

## Спектры комбинационного рассеяния света борсодержащих монокристаллов алмаза, выращенных методом температурного градиента

В. Д. Бланк, В. Н. Денисов, А. Н. Кириченко, М. С. Кузнецов,  
Б. Н. Маврин, С. А. Носухин, С. А. Терентьев

*ВЛАДИМИР ДАВЫДОВИЧ БЛАНК — доктор физико-математических наук, директор Технологического института сверхтвердых и новых углеродных материалов (ФГУ ТИСНУМ). Область научных интересов: физика и химия углеродных материалов.*

*ВИКТОР НИКОЛАЕВИЧ ДЕНИСОВ — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории спектроскопии конденсированных сред Института спектроскопии РАН. Область научных интересов: спектроскопия комбинационного рассеяния и люминесценция углеродных материалов.*

*АЛЕКСЕЙ НИКОЛАЕВИЧ КИРИЧЕНКО — кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории оптики и спектроскопии ФГУ ТИСНУМ. Область научных интересов: КРС спектроскопия фаз под давлением.*

*МИХАИЛ СЕРГЕЕВИЧ КУЗНЕЦОВ — младший научный сотрудник отдела роста монокристаллов ФГУ ТИСНУМ. Область научных интересов: технологии получения монокристаллов алмаза, исследование свойств алмаза.*

*БОРИС НИКОЛАЕВИЧ МАВРИН — доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией спектроскопии конденсированных сред Института спектроскопии РАН. Область научных интересов: спектроскопия комбинационного рассеяния конденсированными средами и динамика кристаллической решетки.*

*СЕРГЕЙ АНАТОЛЬЕВИЧ НОСУХИН — научный сотрудник отдела роста монокристаллов ФГУ ТИСНУМ. Область научных интересов: технологии получения монокристаллов алмаза, исследование свойств алмаза.*

*СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ ТЕРЕНТЬЕВ — кандидат технических наук, заведующий отделом роста монокристаллов ФГУ ТИСНУМ. Область научных интересов: технологии получения монокристаллов алмаза, исследование свойств алмаза, моделирование процессов в камере высокого давления.*

142190 Троицк Московской обл., ул. Центральная, д.7а, ФГУ ТИСНУМ, тел. (495)334-08-55, факс (495)330-99-60, E-mail mikuz@yandex.ru

142190 Троицк Московской обл., Институт спектроскопии РАН, тел. (495)334-02-38, E-mail mavrin@isan.troitsk.ru

Уникальные физические свойства алмаза (механические, тепловые, оптические и электрические), а также его высокая радиационная и химическая стойкость открывают широкие возможности для использования алмаза в качестве теплоотводов, оптических окон, диодов, транзисторов, ультрафиолетовых сенсоров и термосенсоров, детекторов ионизирующих излучений и др. Наиболее ярко характерные свойства алмаза проявляются в монокристаллах, относящихся к так называемой группе «безазотных» кристаллов с концентрацией азота менее  $10^{17}$ – $10^{18}$  атомов/см<sup>3</sup>. Легирование данных кристаллов в процессе роста или при последующей обработке примесями, например бором, позволяет получать образцы с широким диапазоном значений электросопротивления.

Замещающий атом бора в алмазе является относительно мелким акцептором, с энергией ионизации 0,37 эВ, что значительно меньше ширины запрещенной зоны алмаза — 5,5 эВ.

К «мелким» примесям применимо приближение эффективной массы [1], согласно которому акцепторы

являются аналогами атома водорода в твердом теле. Энергетические уровни акцептора образуют серию уровней, которую можно наблюдать оптическими методами: спектроскопии поглощения и фотопроводимости в ближней и дальней ИК области, спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и люминесценции. Применение того или иного метода для исследования примесных уровней ограничивается не только техническими возможностями метода, но и правилами отбора. В спектрах ИК поглощения активны переходы между основным ( $1s$ ) и возбужденными состояниями акцептора, поскольку все возбужденные состояния нечетны. Это позволяет наблюдать в спектрах поглощения серии Лаймана переходов с уровней  $1s(p_{3/2})$  и  $1s(p_{1/2})$ , а также определять энергию активации акцептора. Эти же переходы также могут быть активными в спектрах люминесценции.

