ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 13, № 2 (2012) С. 452-454

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 13, № 2 (2012) P. 452-454

УДК 544. 174: 546. 11: 539. 183

ISSN 1729-4428

О.Ю. Ананьїна, О.В. Северина, О.С. Яновський

Атоми бору в приповерхневих шарах алмаза С (100)

Кафедра фізики напівпровідників, Запорізький національний університет, Жуковського 66, Запоріжжя, 69600 Україна, email: ananyina@znu.edu.ua

У роботі представлені результати квантово-хімічного моделювання можливих структур, утворених атомами бору, які були вбудовані в кристалічну гратку поверхні алмаза (100) при CVD рості. Обчислені геометричні, електронні та енергетичні характеристики станів «поверхня алмаза - бор».

Ключові слова: поверхня алмазу С(100), бор, квантово-хімічне моделювання, MOPAC.

Стаття поступила до редакції 25.01.2012; прийнята до друку 15.03.2012.

Вступ

Легований бором алмаз - це напівпровідник *p* - типу і внаслідок своїх унікальних природних властивостей він є перспективним матеріалом для мікро- і наноелектроніки. Атом бору, який знаходиться в вузлі кристалічної гратки в алмазі є відносно мілким акцептором з енергією іонізації 0,37 еВ, яка є значно меншою за ширину забороненої зони алмаза, що становить 5,5 еВ. Введення домішки бору в процесі росту алмаза й такі методи, як іонна імплантація, дозволяють здійснювати легування бором до меж, коли домінує стрибкова провідність. Відомо [1, 2], що при концентрації бору 10^{20} $см^{-3}$ алмаз починає мати металеву провідність, а при концентрації бору, що перевищує $2\cdot10^{20}$ $см^{-3}$, починає проявляти властивості надпровідника при T = 4 К. Однак, на даний момент немає єдиного уявлення про поведінку бору в алмазній решітці при великих ступенях легування. У роботі [3] вказується на можливість існування в легованому бором алмазі димерів B-B, поява яких може призводити до виникнення дуже дрібних акцепторних рівнів (E_a = 0,06 еВ) у забороненій зоні алмаза. Автори роботи [4] показали, що димери B-B переважно формуються уздовж кристалографічних напрямків [111], спектральні дослідження [5, 6] вказують на те, що бор може перебувати не тільки у вузлах кристалічної гратки, але й у міжвузіллях і міжзеренних фазах. У роботі [7] робиться висновок про те, що надпровідною може бути міжзеренна фаза $B_{50}C_2$ в полікристалічному алмазі.

Останнім часом велика увага приділяється вивченню й використанню алмазних плівок на алмазних і не алмазних підкладках. Алмаз легують в процесі газофазного осадження (CVD - процес, chemical vapor deposition) акцепторною домішкою - бором, одержуючи матеріал p-типа. Для цього в газову фазу окрім вуглеводних сполук вводять летучі сполуки бору. Для хемосорбції на підкладці необхідна дисоціація сполук бора, наприклад, борану на фрагменти, серед яких можуть бути атоми та іони бору, водню та радикали BH_x. В процесі газофазного осадження атоми бору вбудовуються в кристалічну гратку алмаза [8]. Водень в ідеальному випадку десорбується з поверхні, хоча може частково залишатися в вирощуваній алмазній плівці.

Метою даної роботи є квантово-хімічне вивчення електронного стану приповерхневих шарів легованого бором алмаза С (100), отриманого в результаті CVD росту в атмосфері, що містить атоми бору.

I. Методика експерименту

У даній роботі розрахунки проводилися в рамках напівемпіричного методу модифікованого нехтування диференціальним перекриттям (MNDO) за допомогою програмних пакетів MOPAC 2000 і MOPAC 2009. Для вивчення структурних і електронних властивостей алмаза С (100) із впровадженими в кристалічну гратку атомами бору були побудовані кластери $C_{63}H_{60}$ і $C_{126}H_{100}$, що складаються з 4 і 8 шарів атомів вуглецю відповідно. Обірвані зв'язки атомів вуглецю С, що йдуть в об'єм, насичувалися атомами водню (модель одновалентних псевдоатомів). Кластери $C_{63}H_{60}$ і $C_{126}H_{100}$ моделюють поверхні алмазу (100) - (2×1) з димерами у моногідридних станах, тобто кожний атом вуглецю поверхневого димера С-С пов'язаний з одним атомом водню. Відомо [8], що в процесах росту алмазних плівок завжди присутній водень, який може перебувати на поверхні кристала алмазу.

Метод Сартрі - Фока використовувався як основа для розв'язання рівнянь Рутаана. Для пошуку оптимізованої геометрії системи, що відповідає мінімуму енергії, використовувався метод Девідсона-Флетчера-Пауелла. У стаціонарних точках системи градієнти на атомах не перевищували 3 ккал/Å. Розраховувалася енергія кластерів, порядки зв'язків атомів, заселеність атомних орбіталей, молекулярні, локалізовані орбіталі.

