail: shiryaev@phyche.ac.ru; a_shiryaev@mail.ru

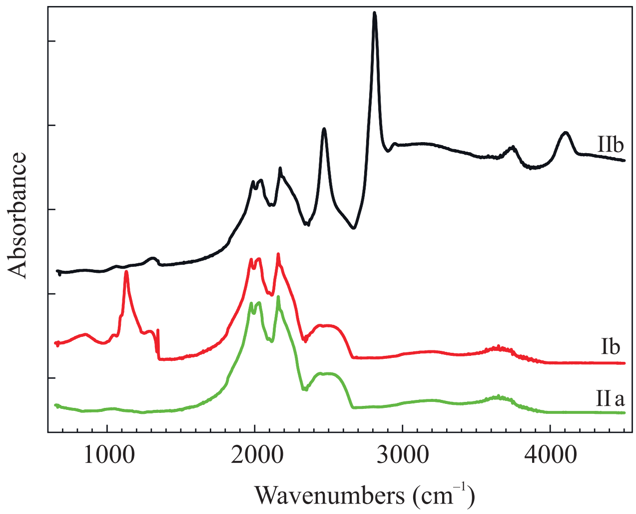

Рис. 1. (Цветной онлайн) Характерные спектры ИК-поглощения изученных алмазов. Кривые смещены по вертикали для ясности

ратурного градиента с использованием аппаратуры высокого давления типа "Тороид". Для кристаллов характерен кубооктаэдрический габитус, размер 4–6 мм; вес 0.1–0.25 карат. Плотность включений, дислокаций и других протяженных дефектов низка, однако в некоторых образцах присутствуют "конусовидные" дефекты [14], детально изученные в работе [15] и представляющие собой пучки дислокаций, декорированные включениями.

Рентгеновские топограммы в максимуме кривой качания были получены на лабораторном рентгеновском дифрактометре ДИТОМ-М [16]. В качестве источника использовалась рентгеновская трубка с характеристической линией Mo $K_{\alpha 1}$ (энергия 17.478 кэВ), выделяемой монохроматором из асимметрично срезанного кристалла кремния (111). Расстояние "монохроматор–образец" составляет 1000 мм. Применение асимметрично срезанного кристалла с коэффициентом асимметрии $\beta \sim 10$ обеспечивало необходимую ширину пучка для облучения всего исследуемого кристалла алмаза. Измерения дифракционного контраста производились в геометрии Лауэ. Пространственное разрешение топограмм определяется размером чувствительного элемента детектора (ПЗС-камера) и составляет 9 мкм. В эксперименте расстояние "образец–детектор" выбиралось как можно меньше и составило порядка 30 мм, для уменьшения рассеяния рентгеновского излучения на дефектах с целью усиления контрастности изображения. Время экспозиции для отражений 111 составляло 2000 с, для отражения 222 было увеличено до 6000 с, так как в этом случае интенсивность существенно ниже. Однако изображения на топограммах в квазизапрещенном отражении 222 имеют невысокую контрастность и зернистость.

Карты пространственного распределения ИК-активных дефектов получены на Фурье-спектрометре SpectrumOne (Perkin Elmer), оснащенным ИК-микроскопом AutoImage. Спектры регистрировались с апертурой размером 50–200 мкм, в каждой точке записано не менее 50 сканов. Для построения карт распределения дефектов после вычитания фоновой линии проводилась нормировка поглощения на интенсивность поглощения алмазной решеткой (волновое число 1980 см$^{-1}$). Интенсивность поглощения одиночным замещающим атомом азота (C-дефект) оценивалась по основной полосе с максимумом 1135 см$^{-1}$ [12]. В случае бор-содержащего алмаза (тип IIb) преимущественно изучалось распределение полосы с максимумом 2800 см$^{-1}$, соответствующей электронным переходам на возбужденный уровень акцепторного бора.