Спектры КРС уникальны тем, что это единственный оптический метод исследования перехода  $\Delta'$  между основными состояниями  $1s(p_{3/2})$  и  $1s(p_{1/2})$ . Это обусловлено тем, что оба основные состояния четны, что

необходимо для активности такого перехода в спектрах КРС, но является запретом для ИК поглощения. Этот переход ранее наблюдался в спектрах электронного КРС при низких температурах [2] и затем был подтвержден в Зеэмановских экспериментах [3]. Когда концентрация атомов бора в алмазных пленках приближалась к  $10^{20} \text{ см}^{-3}$ , наблюдалось уменьшение частоты оптического фона на  $1333 \text{ см}^{-1}$  и появление новых полос  $500, 1225$  и  $1320 \text{ см}^{-1}$  в спектрах КРС, из которых первая и последняя также уменьшались по частоте с ростом концентрации бора либо за счет влияния электронной примесной зоны, либо за счет структурных изменений [4, 5].

Важной особенностью спектра КРС является возможность определить абсолютную концентрацию атомов бора в узлах кристаллической решетки алмаза. В настоящей работе данная концентрация рассчитывалась по относительной интенсивности КРС на переходе  $\Delta'$ . Кроме того, обсуждается происхождение новых полос в спектрах КРС с ростом концентрации бора в алмазе.

### Техника эксперимента

Кристаллы алмаза были выращены в камере высокого давления типа «тороид» на прессовом оборудовании отечественного производства. В качестве ростового метода был использован метод температурного градиента [6], позволяющий получать совершенные и крупные монокристаллы алмаза.

Монокристаллы алмаза были выращены при  $5,5 \text{ ГПа}$  и температуре  $1300\text{--}1400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Легирование растущих кристаллов бором осуществлялось путем предварительного введения борсодержащего соединения в источник углерода.

При выращивании монокристаллов, легированных бором, возникает ряд проблем, усложняющих их получение: захват растущим кристаллом ростовой среды (металлические включения), необходимость уменьшения концентрации азота, входящего в решетку алмаза и компенсирующего бор, «секториальность» вхождения бора в пирамиды роста граней алмаза.

Первая проблема решается путем подбора элементов ростовой сборки и оптимизации термодинамических условий роста.

Вторая же может быть решена путем введения в ростовую среду так называемых «геттеров азота» (Ti, Zr, Al), связывающих азот в нерастворимые соединения (нитриды), что приводит к выведению азота из ростового процесса. Данные металлы позволяют снизить уровень азота в растущем алмазе до  $10^{16}\text{--}10^{17} \text{ атомов/см}^3$ .

Проведенные нами эксперименты показали, что наиболее предпочтительной ростовой средой для получения «безазотных» монокристаллов алмаза с оптимальной скоростью роста и без включений является система Fe-Al-C.

При проведении экспериментов по выращиванию монокристаллов алмаза, легированных бором в широком диапазоне концентраций, был отмечен положительный момент — при повышении концентрации бора габитус кристаллов алмаза становится все более октаэдрическим и практически не зависит от температуры кристаллизации, что позволяет получать кристаллы с минимальной «секториальностью» вхождения

бора в пирамиды роста граней алмаза и как следствие идентичные электрофизические характеристики в относительно большом объеме кристалла.

Концентрация атомов бора в узлах кристаллической решетки выращенных алмазов была неизвестна и одна из наших задач состояла в разработке методики определения этой концентрации по спектрам КРС. Для определения суммарного количества атомов бора (в позициях замещения и междоузлиях) мы использовали метод искровой масс-спектрометрии на масс-спектрометре с двойной фокусировкой JMS-01-BM2.

Анализировались следующие образцы: алмаз А — кристалл типа IIa, два голубых алмаза (Т, S) и черный алмаз (Black). Рабочие грани всех кристаллов были отполированы до оптического качества. Спектры КРС исследовались при возбуждении линией  $0,488$  и  $0,5145 \text{ мкм}$  аргонового лазера и  $1,06 \text{ мкм}$  неодимового лазера.

