

## Рентгеновская топография кристаллов алмаза в квазизапрещенных отражениях

А. А. Ширяев<sup>1)</sup>, Э. Х. Мухамеджанов\*, А. Э. Волошин, А. Н. Морковин\*, М. М. Борисов\*, С. В. Титков<sup>+</sup>

Институт кристаллографии РАН, 119333 Москва, Россия

\*Российский научный центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

<sup>+</sup>Институт геологии рудных месторождений РАН, 119017 Москва, Россия

Поступила в редакцию 2 сентября 2008 г.

После переработки 29 сентября 2008 г.

Получены рентгеновские топограммы кристаллов алмаза различной степени совершенства с использованием квазизапрещенного отражения 222. Показано, что применение таких отражений для рентгеновской топографии позволяет изучать распределение дефектов, влияющих на распределение электронной плотности, по сечению кристаллов.

PACS: 61.72.Ff, 61.72.Dd, 61.72.Ss

В структуре алмаза (пространственная группа  $Fd\bar{3}m$ ) рентгеновские отражения от плоскостей типа 222 являются “запрещенными” из-за симметричных ограничений. Однако ковалентный характер связей в алмазе, Si и некоторых других веществах приводит к отклонению формы электронного облака от сферичности. Наряду с ангармонизмом колебаний, эти отклонения приводят к проявлению в экспериментальных дифрактограммах некоторых из “запрещенных” рефлексов (222, 442, 622), иногда называемых “квазизапрещенными” (см., например, [1]). Изучение квазизапрещенных отражений является одним из немногих методов, позволяющих получить карты распределения плотности валентных электронов в твердых телах [2–6]. Однако в совершенных кристаллах интенсивность этих отражений очень мала, что существенно затрудняет их экспериментальное изучение. Высокая интенсивность излучения современных синхротронных источников привела к всплеску интереса к изучению квазизапрещенных отражений с целью изучения тонких особенностей межатомных взаимодействий [7] и структуры дефектов решетки кристалла [8]. Возможность получения уникальной структурной информации следует из того, что некоторые дефекты решетки (примесные атомы, дислокации и т. д.) могут вносить значительные изменения в распределение электронной плотности, влияя таким образом на интенсивность квазизапрещенных рефлексов.

Целью настоящей работы является изучение возможности получения рентгеновских топограмм де-

фектных кристаллов алмаза с использованием квазизапрещенного отражения 222. Полученная информация в дальнейшем будет использована для уточнения моделей структурных дефектов в кристаллах с решеткой типа алмаза (алмаз, кремний, германий) посредством сравнения распределений интенсивности квазизапрещенного отражения 222 по сечению кристаллов и спектроскопических данных о точечных и протяженных дефектах.

Изученные кристаллы природного алмаза представляли собой слегка уплощенные октаэдры размером 3–4 мм; дополнительной механической или химической обработки поверхности не проводилось. По данным инфракрасной спектроскопии поглощения, кристаллы относятся к довольно распространенному типу IAB, то есть содержат азот в виде пар (A-дефект) и виде комплексов 4N+V (B-дефект). Концентрация азота в кристалле № 1 составляет  $\sim 300$  ат. ppm (преимущественно A-дефекты), а в кристалле № 2 около 500 ат. ppm (A-и B-дефекты). Помимо азотных дефектов, в кристаллах присутствуют плейтлеты: выделения межзельных атомов углерода, залегающие в плоскостях (100). Кристаллы обладают неоднородно распределенной слабой коричневой окраской, свидетельствующей об умеренной степени пластической деформации. Также изучена пластина с ориентацией [100], полученная лазерной резкой из совершенного кристалла синтетического алмаза. Кристалл относится к типу Ib и обладает ярко выраженной секториальной структурой; средняя концентрация азота 200 ат. ppm.

Рентгеновские топограммы кристаллов получены на станции “Прецизионная рентгеновская оптика”

<sup>1)</sup>e-mail: shiryaev@ns.crys.ras.ru

(ПРО) на канале 6.6 курчатовского источника синхротронного излучения. Использовано монохроматическое излучение (двукратный Si-монохроматор с отражениями 111) с длиной волны 1.3 и 1.4 Å и  $\pi$ -поляризацией. Для регистрации топограмм использована пленка Кодак; расстояние образец-пленка 10 см; расстояние образец-источник 16 м; щели – 1×3 мм. Для природных кристаллов съемка осуществлялась в геометрии на отражение (по Брэггу), для синтетического алмаза в геометрии на прохождение (по Лауэ). Для каждого кристалла получены топограммы в отражениях 111 и 222. Экспозиция составляла 5–10 с для рефлекса 111 и 30 с – 10 мин для 222. Эффект Реннингера исключался вращением образца по азимутальному углу. Заметим, что использование синхротронного излучения не является абсолютно необходимым условием: нами получены топограммы алмазов в отражении 222 на лабораторном дифрактометре. Однако время экспозиции в последнем случае возрастает до десятков часов.

