

## Инверсионные домены в вюртцитном нитриде бора

В. Ф. Бритун, А. В. Курдюмов, А. И. Даниленко

*Методом просвечивающей электронной микроскопии изучена доменная структура, возникающая в вюртцитном нитриде бора при его ударно-волновом синтезе. Прослежены изменения доменной структуры при термообработках вюртцитного BN в условиях высоких статических давлений. Рассмотрены возможные механизмы аннигиляции доменных границ.*

### Введение

Для кристаллов соединений со структурами вюртцита или сфалерита характерно наличие полярной оси, что приводит к существенным различиям свойств полярно противоположных граней этих кристаллов. В таких кристаллах могут образовываться домены, различающиеся ориентацией полярной оси [1, 2]. Эти домены получили название инверсионных доменов (ИД), а границы между ними — инверсионных границ (ИГ) [2, 3]. Экспериментально инверсионные домены обнаружены в ряде соединений, имеющих структуру вюртцита: ZnO [4], AlN [5], BeO [6], GaN [7]. В работах [1, 6, 7] представлены модели атомного строения инверсионных границ в таких соединениях. В работе [8] авторы обнаружили плоские дефекты в призматических плоскостях вюртцитного BN ( $BN_v$ ) и предположили, что эти дефекты являются инверсионными границами. Настоящая работа посвящена исследованию ИД в вюртцитном нитриде бора, их атомной структуры, а также термостабильности этих дефектов в  $BN_v$ .

### Образцы для исследований

Вюртцитный нитрид бора для исследований получали из порошка графитоподобного нитрида бора ( $BN_r$ ) гексагональной модификации двумя способами: в условиях ударного сжатия при давлении порядка 20 ГПа и в условиях высокого статического сжатия при давлении 7,7 ГПа. Поскольку образование  $BN_v$  происходит только в ходе мартенситных превращений высокоупорядоченного графитоподобного BN [9], в качестве исходного использовали  $BN_r$  с высокой степенью трехмерного упорядочения ( $P_3 > 0,95$ ). Величину  $P_3$  определяли по методике, описанной в работе [10]. Для электронно-микроскопических исследований выбран  $BN_r$  с достаточно крупным зерном (средний размер зерен около 10 мкм), а для уменьшения эффекта диспергирования BN ударной волной сжатию подвергали смесь  $BN_r$  с водой. После отмывки продуктов ударного сжатия от остаточного  $BN_r$  из порошка  $BN_v$  приготовили 5 компактных образцов для исследований структуры. Образец № 1 получен компактированием смеси порошка  $BN_v$  с эпоксидной смолой. Образцы № 2—5 готовили прессованием порошка  $BN_v$  без добавок при высоком статическом давлении (время сжатия — 90 с при давлении 7 ГПа и температурах 500, 700, 1000 и 1200 °С соответственно). Еще три образца

© В. Ф. Бритун, А. В. Курдюмов, А. И. Даниленко, 2008

(образцы № 6—8), содержащие  $\text{BN}_b$ , получены методом статического сжатия исходного  $\text{BN}_r$  (давление — 7,7 ГПа, температура — 700, 1000 и 1200 °С). Тонкие объекты для электронно-микроскопических исследований готовили методом ионного распыления. Все образцы исследовали методами рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр HZG-4a) и просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп JEM-100CX).

### Результаты и их обсуждение

Исследование структуры образцов № 6—8, в которых образование  $\text{BN}_b$  происходило при статическом сжатии, показало, что содержание вюртцитной фазы составляло 5—20% (об.). В зернах вюртцитного  $\text{BN}$  этих образцов наблюдались только базисные дефекты упаковки (ДУ), а инверсионные границы не обнаружены.