### Спектры КРС на переходах акцепторных уровней

Для наблюдения спектров КРС на акцепторных уровнях требуются низкие температуры, когда акцепторы не ионизованы и не могут быть фотоионизованы при возбуждении спектров лазерной линией. Поэтому образцы помещались в криостат и спектры были получены при температуре  $35 \text{ К}$ . Эксперименты с природными алмазами показали, что  $\Delta' = 16,7 \text{ см}^{-1}$  [7].

Типичный спектр КРС в низкочастотной области алмаза типа IIb показан на рис. 1 и его интенсивность сопоставлена с оптическим фоном  $1333 \text{ см}^{-1}$ . В спектрах всех борсодержащих алмазов наблюдалась линия  $16 \text{ см}^{-1}$  и ее интенсивность относительно линии  $1333 \text{ см}^{-1}$  изменялась не только в зависимости от образца. В образце Black относительная интенсивность изменялась почти в 5 раз в различных точках поверхности образца. Это свидетельствует о неоднородном вхождении примеси атомов бора в алмаз при данной технологии синтеза. Линия  $16 \text{ см}^{-1}$  появлялась в спектре при температурах ниже  $100 \text{ К}$ , ее интенсивность возрастала с понижением температуры и стабилизировалась ниже  $50 \text{ К}$ . Одновременно происходило сужение линии, и при  $35 \text{ К}$  ее ширина не превышала

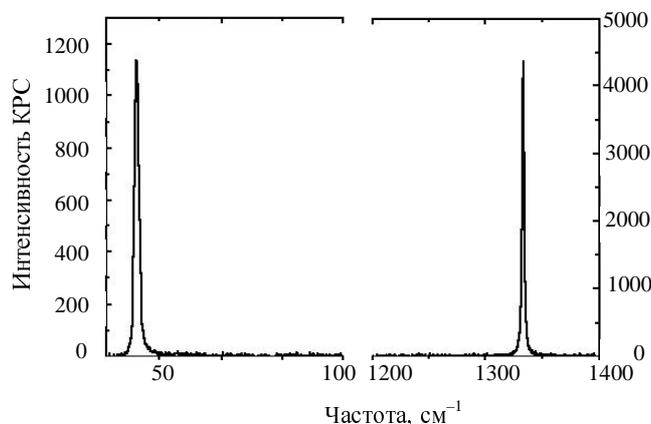


Рис. 1. Сравнение интенсивностей КРС на переходе  $\Delta'$  между основными состояниями  $1s(p_{3/2})$  и  $1s(p_{1/2})$  акцептора бора ( $\sim 16 \text{ см}^{-1}$ ) и на оптическом фоне  $1333 \text{ см}^{-1}$  в борсодержащем алмазе Black

Спектральные характеристики борсодержащих алмазов

Алмазы	Отношение интенсивностей линии 16 см <sup>-1</sup> и 1333 см <sup>-1</sup> , S <sub>Δ</sub> /S <sub>ω<sub>0</sub></sub>	Концентрация атомов бора в узлах кристаллической решетки алмаза		Суммарная концентрация бора, ppm
		N <sub>B</sub> , 10 <sup>16</sup> см <sup>-3</sup>	N <sub>B</sub> , ppm	
S	0,0056	1,2 ± 0,2	0,07 ± 0,01	0,6 ± 0,1
T	0,0071	1,5 ± 0,3	0,08 ± 0,02	—
Black	0,26	55 ± 0,9	3,12 ± 0,05	40 ± 8

1 см<sup>-1</sup>. В таблице приведены значения относительных интенсивностей линии 16 см<sup>-1</sup> и оптического фона 1333 см<sup>-1</sup> для исследованных кристаллов. Линия 16 см<sup>-1</sup> отсутствовала в алмазе А — тип Па. Частота этой линии, ее зависимость от температуры и концентрации подтверждает сделанное ранее отнесение [3, 4, 7] к линии КРС на переходе Δ' между основными состояниями 1s(p<sub>3/2</sub>) и 1s(p<sub>1/2</sub>).