Результаты и обсуждение. На рисунках 2–4 представлены рентгеновские топограммы образцов и карты распределения основных примесных дефектов, полученные с помощью ИК-спектроскопии. Для алмазов типов IIa и IIb (рис. 2, 3) наблюдается качественное соответствие топограмм для двух разных рефлексов с векторами дифракции **h** [111] и [222]. На топограммах с использованием отражения 111 хорошо видны пучки дислокаций, ошибки упаковки и зоны пластической деформации. Те же самые дефекты проявляются и на топограммах отражения 222 (рис. 2b, d, рис. 3b), однако отдельные дислокации в пучках практически не разделяются. Потеря контрастности объясняется не только низким отношением сигнал/шум, но и большой длиной экстинкции данного отражения и, следовательно, очень высокой чувствительностью к небольшим напряжениям [10].

В алмазе типа IIa концентрация примесных и собственных точечных дефектов слишком мала и их вклад в интенсивность рентгеновских отражений ничтожен. Более интересным является кристалл типа IIb. Примесь бора в изученном образце распределена очень неоднородно (рис. 3c), что отражает зависимость концентрации бора от ростового сектора алмаза. Интенсивность отражения 222 положительно коррелирует с интенсивностью полосы 2800 см$^{-1}$ в ИК спектрах (рис. 3b, c). Однако максимальная концентрация нескомпенсированного бора в изученном образце не превышает 1.5 at. ppm. Хотя фактически оценивается разность концентраций бора и азота, отсутствие заметного поглощения азотными дефектами позволяет утверждать, что общая концентра-

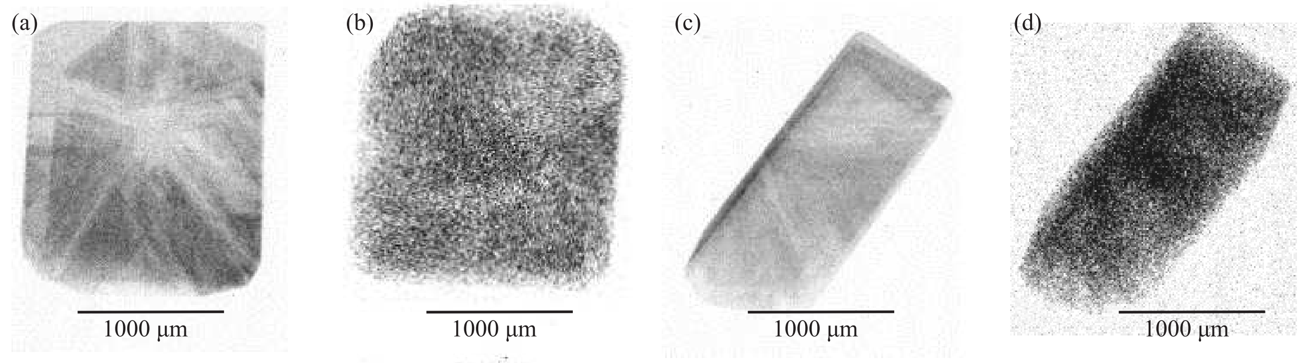

Рис. 2. Сравнение рентгеновских топограмм образца алмаза типа IIa при разных углах поворота кристалла: (a), (c) – отражение (111); (b), (d) – отражение (222). Вектор дифракции направлен вверх