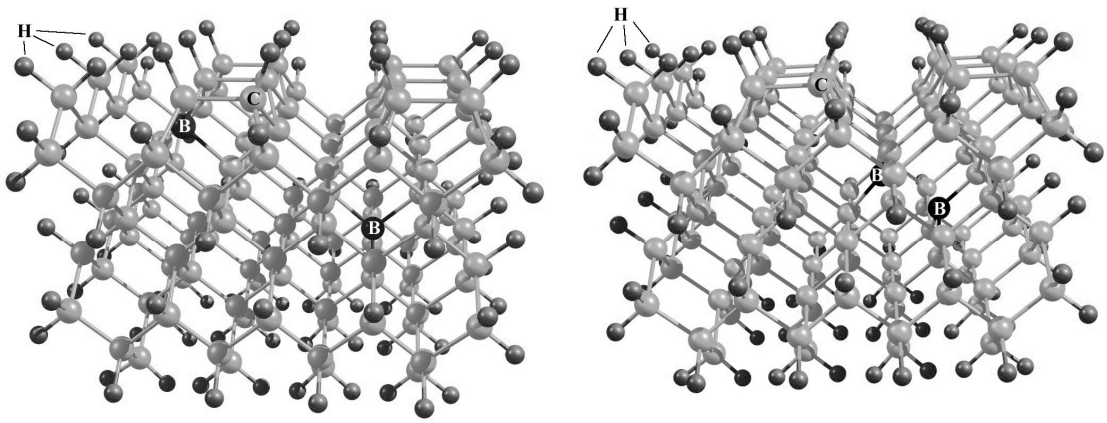
II. Результати експерименту та їх обговорення

Розглянемо систему «кластер алмаза - бор». Спочатку було проведено моделювання поверхні алмаза із бором, впровадженим у вузол кристалічної гратки другого шару поверхні. Потім аналогічне моделювання проводилося для поверхні алмаза із бором в п’ятому приповерхневому шарі. Результати розрахунків були порівняні і виявлені деякі розходження в геометричних, електронних та енергетичних параметрах системи «кластер алмаза - бор». Для бору, впровадженого в другий шар кластера, помічено утворення тільки трьох зв'язків з атомами вуглецю, порядки ковалентних зв'язків С - В складають 0,93 ÷ 0,97 і вказують на їхню міцність, довжини зв'язків С - В становлять 1,53 ÷ 1,55 Å, що трохи більше значень довжин зв'язків С - С в алмазі (1,54 Å) і менше довжин зв'язків С - С на поверхні (1,38 ÷ 1,45 Å). Бор проявляє валентність рівну 2,3. На ньому локалізований заряд + 0,27 е, на пов'язаних з ним атомах вуглецю локалізований заряд -0,17 е ÷ - 0,24 е. Таким чином, поява бору в алмазі призводить до значного перерозподілу заряду між атомами в оточенні бору на відміну від чистої поверхні алмазу, де заряди на атомах вуглецю практично відсутні. Перенос електронної густини від бору до атомів вуглецю і накопичення від’ємного заряду на атомах вуглецю пояснюється більшою електронегативністю вуглецю (2,55 по Полінгу) в порівнянні із бором (2,04).

Для атома бору, впровадженого в п’ятий шар кластера, помічене утворення чотирьох зв'язків з атомами вуглецю, порядки зв'язків С - В мають значення 0,85 ÷ 0,89 і вказують на їхню міцність. Довжини зв'язків С - В становлять 1,56 ÷ 1,58 Å, і ці значення є більшими ніж довжини зв'язків С - В при впровадженні бору в другий шар кластера. Очевидно, що реконструкція поверхні алмаза є більш значною в першому і другому шарах кластера, це виражається меншим значенням довжин зв’язків С - С і, відповідно, і зв’язків С - В. Бор проявляє валентність рівну 2,3. На ньому локалізований заряд + 0,23 е, на атомах вуглецю - 0,06 е ÷ - 0,14 е. Таким чином, при впровадженні бору в п’ятий приповерхневий шар алмаза С (100) відбувається менш значний перерозподіл заряду між атомами вуглецю, що оточують бор, ніж при знаходженні бора в другому шарі кластера. Можливо, при знаходженні бора в більш глибоких шарах алмаза перерозподіл заряду буде ще менш значним. Повна енергія системи «кластер алмаза - бор» є меншою на 0,12 еВ у стані з бором, впровадженим в п’ятий шар кластера, ніж в стані, де бор знаходиться в другому шарі поверхні алмаза.

Розглянемо систему «кластер алмаза - два атоми бору», причому в одному випадку впроваджені атоми бору перебувають на деякій відстані друг від друга (рис. 1,а), а в іншому випадку вони перебувають у сусідніх вузлах кристалічної решітки (рис. 1,б).

У першому випадку ми розташували атоми бору у вузлах другого і п’ятого шарів кластера на відстані 7,9 Å. Аналіз геометричних і електронних характеристик системи показав, що в місцях впровадження атомів бору розподіл заряду, зміни



а) **б)**

Рис. 1. а) Стан А. Кластер $C_{124}H_{100}B_2$, що моделює поверхню С(100) із впровадженими атомами бору у вузли другого й п'ятого шарів кластера; **б)** Стан В. Кластер $C_{124}H_{100}B_2$, що моделює поверхню С(100) із впровадженими атомами бору в сусідні вузли кластера. Впроваджені атоми бору на малюнку показані чорним кольором, атоми вуглецю - світло сірим, атоми водню - темно сірим кольором.