Отношение интенсивностей линии 16 см<sup>-1</sup> и оптического фона 1333 см<sup>-1</sup> позволяет оценить концентрацию атомов бора в узлах кристаллической решетки алмаза. Именно эти атомы обуславливают появление линии 16 см<sup>-1</sup>, относящейся к переходу Δ'. Согласно [7], концентрация бора N<sub>B</sub> определяется сечениями КРС S<sub>Δ</sub> на переходе Δ' и S<sub>ω<sub>0</sub></sub> на оптическом фоне:

$$N_B = (S_{\Delta}/S_{\omega_0})(F_2/F_1) \quad (1)$$

где F<sub>1</sub> = (ε<sub>∞</sub>e<sup>2</sup>/mc<sup>2</sup>)<sup>2</sup>(4γ<sub>2</sub><sup>2</sup> + 3γ<sub>3</sub><sup>2</sup>), F<sub>2</sub> = 2ħ(ω<sub>L</sub> - ω<sub>0</sub>)<sup>4</sup>ε<sub>∞</sub><sup>2</sup>N<sup>2</sup>s<sup>2</sup>/(ρc<sup>4</sup>ω<sub>0</sub>(1 - exp(-ħω<sub>0</sub>/kT))), γ<sub>2</sub>, γ<sub>3</sub> — параметры Лютингера, характеризующие переход между состояниями 1s(p<sub>3/2</sub>) и 1s(p<sub>1/2</sub>) (0,09 и 1,06 соответственно), ω<sub>L</sub> — частота возбуждающего света, N — число примитивных ячеек в единичном объеме (8,87 · 10<sup>22</sup> см<sup>-3</sup>), s — тензорная компонента КРС оптического фона (|s| = 4,4 ± 0,3 Å<sup>2</sup>), ρ — плотность алмаза (3,512 г/см<sup>3</sup>).

При T = 35 К F<sub>2</sub>/F<sub>1</sub> = 2,13 · 10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>. В связи с тем, что ħω<sub>0</sub> >> kT при гелиевых температурах значение F<sub>2</sub>/F<sub>1</sub> практически не зависит от температуры ниже 50 К.

Используя соотношение (1), мы оценили концентрацию бора в исследуемых алмазах (см. таблицу). Таким образом, голубой цвет в алмазах обусловлен примесью атомов бора с концентрацией несколько единиц 10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup>. Примерно тот же результат был получен и для природных алмазов типа IIb [7].

Как следует из таблицы, концентрация атомов бора в узлах кристаллической решетки алмаза на порядок меньше суммарной концентрации, т.е. основное количество атомов бора находится не в позициях замещения в решетке алмаза. Наблюдение дополнительных линий в спектрах КРС (рис. 2, 3) свидетельствует о значительной доли атомов бора, образующих кластеры [8].

#### Локализованные колебания в алмазах типа IIb

Графическое решение уравнения (2) для локальных колебаний в решетке кристалла показало, что атом бора не должен иметь ни локальных ни резонансных колебаний в алмазе.

$$1 = \frac{\epsilon\omega^2}{6N} \sum_{qj} 1 / [\omega^2 - \omega_j^2(q)]_P \quad (2)$$

Тем не менее, в спектрах алмаза Black (рис. 2, 3) виден, кроме полосы 1333 см<sup>-1</sup> и линий второго порядка, ряд слабых полос 593, 911, 1045, 1374, 1470 и 1651 см<sup>-1</sup> при возбуждении 0,5145 мкм (рис. 2), а при 1,06 мкм еще полосы 1271, 2329 и 2540 см<sup>-1</sup> (рис. 3). При возбуждении 1,06 мкм интенсивности дополнительных полос относительно полосы 1333 см<sup>-1</sup> возрастают более чем в 10 раз, а полоса 1374 см<sup>-1</sup> стала более выразительной за счет фано-резонанса между оптическим фоном 1333 см<sup>-1</sup> и электронным континуумом [5]. Полосы ниже 1500 см<sup>-1</sup>, кроме полосы 1271 см<sup>-1</sup>, ранее также наблюдались в спектрах борсодержащих пленок [8]. Их отнесение неоднозначно, но все они связываются с присутствием атомов (или кластеров) бора.