В вюртцитном  $\text{BN}$ , полученном при ударном сжатии, присутствовали многочисленные плоские дефекты, залегающие в призматических плоскостях (рис. 1, *a*). Дефектная структура зерен  $\text{BN}_b$  в образцах № 1 и 2 существенно не различается: очевидно, приготовление компактного образца сжатием при 500 °С не приводит к заметному изменению дефектной структуры зерен. Линейная плотность призматических дефектов в образцах № 1 и 2 достигает  $10^8 \text{ м}^{-1}$ . (Отметим, что расстояние между дефектами  $L \approx 10 \text{ нм}$  достаточно хорошо согласуется с размерами ОКР в направлении  $[hk0]$ , определенными рентгенографически в работе [9]). В зернах  $\text{BN}_b$  этих образцов встречаются также редкие ДУ, залегающие в базисных плоскостях (0001). В зернах  $\text{BN}_b$  образца № 3 наблюдается заметное увеличение количества базисных ДУ и снижение плотности призматических дефектов (рис. 2).

В образце № 4 плотность призматических дефектов уменьшилась примерно на два порядка, тогда как плотность базисных ДУ резко возросла. В образце № 5 выявлены только базисные дефекты упаковки, а дефекты в призматических плоскостях отсутствовали (рис. 1, *в*). Идентификацию дефектов в призматических плоскостях проводили по методике, описанной в работе [11]. На доменах, разделенных призматическими дефектами, наблюдались особенности электронно-микроскопического контраста, характерные для ИД. Так, на светлопольных изображениях контраст соседних доменов одинаков, контраст на границах доменов — слабый. При ориентировке зерна осью зоны  $[100]$  параллельно электронному пучку на темнопольных изображениях, полученных в рефлексах  $hkl$  с нечетным  $l$ , виден сильный контраст от границ между доменами (рис. 1, *a*), а в рефлексах с четным  $l$  — контраст на границах отсутствует (рис. 1, *б*). На темнопольных изображениях наблюдается также изменение контраста при смене действующего рефлекса  $g$  на  $-g$  (рис. 2, *a, б*). Наличие контраста на ИГ в рефлексах 101, 103 и погасание контраста в рефлексах 002, 100 и 102 позволило определить вектор сдвига на ИГ как  $\vec{R} = 1/2 [001]$  (особенности контраста определяются фазовым множителем  $\alpha = 2\pi\vec{g} \cdot \vec{R}$ , где  $\vec{R}$  — вектор сдвига на границе;  $g$  — величина действующего вектора отражения). При наблюдении ИГ в зернах  $\text{BN}_b$ , ориентированных осью зоны  $[100]$  параллельно электронному лучу, след ИГ на изображении параллелен оси  $[001]$   $\text{BN}_b$ . А в зернах, ориентированных осью зоны  $[011]$  параллельно лучу, след ИГ на изображении перпендикулярен направлению  $[210]$   $\text{BN}_b$ . Эти