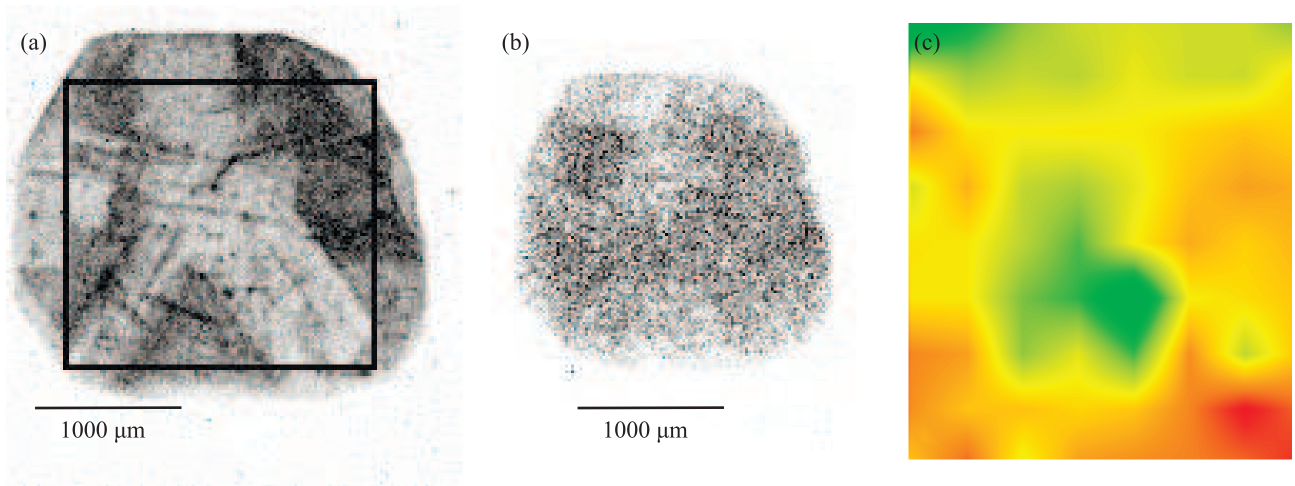

Рис. 3. (Цветной онлайн) Сравнение рентгеновских топограмм образца алмаза типа IIb: (a) – отражение (111); (b) – отражение (222). Вектор дифракции направлен вверх. На рис. (a) квадратом показана область ИК-карты (c). (c) – Карта распределения интенсивности ИК полосы 2800 см$^{-1}$. ИК поглощение пропорционально интенсивности желтого цвета

ция примесных дефектов в изученном образце также не превышает единиц ppm. С учетом близости атомных радиусов бора и углерода такие концентрации примеси не могут существенно влиять на интенсивность рентгеновских отражений. Таким образом, особенности топограммы в отражении 222 для данного образца объясняются различиями совершенства кристаллической решетки в различных ростовых секторах алмаза, а не распределением примесных дефектов.

Неожиданным результатом является равномерность распределения интенсивности отражения 222 для алмаза с C-дефектами (тип Ib) (рис. 4). Именно эти дефекты заметно влияют на параметр решетки алмаза и вносят существенные возмущения в распределение электронной плотности [17], что позволило выявить корреляции между их пространственным распределением и топограммами в отражении 222 в работе [11]. Хотя в изученном кристалле выявлена как яркая секториальная неоднородность распределения C-дефектов (рис. 4f), так и присутствие дислокаций (рис. 4a, c, e), на топограммах в отражении 222 наблюдается лишь довольно равномерное почернение. По всей видимости, это несоответствие является следствием небольших по абсолютной величине напряжений, возникающих в объеме всего кристалла из-за разницы параметра решетки кубических и октаэдрических секторов алмаза. Хотя эти напряжения не проявляются на топографии в отражении 111, высокая чувствительность (квази)запрещенных отражений именно к слабым напряжениям объясняет их проявление в виде равномерного почернения на топограмме 222. В работе [11] изучались тонкие алмазные пластины, вырезанные в направлении (110).