Максимум полосы 1271 см<sup>-1</sup> (рис. 3) близок к максимуму плотности колебательных состояний ПКС (~1240 см<sup>-1</sup>), но ее отнесение к ПКС вряд ли возможно из-за малого содержания примесей и резонансного характера интенсивности (полоса отсутствует при

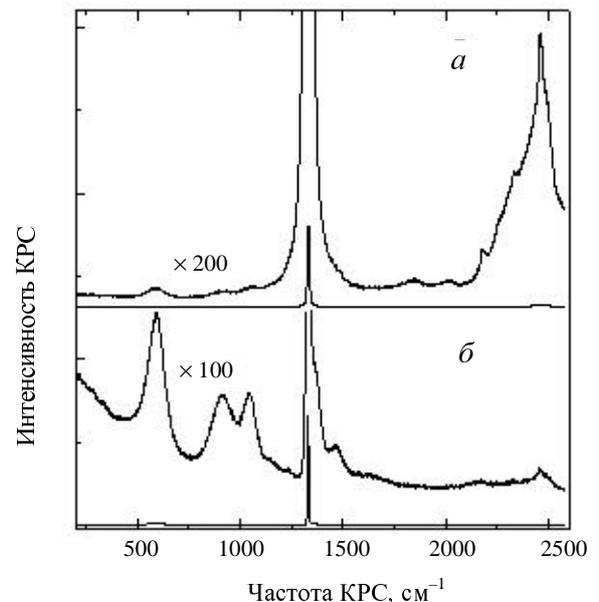


Рис. 2. Спектры КРС борсодержащих алмазов S (а) и Black (б) при возбуждении 0,5145 мкм

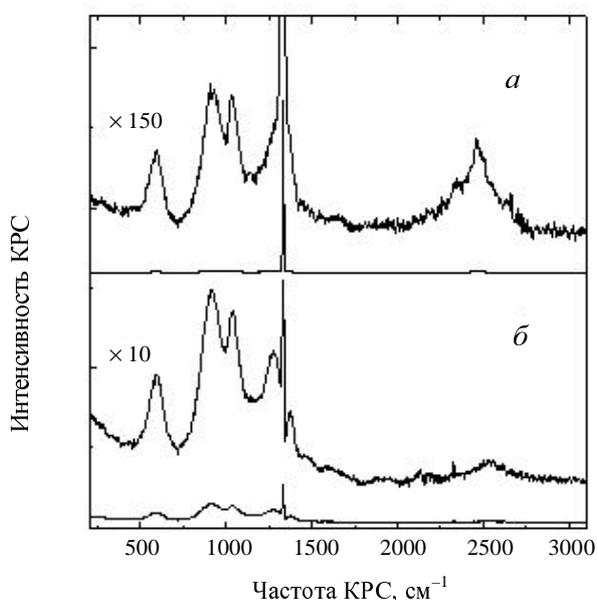


Рис. 3. Спектры КРС борсодержащих алмазов S (а) и Black (б) при возбуждении 1,06 мкм

возбуждении 0,5145 мкм). Ее появление, скорее всего, можно объяснить эффектом двойного резонанса КРС [9]. С ростом концентрации бора концентрация дырок в валентной зоне увеличивается, и становятся возможными внутризонные переходы в валентной зоне (рис. 4а). В этом случае в спектре КРС возникает не только электронный континуум, но и может быть активным оптическое колебание с большим волновым вектором, частота которого в соответствии с дисперсией частоты в зоне Бриллюэна меньше частоты 1333 см<sup>-1</sup>. Этому эффекту способствуют локальное разупорядочение решетки примесями, очень неоднородное распределение бора в кристалле, а также возможное присутствие акцепторных комплексов с активационной энергией 0,06—0,07 эВ [10]. Разупорядочение решетки проявляется в низкочастотном сдвиге полосы оптического фона 1333 см<sup>-1</sup> (~1 см<sup>-1</sup> в Black по сравнению с кристаллом S), а также в росте ширины этой полосы (1,8 см<sup>-1</sup> в кристалле А, 4,3 см<sup>-1</sup> в S и 6,2 см<sup>-1</sup> в Black).