Профили отражений 111 и 222 природных алмазов, а также рентгеновские топограммы соответствующих отражений приведены на рис.1–3. Полуширина запрещенного отражения сильно зависит от степени совершенства кристалла, вида и концентрации точечных дефектов, а также от азимутального угла. Отметим, что сравнение полуширин различных рефлексов является полуколичественным в силу неэквивалентности облучаемых объемов. Для относительно совершенного синтетического кристалла  $\text{FWHM}(111) = 22''$ ,  $\text{FWHM}(222) = 39''$  (рис.1а). Изученные природные кристаллы значительно менее совершенны и текстурированы, что отражается в значительно большей полуширине отражений, достигающей  $800''$  для блочного кристалла № 2 (рис.1с). В идеальном кристалле полуширины (квази)запрещенных отражений существенно меньше полуширины разрешенных. Во всех изученных нами кристаллах наблюдается обратная зависимость, что объясняется существенно различным вкладом дефектов в интенсивность отражений. Принципиальным отличием рентгеновских топограмм в квазизапрещенных рефлексах от топограмм, полученных с использованием обычных отражений, является то, что на них преимущественно проявляются дефекты, вносящие искажения в сферичность распределения электронной плотности. Это дает возможность изучения пространственного распределения таких дефектов по сечению кристаллов. Вероятно, именно это обстоятельство дает возможность получить топограммы за сравнительно короткие экспозиции, несмотря на сравнительно низкую интегральную интенсивность: фактически

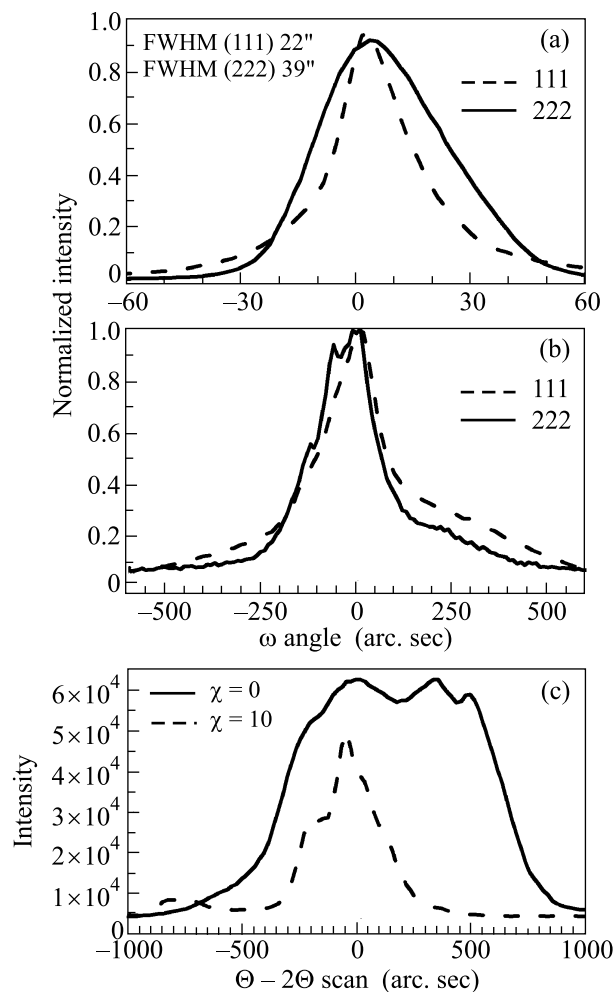


Рис.1. Профили рентгеновских отражений 111 и 222 для синтетического (а) и природных (б), (с) кристаллов алмаза. На рис.с приведены профили отражения 222 для различных азимутальных углов

вся интенсивность квазизапрещенного отражения дает вклад в формирование топографического изображения конкретного вида дефектов. Некоторые аналогии можно провести с рентгеновской топографией на основе контраста из-за разности структурного фактора и с методом weak-beam в электронной микроскопии.