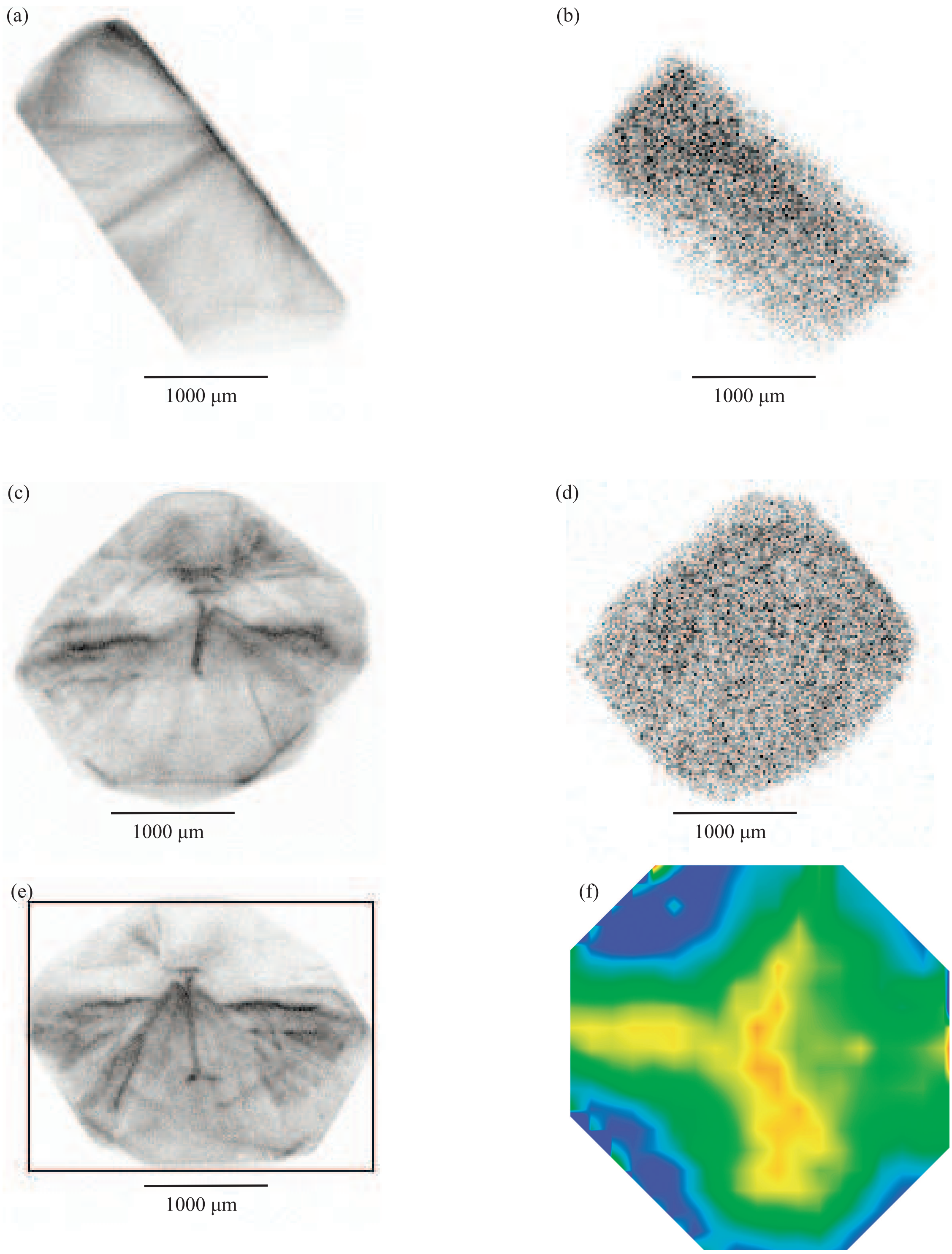

Рис. 4. (Цветной онлайн) Сравнение рентгеновских топограмм образца алмаза типа Ib при разных углах поворота кристалла: (a), (c), (e) – отражение 111; (b), (d) – отражение 222. Вектор дифракции направлен вверх. Квадрат на рис. (e) соотвествует области ИК карты (f). (f) – Карта распределения интенсивности ИК-полосы 1135 см$^{-1}$. ИК поглощение пропорционально интенсивности желтого цвета

В этом случае вклад межсекториальных напряжений уменьшается, что и позволило выделить вклад точечных дефектов. Следует отметить, что вывод работы [18] об отсутствии влияния дефектов на интенсивность запрещенных отражений в кремнии может быть объяснен именно особенностями подготовки образцов.

Выводы. Проведенное изучение алмазов различных типов (IIa, IIb, Ib) показало высокую чувствительность метода рентгеновской топографии при использовании квазизапрещенного отражения 222 к слабым напряжениям, создаваемым различными дефектами в совершенных кристаллах. Для некоторых образцов выявлена неоднородность распределения интенсивности квазизапрещенных отражений по сечению кристаллов, вызванная протяженными и, в ряде случаев, точечными дефектами. Установлено, что большая длина экстинкции запрещенных отражений накладывает существенные ограничения на выбор образцов для исследования, так как даже небольшие напряжения могут существенно снижать информативность метода. Для многих образцов выявлена неоднородность распределения интенсивности квазизапрещенных отражений по сечению кристаллов, вызванная протяженными и, в ряде случаев, точечными дефектами. Таким образом, применение таких отражений для анализа распределения электронной плотности, структурных факторов и других прецизионных исследований требует тщательного подбора образцов для минимизации вклада дефектов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН в части проведения рентгеновских экспериментов и интерпретации полученных данных.