Появление новой полосы 2540 см<sup>-1</sup> (рис. 3), которая на порядок интенсивнее перекрывающихся полос второго порядка с максимумом 2460 см<sup>-1</sup> в чистом алмазе, может быть также обусловлено эффектом двойного резонанса для обертона ~1271 см<sup>-1</sup>.

Обсудим возможную природу полосы 1374 см<sup>-1</sup> в кристалле Black (рис. 2, 3). Она практически отсутствовала в кристаллах S и Т и появилась одновременно с полосой 1271 см<sup>-1</sup> при возбуждении 1,06 мкм. Ее появление можно также связать с возникновением дырок в валентной зоне. Известно [7], что в центре зоны Бриллюэна верхние энергетические состояния валентной зоны образуют дублет Г<sub>8</sub>-Г<sub>7</sub> за счет спин-орбитального расщепления ( $\Delta \sim 6$  мэВ). При образовании дырок в валентной зоне, можно предположить, что в процессе КРС возможны переходы, когда ос-

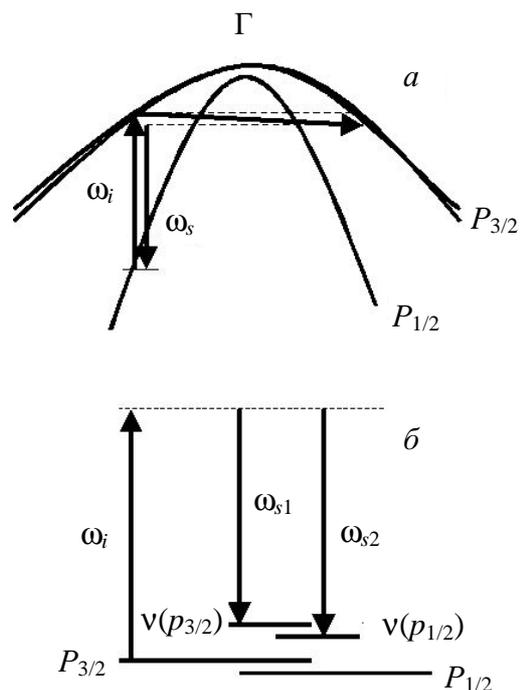


Рис. 4. Схемы оптических переходов при двойном резонансе КРС (а) и КРС с участием валентных зон спин-орбитального расщепления P<sub>3/2</sub> и P<sub>1/2</sub> в центре зоны Бриллюэна (б) в борсодержащем алмазе:

$\omega_i, \omega_s$  — квант возбуждающего и рассеянного света, соответственно

новным уровнем является верхний уровень Г<sub>8</sub>, а конечным — колебательный уровень нижней компоненты Г<sub>7</sub> (рис. 4б). Тогда в спектре возможно появление полосы  $\omega_0 + \Delta$ , что близко к наблюдаемой полосе 1374 см<sup>-1</sup> в кристалле Black.

### Заключение

Таким образом, в спектрах КРС борсодержащих монокристаллов алмаза проявляется ряд дополнительных полос, отсутствующих в образцах, не содержащих примеси бора. Эти полосы связаны как с электронным переходом  $\Delta'$  на акцепторных уровнях бора (16 см<sup>-1</sup>), так и с возникшими новыми каналами КРС на фонах (1271, 1374 и 2540 см<sup>-1</sup>). Показано, что концентрация атомов бора в позициях замещения в решетке алмаза может быть определена из отношения интенсивностей КРС на переходе  $\Delta'$  и оптическом фоне 1333 см<sup>-1</sup>. Сделан вывод, что концентрация атомов бора в позициях замещения заметно меньше суммарной концентрации бора, измеренной с помощью масс-спектрометра.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Маделунг О. Физика твердого тела. Локализованные состояния. Пер. с нем. и англ. Под ред. В.М. Аграновича. М.: Наука, 1985, 184 с.
2. Kim H., Vogelsang R., Ramdas A.K. e.a. Phys. Rev. Lett., 1997, v. 79, p. 1706—1709.
3. Kim H., Ramdas A.K., Rodrigues S. e.a. Physica B, 2001, v. 302—303, p. 88—100.