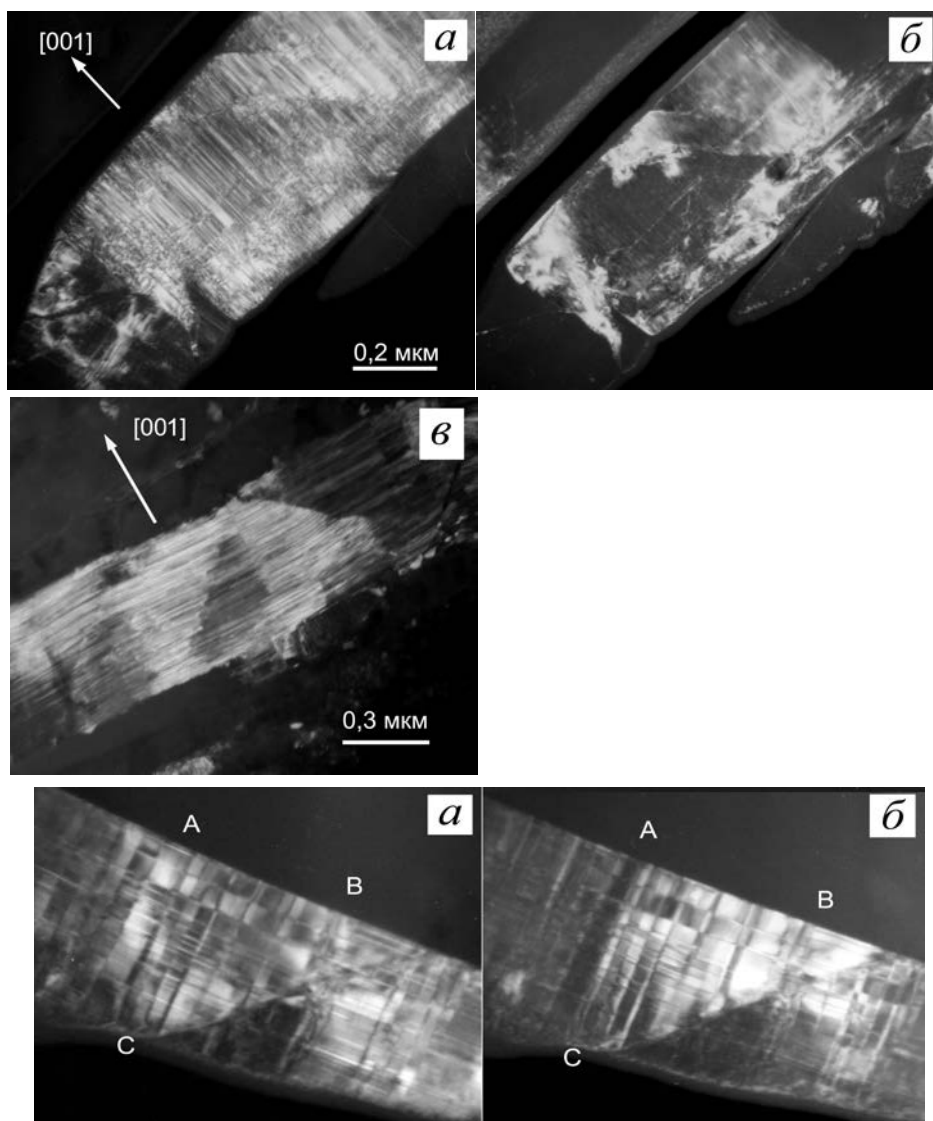


Рис. 2. Контраст на инверсионных доменах. Изображения в рефлексах  $g = 011$  (а) и  $0\bar{1}\bar{1}$  (б). Область внутри треугольника ABC соответствует экстинкционному контуру.

данные показывают, что ИГ залегают в плоскостях типа  $\{100\} \text{BN}_b$ . Инверсионные домены имеют форму пластин толщиной 10—20 нм. Как правило, зерно  $\text{BN}_b$  оказывается разделенным на фрагменты, в каждом из которых присутствует система параллельных ИГ.

Дифракционные эффекты, обусловленные наличием ИГ, показаны на рис. 3, а. На электронограмме видно, что дифракционные максимумы с нечетными  $l$  заметно уширены в направлении  $[210]^*$  обратной решетки, тогда как рефлексы с четными  $l$  практически не уширены. Для сравнения на рис. 3, б показана электронограмма зерна  $\text{BN}_b$  образца № 4, подвергнутого термообработке при 1000 °С. В последнем концентрация ИГ примерно на два порядка ниже, а концентрация ДУ на два порядка выше, чем в образце № 1. Сравнение электронограмм показывает, что отжиг ИГ и образование базисных ДУ меняют и характер уширения