На топограммах рефлексов 222 изученных природных кристаллов проявляются как протяженные дефекты, так и области сравнительно однородного контраста (рис.2,3). Сравнительно большая толщина изученных кристаллов не дает возможности однозначной интерпретации изображений, однако логично предположить, что контраст связан с присутствием дефектов типа плейтелетс. Неоднородность распределения интенсивности рефлекса 222 по сечению изученных кристаллов является прямым указанием

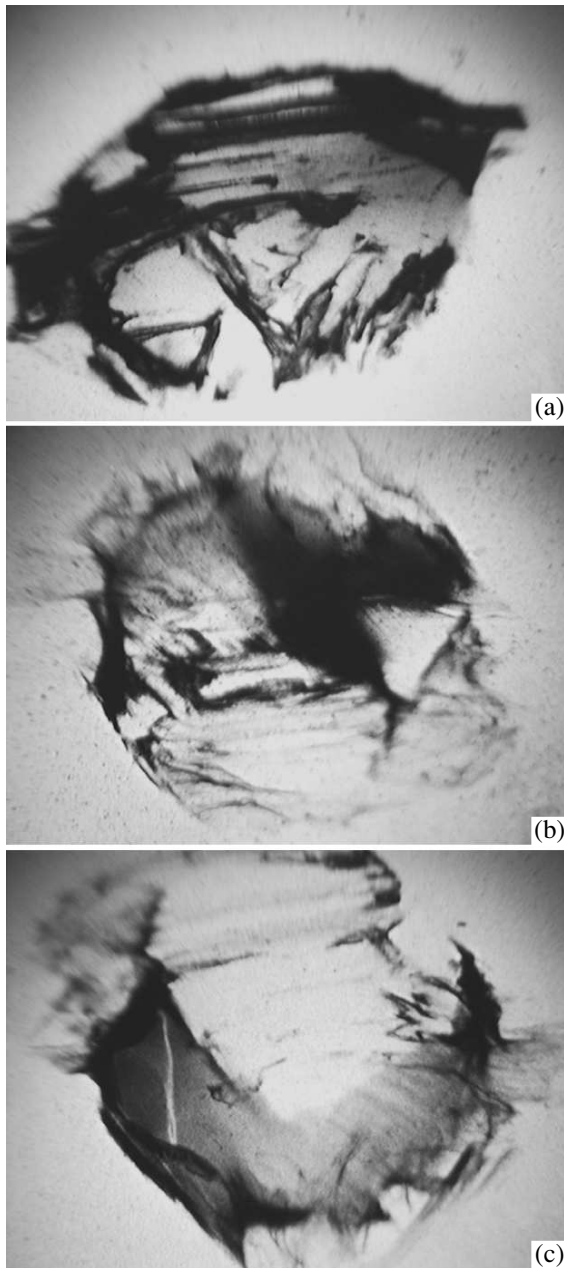


Рис. 2. Рентгеновские топограммы природного кристалла №1. (а) – отражение 111; (б) – отражение 222 в максимуме (экспозиция 10 мин), (с) – отражение 222 на половине максимума

на наличие тесной связи с точечными и протяженными дефектами в решетке алмаза. Например, образец № 2 обладает ярко выраженной текстурой, что проявляется на топограммах с использованием отражения 222 (рис.3).

Значительная разница между причиной образования контраста топограмм запрещенных и обычных отражений ярко проявляется для изученного синтетического алмаза, содержащего азот исключительно

в виде одиночных замещающих атомов (С-дефектов). Для этого кристалла относительная интенсивность рефлекса 222 была наибольшей. Согласно моделям С-дефекта (см., например, [9]), одна из связей С-N удлинена на 28% (0.2 Å). Очевидно, что дефекты такого типа вносят значительные искажения в сферичность распределения электронной плотности, что, в свою очередь, приводит к возрастанию интенсивности квазизапрещенного отражения типа 222. На топограммах рефлексов 111 и 331 проявляются лишь отдельные дислокации и дефекты упаковки. Хотя топограмма в отражении 222 из-за геометрии съемки не слишком информативна (образец рассматривается в торец), но видно, что интенсивность отражения распределена сравнительно однородно. Одним из следствий данного факта является необходимость коррекции результатов изучения распределения электронной плотности в алмазах на основании измерений интенсивностей запрещенных отражений и, по всей видимости, объясняет различия между результатами, полученными разными исследователями на кристаллах разного происхождения и отличающейся дефектностью [2–6].

Принципиально, использование запрещенных отражений должно приводить к повышению чувствительности метода к деформациям кристаллической решетки. Критерием формирования кинематического изображения дефекта является следующее соотношение между величиной градиента деформации и параметрами отражения:

$$\beta = \text{const} \times \frac{\partial^2(\mathbf{g}\mathbf{u})}{\partial s_0 \partial s_h} > \frac{1}{\Lambda_0^2},$$

где  $\mathbf{g}$  – вектор дифракции,  $\mathbf{u}$  – вектор поля смещений,  $s_0$  и  $s_h$  – единичные векторы вдоль направлений проходящей и дифрагированной волн,  $\Lambda_0$  – экстинкционная длина. Поскольку экстинкционная длина обратно зависит от структурной амплитуды рефлекса (см. таблицу), при использовании запрещенных отраже-

**Параметры некоторых часто используемых в топографии алмаза отражений ( $\lambda = 0.7 \text{ \AA}$ ,  $\pi$ -поляризация, геометрия по Брэггу)**