4. Pruvost F., Bustarret E., Deneuille A. *Diam. Relat. Mater.*, 2000, v. 9, p. 295–299.
5. Locher R., Wagner J., Fuchs F. e.a. *Ibid*, 1995, v. 4, p. 678–683.
6. Wentorf R.H. *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 75, p. 1833–1837; Strong H.M., Chrenko R.M. *Ibid*, 1971, v. 75, p. 1838–1843.
7. Kim H., Vogelsong R., Ramdas A.K. e.a. *Phys. Rev. B*, 1998, v. 57, p. 15315–15327.
8. Mermoux M., Marcus B., Swain G.W., Butler J.E. *J. Phys. Chem. B*, 2002, v. 106, p. 10816–10827.
9. Thomsen C., Reich S. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, v. 85, p. 5214–5217.
10. Mamin R.F., Inushima T. *Phys. Rev. B*, 2001, v. 63, p. 033201.

УДК 546.26-162:543.42

## **Спектральные характеристики углеродных нанотрубок при высоком давлении**

**В. Д. Бланк, В. Н. Денисов, А. Захидов, А. Н. Кириченко, Н. А. Львова, Б. Н. Маврин, С. Ю. Мартюшов, М. Ю. Попов, Е. В. Татьяна**

*ВЛАДИМИР ДАВЫДОВИЧ БЛАНК — доктор физико-математических наук, директор Технологического института сверхтвердых и новых углеродных материалов (ТИСНУМ). Область научных интересов: физика и химия углеродных материалов.*

*ВИКТОР НИКОЛАЕВИЧ ДЕНИСОВ — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории спектроскопии конденсированных сред Института спектроскопии РАН и ТИСНУМ. Область научных интересов: спектроскопия комбинационного рассеяния и люминесценция.*

*АНВАР ЗАХИДОВ — доктор физико-математических наук, заместитель директора НаноТех института Отделения физики Техасского университета, США. Область научных интересов: физика и технология наноматериалов.*

*АЛЕКСЕЙ НИКОЛАЕВИЧ КИРИЧЕНКО — кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории оптики и спектроскопии ТИСНУМ. Область научных интересов: техника спектроскопии комбинационного рассеяния при высоком давлении.*

*НАТАЛЬЯ АНАТОЛЬЕВНА ЛЬВОВА — кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории зондовой микроскопии ТИСНУМ. Область научных интересов: сканирующая зондовая микроскопия.*

*БОРИС НИКОЛАЕВИЧ МАВРИН — доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией спектроскопии конденсированных сред Института спектроскопии РАН. Область научных интересов: комбинационное рассеяние и динамика решетки.*

*СТЕПАН ЮРЬЕВИЧ МАРТЮШОВ — младший научный сотрудник лаборатории исследований материалов в экстремальных условиях ТИСНУМ. Область научных интересов: техника высокого давления и рентгеновские спектры.*

*МИХАИЛ ЮРЬЕВИЧ ПОПОВ — кандидат физико-математических наук, зав. лабораторией исследований материалов в экстремальных условиях ТИСНУМ. Область научных интересов: алмазные ячейки со сдвиговой деформацией и фазовые переходы.*

*ЕВГЕНИЙ ВАСИЛЬЕВИЧ ТАТЬЯНИН — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории электронной микроскопии ТИСНУМ. Область научных интересов: электронная микроскопия.*

142190 Троицк Московской обл., ТИСНУМ, тел. (495)334-08-55, E-mail alexkir@ntcstm.troitsk.ru

142190 Троицк Московской обл., Институт спектроскопии РАН, тел. (495)334-02-38, E-mail mavrin@isan.troitsk.ru

Приложение высоких давлений позволяет непрерывно изменять характер связей и структуру твердого тела, что приводит к трансформации колебательного спектра. Вызванные давлением изменения колебательного спектра однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) представляют особый интерес в связи с присутствием как ковалентных (внутри слоя), так и ван-

дер-ваальсовых (между слоями) взаимодействий. Колебательные спектры ОУНТ в алмазной ячейке высокого давления удобно исследовать методом комбинационного рассеяния света (КРС).

При высоких давлениях ОУНТ исследовали методами спектрального анализа: комбинационного рассеивания света [1–9], рентгеновской [9–11] и ней-