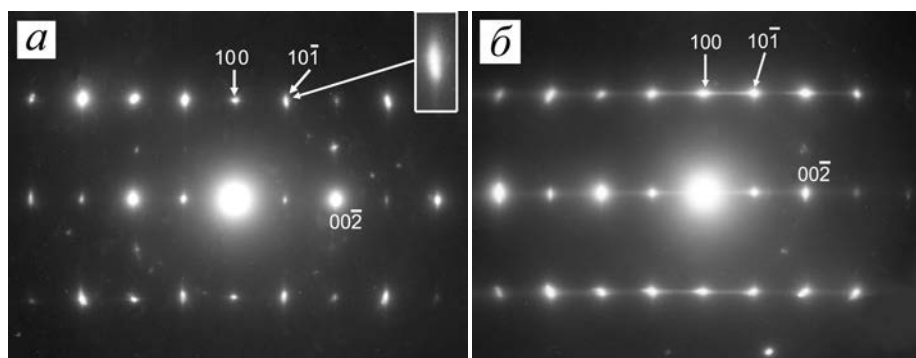


Рис. 3. Микроэлектронogramмы зерен  $\text{BN}_b$  с высокой плотностью инверсионных границ (а, образец № 1) и базисных дефектов упаковки деформационного типа (б, образец № 4).

дифракционных максимумов. Уширение дифракционных максимумов в направлении  $[210]^*$  исчезает, но появляется уширение в направлении  $[001]^*$ . Отметим, что дифракционные эффекты наблюдаются и на рентгеновских дифрактограммах вюртцитного  $\text{BN}$  с высокой плотностью ИГ. На рис. 4 показана зависимость ширины дифракционных максимумов от дифракционного угла для порошка  $\text{BN}_b$  [9]. Видно, что максимумы с нечетным  $l$  уширены заметно сильнее, чем с четным.

Возможные варианты атомной структуры ИГ, залегающих в плоскостях  $\{100\}$  кристаллов со структурой вюртцита, рассмотрены в работе [7]. При этом для границ с вектором сдвига  $\vec{R} = 1/2 [001]$  предложено две модели структуры  $V_1$  и  $V_2$  (рис. 5). Отметим, что вектор сдвига  $\vec{R}$  на ИГ типа  $V_1$  и  $V_2$  определяли в работах [7, 8 и 12] по атомным моделям границ, при этом в отмеченных работах предложены разные величины сдвига на границе. Различия обусловлены тем, что авторы разных работ по-разному выбирают элементарные ячейки слева и справа от ИГ (в работе [7] ячейки различаются сортом атомов в вершинах, а в [8 и 12] — операцией инверсии относительно центра ячейки). Определенное нами экспериментально значение  $\vec{R}$  соответствует величине, приведенной в работе [7].

Анализ структурных перестроек кристаллической решетки в ходе мартенситного превращения  $\text{BN}_r \rightarrow \text{BN}_b$ , при котором плоскость  $(001) \text{BN}_r$  гофрируется и расщепляется на два подслоя (этот процесс известен как процесс гофрировки [13]), показывает, что в ходе превращения могут образовываться оба типа границ:  $V_1$  и  $V_2$ . В обоих случаях появление ИГ обусловлено двумя вариантами

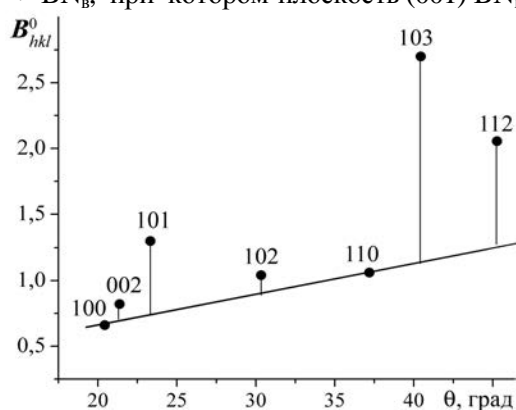


Рис. 4. Зависимость ширины максимума на рентгенограмме  $\text{BN}_b$  от угла дифракции [9].