1. B. Dawson, Proc. R. Soc. Lond. Ser. A **298**, 264 (1967).
2. Ю. А. Розенберг, Л. И. Клешинский, Н. В. Шохирев, В. И. Сизых, Ю. М. Ротнер, ФТТ **29**, 1241 (1987) [Yu. A. Rosenberg, L. I. Kleshinskii, N. V. Shokhirev, A. I. Kolosovskii, V. I. Sizykh, and Yu. M. Rotner, Sov. Phys. Solid State **29**, 710 (1987)].
3. M. A. Spackman, Acta Crystallogr. A **47**, 420 (1991).
4. I. R. Entin and I. A. Smirnova, Acta Crystallogr. A **45**, 577 (1989).
5. T. Takama, K. Tsuchiya, K. Kobayashi, and S. Sato, Acta Crystallogr. A **46**, 514 (1990).
6. I. Fujimoto, S. Nishine, T. Yamada, M. Konagai, and K. Takahashi, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L296 (1992).
7. Е. Н. Овчинникова, В. Е. Дмитриенко, К. А. Козловская, А. Рогалев, Письма в ЖЭТФ **110**(8), 563 (2019).
8. A. Bauer, P. Reischauer, J. Krausslich, N. Schell, W. Matz, and K. Goetz, Acta Crystallogr. A **57**, 60 (2001).
9. M.-I. Richard, T. H. Metzger, V. Holy, and K. Nordlund, Phys. Rev. Lett. **99**, 225504 (2007).
10. А. А. Ширяев, Э. Х. Мухамеджанов, А. Э. Волошин, А. Н. Морковин, М. М. Борисов, С. В. Титков, Письма в ЖЭТФ **88**(10), 767 (2008) [A. A. Shiryaev, E. Kh. Mukhamedzhanov, A. E. Voloshin, A. N. Morkovin, M. V. Borisov, and S. V. Titkov, JETP Lett. **88**, 670 (2008)].
11. A. A. Shiryaev, F. Masiello, J. Hartwig, I. N. Kupriyanov, T. A. Lafford, S. V. Titkov, and Y. N. Palyanov, J. Appl. Crystallogr. **44**, 65 (2011).
12. I. Kiflawi, A. E. Mayer, P. M. Spear, J. A. Van Wyk, and G. S. Woods, Philos. Mag. B **69**(6), 1141 (1994).
13. D. Howell, A. T. Collins, L. C. Loudin, P. L. Diggle, U. F.S. D'Haenens-Johansson, K. V. Smit, A. N. Katrusha, J. E. Butler, and F. Nestola, Diam. Relat. Mater. **96**, 207 (2019).
14. Е. М. Супрун, В. А. Каленчук, С. А. Ивахненко, А. М. Куцай, В. В. Лысаковский, О. А. Заневский, В. Дуфу, В. Шенлинь, Сверхтвердые материалы **38**(6), 3 (2016) [E. M. Suprun, V. A. Kalenchuk, S. A. Ivakhnenko, A. M. Kutsai, V. V. Lysakovskii, O. A. Zanevskii, V. Dufu, and V. Shenlin', J. Superhard Mater. **38**, 377 (2016)].
15. A. A. Shiryaev, D. A. Zolotov, E. M. Suprun, S. A. Ivakhnenko, A. A. Averin, A. V. Buzmakov, V. V. Lysakovsky, I. G. Dyachkova, and V. E. Asadchikov, Cryst. Eng. Comm. **20**, 7700 (2018).
16. Д. А. Золотов, А. В. Бузмаков, Д. А. Елфимов, В. Е. Асадчиков, Ф. Н. Чуховский, Кристаллография **62**(1), 12 (2017) [D. A. Zolotov, A. V. Buzmakov, D. A. Elfimov, V. E. Asadchikov, and F. N. Chukhovskii, Crystallogr. Rep. **62**(1), 20 (2017)].
17. P. R. Briddon and R. Jones, Physica B **185**, 179 (1993).
18. R. Corella and A. Merlini, Phys. Status Solidi **18**, 157 (1966).