Отражение	Структурная амплитуда, e/atom [4]	Полуширина, угл.сек.	Экстинкционная длина, мкм
111	3.247	1.966	2.372
331	1.483	0.415	19.363
311	1.648	0.621	9.939
222	0.144	$< 10^{-4}$	$> 10^4$

ний следует ожидать заметного повышения чувствительности к слабым деформациям. Однако эта осо-

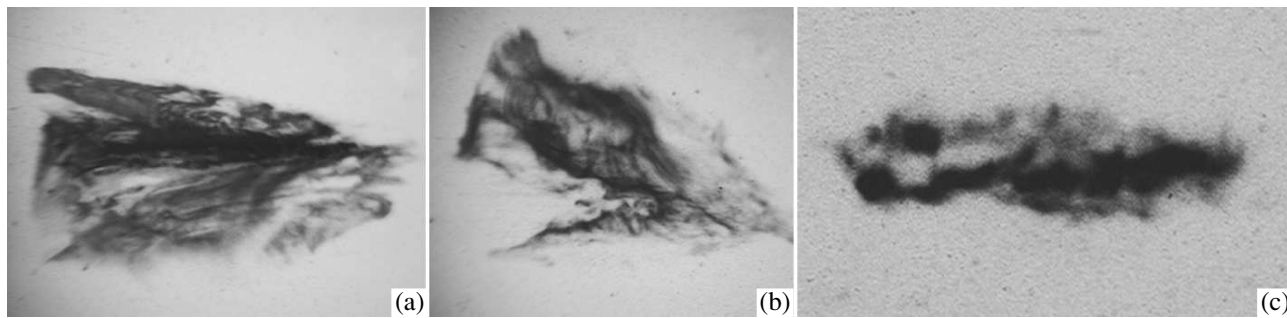


Рис.3. Рентгеновские топограммы природного кристалла №2. (а) – отражение 111; топограммы (b) и (c) отличаются поворотом по азимутальному углу на  $10^\circ$

бенность съемок в запрещенных отражениях будет наилучшим образом проявляться в почти совершенных кристаллах, содержащих небольшое количество дефектов, создающих слабые поля деформаций (например, микродефекты, слабую зонарную и секториальную неоднородность), и не будет явно выражена при съемке кристаллов, содержащих большое количество дислокаций и крупных включений. Отметим также, что большая экстинкционная длина делает затруднительным получение прямых изображений дислокаций в кристаллах разумной толщины с использованием запрещенных отражений.

Наиболее существенным результатом данной работы является демонстрация принципиальной возможности получения информативных рентгеновских топограмм кристаллов в квазипрещенных отражениях за короткие промежутки времени. Помимо возможности изучения пространственного распределения определенного вида дефектов по сечению кристаллов, это открывает возможность уточнения структурных моделей точечных и протяженных дефектов путем сопоставления рассчитанной и экспериментальной интенсивностей квазипрещенных отражений. Логичным расширением данной тематики будет изучение топограмм кристаллов с различными видами дефектов с использованием запрещенных отражений вблизи краев поглощения слагающих элементов [10].

Работа частично поддержана грантом Президента РФ # МК-147.2007.5 (ААШ). Авторы признательны Я.В. Зубавичусу и В.Е. Дмитриенко за полезные обсуждения.

1. M. Renninger, *Acta Cryst.* **8**, 606 (1955).
2. Ю. А. Розенберг, Н. В. Шохирев, *Кристаллография* **34**, 1566 (1989) [English translation: Yu. A. Rosenberg and N. V. Shokhirev, *Sov. Phys. Crystallography* **34**, 936 (1989)].
3. Ю. А. Розенберг, Л. И. Клещинский, Н. В. Шохирев и др., *Физика твердого тела* **29**, 1241 (1987) [Yu. A. Rosenberg, L. I. Kleshinskii, N. V. Shokhirev et al., *Sov. Phys. Solid State*, **29**, 710 (1987)].
4. M. A. Spackman, *Acta Cryst.* **47**, 420 (1991).
5. T. Takama, K. Tsuchiya, K. Kobayashi, and S. Sato, *Acta Cryst. A* **46**, 514 (1990).
6. Z. W. Lu, A. Zunger, and M. Deutsch, *Phys. Rev. B* **47**, 9385 (1993).
7. A. Bauer, Ph. Reischauer, J. Kraeusslich et al., *Acta Cryst. A* **57**, 60 (2001).
8. M.-I. Richard, T. H. Metzger, V. Holy, and K. Nordlund, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 225504 (2007).
9. P. R. Briddon, M. I. Heggie, and R. Jones, *Mater. Sci. Forum* **83–87**, 457 (1992).
10. V. E. Dmitrienko and E. N. Ovchinnikova, *Acta Cryst. A* **56**, 340 (2000).