расщепления плоскости (001)  $\text{BN}_r$ , различающимися смещениями атомов бора (азота) вверх или вниз, что и определяет образование доменов с разной ориентацией полярной оси [001]. Проведенные в работе эксперименты с компактированием исходного порошка  $\text{BN}_v$  в условиях высоких давлений и температур показали, что ИГ нестабильны при температуре порядка 1000 °С и выше. Перестройку границ при отжиге можно представить как процесс поворота рядов связей  $V_1$  и  $V_2$ , сопровождающийся разрывом связей  $V_3$  и образованием связей  $V_4$ . Перемещение границы  $V_1$  на расстояние  $L$  показано на рис. 5, где пунктирные линии соответствуют положению связей после поворотов. Заметим, что все эти перестройки не связаны с диффузией и по своему характеру напоминают атомные перестройки при движении частичных дислокаций Шокли в структуре вюртцита [14]. Когда перемещающаяся ИГ<sub>1</sub> подходит к соседней ИГ<sub>2</sub>, происходит их аннигиляция, при этом три инверсионных домена сливаются в один. Отметим, что описанные повороты связей могут приводить не только к перемещению ИГ, но и к перестройке ИГ типа  $V_1$  в ИГ типа  $V_2$  (рис. 5).

Наличие в монокристаллической частице большого количества ИД может нивелировать различие макросвойств полярно противоположных граней этой частицы. В свою очередь, это может оказать влияние на процессы спекания таких частиц и особенности структуры межзеренных границ, формирующихся при спекании. Для частиц  $\text{BN}_v$  характерна пластинчатая форма, при этом развитые поверхности соответствуют полярно противоположным граням. Перед спеканием  $\text{BN}_v$  в исходной засыпке большая доля межчастичных контактов соответствует контактам по развитым базисным плоскостям (001). При этом примерно в половине случаев контактируют грани В и N, а другая половина базисных контактов соответствует контактам граней В—В и N—N. При контакте поверхностей N—N или В—В могут формироваться границы со слабыми связями: N—N или В—В. Для образования из таких контактов границ со связями В—N необходим диффузионный перенос атомов на расстояния, соизмеримые с размерами частиц. В случае наличия в частицах инверсионных доменов на всех гранях присутствуют как атомы бора, так и атомы азота

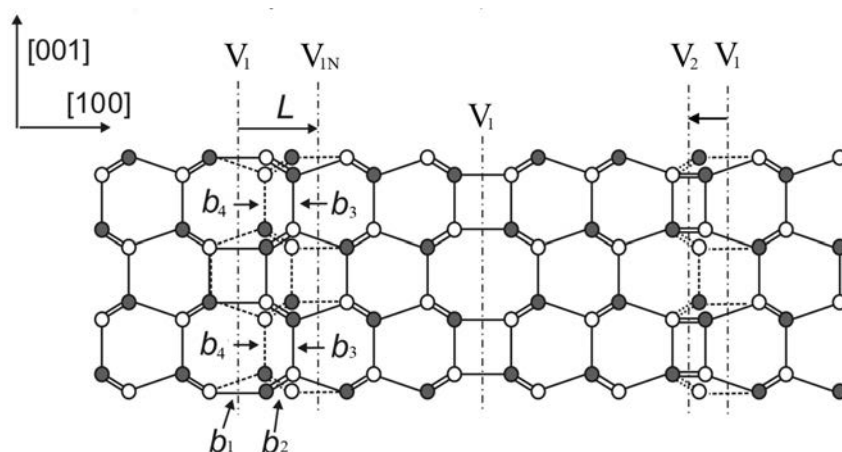


Рис. 5. Схема атомной структуры инверсионных границ  $V_1$  и  $V_2$ . Показана перестройка связей при перемещении границы  $V_1$  на расстояние  $L$ , а также при превращении границы  $V_1$  в  $V_2$ .

и для формирования связей В—N при спекании достаточно переноса атомов на расстояния, соизмеримые с размером домена.