довжин зв'язків між атомами й т.п. виявилися практично ідентичними тим, що описані вище для систем «кластер алмаза - бор».

У другому випадку ми розташували атоми бору в сусідніх вузлах кластера (четвертий і п'ятий шар). Початкова відстань між атомами бору становила 1,52 Å. У результаті оптимізації геометрії атоми бору відійшли друг від друга на значну відстань - 2,23 Å. У літературі [5] вказується на те, що довжина зв'язку димерів B-B в алмазі становить 1,6 ÷ 1,94 Å. Нами ж було виявлено, що зв'язок B - B не утворився, на атомах бору накопичується позитивний заряд + 0,337 e й + 0,354 e, що може бути причиною кулонівського відштовхування. На атомах вуглецю, що оточують атоми бора, накопичується негативний заряд - 0,07 e ÷ - 0,18 e. Атоми бору утворюють по 3 зв'язки з атомами вуглецю. Розподіл заряду в системі «поверхня алмаза - бор» такий, що від бору переноситься електронна густина до атомів вуглецю кластера. Накопичення позитивного заряду на атомах бору запобігає утворенню димерного зв'язку між ними. Порядки зв'язків C - B мають значення 0,95÷0,99. Довжини зв'язків C-B становлять 1,56 ÷ 1,59 Å. Повна енергія системи в стані B (рис. 1,б) є на 2,28 еВ меншою ніж у стані A (рис. 1,а), що вказує на те, що в приповерхневих шарах алмазних плівок, що містять атоми бору, бор буде прагнути займати положення в сусідніх вузлах.

Висновки

Таким чином, у легованому бором алмазі можливе знаходження атомів бору в сусідніх вузлах приповерхневого шару. На відміну від опублікованих результатів теоретичного вивчення поводження атомів бору в сильно легованому алмазі в нашій роботі димери B - B отримані не були, хоча аналіз повної енергії системи «кластер алмаза - бор» указує на те, що атомам бору енергетично вигідно перебувати в сусідніх, ніж у віддалених вузлах. Очевидно, на відсутність зв'язку між впровадженими атомами бору впливають кілька факторів, серед яких однойменний позитивний заряд на борі й близькість поверхні.

Ананьїна О.Ю. –доцент кафедри ФН Запорізького НУ;
Северина О.В. – аспірант кафедри фізики напівпровідників;
Яновський О.С. – к. ф.-м. н, доцент, зав. кафедрою ФН Запорізького НУ.

[1] R.J.Zhang, S.T. Lee, Y.W.Lam. Characterization of heavily boron-doped diamond films // *Diamond Relat. Mater.*, **5**(11), pp. 1288-1294 (1996).
[2] E.A. Ekimov, V.A. Sidorov, E.D. Bauer et al. Superconductivity in diamond // *Lett. to Narute.*, **428**, pp. 542-545 (2004).
[3] R.F. Mamin and T. Inushima. High conductivity of synthetic diamond // *Synthetic Metals*, **121**, pp. 1219-1220 (2001).
[4] H. Umezawa, T. Takenouchi, Y. Takano et al. Advantage on Superconductivity of Heavily Boron-Doped (111) Diamond Films // arXiv:cond-mat/0503303v1 [*cond-mat.mtrl-sci*] 12 Mar (2005).
[5] В.Д. Бланк, В.Н. Денисов, А.Н. Кириченко и др. Спектры комбинационного рассеяния света борсодержащих кристаллов алмаза, выращенных методом температурного градиента // *Рос. Хим. Ж. L1*, сс. 92-96 (2006).
[6] В.А. Кривченко, Д.В. Лопаев, П.В. Минаков и др. Исследование поликристаллических алмазных пленок, легированных бором, методами спектроскопии рамановского рассеяния и спектроскопии оптического поглощения. // *ЖТФ*, **77**(11), с. 83-88 (2007).
[7] N.Dubrovinskaia, R.Wirth, J.Wosnitza, et al. An insight into what superconducts in polycrystalline boron-doped diamonds based on investigations of microstructure // *PNAS*, **105**(33), pp. 11619-11622 (2008).
[8] P.W. May. Diamond thin films: a 21st-century material // *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* A 358, pp. 473–495 (2000).

O. Ananina, E. Severina, O. Yanovsky

Boron Atoms Behaviour in Diamond C(100) Subsurface Layers

Semiconductor Physics Department, Zaporizhzhya National University,
Zhukovsky Str. 66, Zaporizhzhya, 69600 Ukraine, e-mail: ananyina@znu.edu.ua.

The goal of present work is simulation of possible structures, formed by boron atoms which were implanted in diamond during CVD grows. Using quantum-chemical calculations we have studied the geometry and electronic states of the C(100) subsurfaces with boron atoms. The energy more favorable states of surface with implanted boron atoms have been estimated.