### Выводы

Образование вюртцитного VN в результате бездиффузионного фазового превращения  $VN_r \rightarrow VN_b$  в условиях ударного сжатия сопровождается формированием в зернах  $VN_b$  инверсионных доменов, которые разделены инверсионными границами, залегающими в призматических плоскостях {100}. Границы характеризуются вектором смещения  $\vec{R} = 1/2 [001]$  и относятся к границам типа  $V_1$  и  $V_2$ . Домены имеют плоскую форму, их толщина составляет 10—20 нм. Доменная структура, образовавшаяся в вюртцитном VN при фазовом превращении, нестабильна. При температурах порядка 1000 °C начинается интенсивный отжиг ИГ, который связан с бездиффузионным перемещением и аннигиляцией соседних ИГ. Прохождение ИГ через кристалл меняет направление полярной оси в кристалле, а рассмотренный механизм перемещения ИГ показывает, что такой “поворот” оси может происходить за счет протекания бездиффузионных перестроек.

Образования инверсионных доменов при превращении  $VN_r$  в  $VN_b$  в условиях статического сжатия не обнаружено. Возможно, это обусловлено различиями процессов зарождения вюртцитной фазы при динамическом и статическом сжатии.

1. *Holt D. B.* Antiphase boundaries in semiconducting compounds // *J. Phys. Chem. Solids.* — 1969. — **30**. — P. 1297—1308.
2. *Holt D. B.* Polarity reversal and symmetry in semiconducting compounds with the sphalerite and wurtzite structures // *J. of Mater. Science.* — 1984. — **19**. — P. 439—446.
3. *Pond R. C., Holt D. B.* Antisymmetry of surfaces and interfaces in polar material // *J. de Phys.* — 1982. — **43**, No. 10. — P. C1—57—62.
4. *Kim J. C. and Goo E.* The inversion twine boundaries in zinc oxide // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1990. — **73**. — P. 877—884.
5. *Westwood A. D. and Notis M. R.* Ynversion domain boundaries in aluminum nitride // *Ibid.* — 1991. — **74**. — P. 1226—1239.
6. *Austerman S. B. and Gehman W. G.* The inversion twine prototype in beryllium oxide // *J. Mater. Sci.* — 1966. — **1**. — P. 249—260.
7. *Potin V., Ruterana P. and Nouet G.* The atomic structure of {1010} inversion domain boundaries in GaN/sapphire layers // *J. Appl. Phys.* — 1997. — **82**. — P. 2176—2183.
8. *Britun V. F. and Kurdyumov A. V.* Crystal defect generation during diffusionless transformations of boron nitride by puckering mechanism // *J. Mater. Sci.* — 1999. — **34**. — P. 5677—5680.
9. *Курдюмов А. В., Пилянкевич А. Н.* Фазовые превращения в углероде и нитриде бора. — К.: Наук. думка, 1979. — 188 с.
10. *Курдюмов А. В.* О дефектах упаковки в графитоподобном нитриде бора // *Кристаллография.* — 1975. — **20**, № 5. — С. 969—973.
11. *Snykers M., Serneels R., Delavignette P. et al.* Diffraction contrast between inversion domains and at inversion domen boundaries // *Phys. Stat. Sol. (a).* — 1977. — **41**. — P. 51—63.
12. *Dimitrakopulos P., Kominou Ph., Kioseoglou J. et al.* Structural transition of inversion domain boundaries through interactions with stacking faults in epitaxial GaN // *Phys. Rew. B.* — 2001. — **64**. — P. 245325-1—245325-12.
13. *Riter J. R.* Interpretation of diamond and graphite compressibility data using molecular force constants // *J. Chem. Phys.* — 1970. — **52**, No. 10. — P. 5008—5010.
14. *Alexander H.* Dislocations in Covalent Crystals // *Dislocations in Solids* / Ed. F. R. N. Nabarro. — Amsterdam: Elsevier. — 1986. — **7**, Ch. 35. — P. 114—234.

