

О. М. Супрун, Т. В. Коваленко, кандидати технічних наук, **О. О. Заневський**, канд. хім. наук, **А. В. Бурчєня**, канд. тех. наук, **В. Ю. Ключок**, доктор філософії, **О. Ю. Тімченко**, аспірант, **А. В. Марченко**

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2, 04074, Київ, e-mail: alona.suprun@gmail.com

ВИКОРИСТАННЯ РЕНТГЕНІВСЬКОЇ ТОПОГРАФІЇ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАЛЬНОЇ СТРУКТУРИ НРНТ-МОНОКРИСТАЛІВ АЛМАЗУ ТИПУ Іа

Було вивчено особливості внутрішньої будови монокристалів алмазу за допомогою рентгенівської топографії та методу вибіркового травлення. Отримано секційні топограми кристала – оригінальне зображення та його вигляд у зворотньому контрасті. Отримані картини топограм демонструють фізичні грані кристалу, сектори росту та дислокації, які починаються біля затравочного кристалу та розподіляються радіально відповідно зовнішніх його граней. На основі експериментальних зображень кристала було реконструйовано об'ємний розподіл джерел дифрагованого випромінювання з урахуванням їхньої інтенсивності і, таким чином, було візуалізовано об'єм кристалу та локалізацію областей підвищеної інтенсивності. Наведені результати добре демонструють вихідні джерела дислокацій, які пучками розходяться від затравки, а також зонний характер росту кристалу.

Ключові слова: монокристал алмазу, травлення кристалів, грань, дефекти в монокристалах алмазу, рентгенівська топографія, дислокація, дислокаційна структура.

Вступ

Серед неруйнівних методів дослідження реальної структури кристалів особливе місце посідає рентгенівська дифракційна топографія, що має високу чутливість до недосконалостей кристалічних ґраток та дозволяє вивчати границі блоків, мікротріщини, дислокації, сегрегації домішок [1–3].

Для вирощування алмазів в області термодинамічної стабільності у лабораторних умовах цей метод цікавий як спосіб контролю якості кристалів, у першу чергу щільності дислокацій. Особливо це є актуальним для вивчення розподілу домішок, дислокацій, механічних властивостей і має велике значення при виготовленні оптичних та електронних компонентів сучасних приладів.

Вивчення дислокаційної структури монокристалів алмазу дозволяє забезпечити рівень необхідних властивостей тепловідводів, оптичних вікон, пластин для ініціації CVD-осадження, деформуючих і ріжучих елементів. Одними з найкращих способів вивчення дислокаційної структури є вибіркоче травлення та рентгенівська топографія.

Метод рентгенівської топографії дозволяє, разом з методом вибіркового травлення, реєструвати структурні недосконалості та спостерігати їх просторове розташування, а також аналізувати причини їх утворення та вивчати механізми росту кристалів [4].

Зразки та методи дослідження

Досліджено монокристали алмазу типу Іа кубооктаєдричного габітусу, отримані методом температурного градієнта [5] в області термодинамічної стабільності при тиску 5,7–6,1 ГПа та температурі 1420–1500 °С з використанням апарату високого тиску типу «Торойд» [6], розміри кристалів 2–4 мм, вага – 0,1–0,16 карат. Візуально монокристали були прозорими та без видимих дефектів.

Особливості внутрішньої будови було вивчено за допомогою рентгенівської топографії з використанням ESRF станції ID-19. Використовувалося монохроматичне випромінювання з енергією 12 кЕв. Експериментально діапазон Бреггівських кутів був обмежений 15° , дослідження проводилося на рефлексі 111. Зразок був закріплений гранню (111) на гоніометричній голівці, на рис. 1.

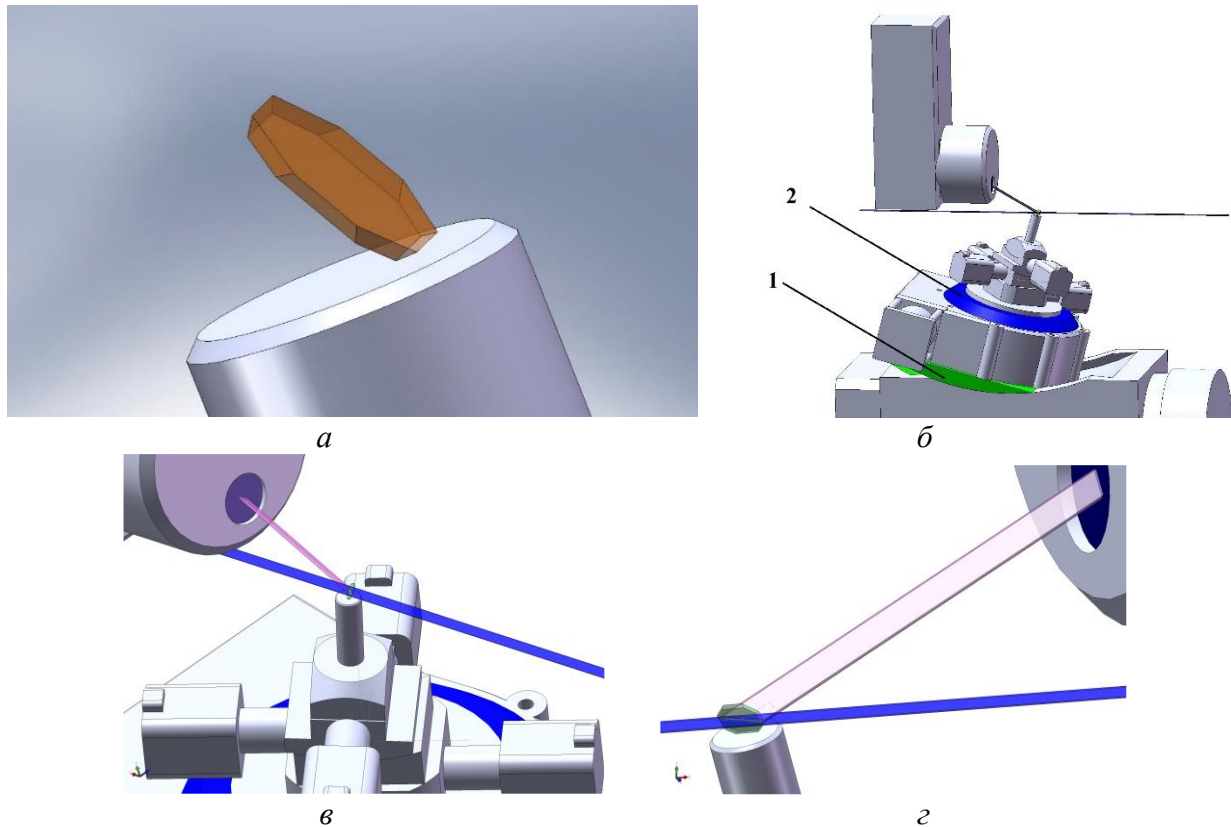


Рис. 1. Схема кріплення зразка до гоніометричної голівки (а) та орієнтування кристала по відношенню до рентгенівського пучка (б–г)

Топографічна вісь обертання проходила через центр нахиленого кристала, проекція (зображення центрального об'єму) знаходилася у центрі вікна детектора розміром 2×2 мм. За допомогою гоніометричної голівки кристал і детектор позиціонувалися таким чином, щоб зображення не зміщувалося і площина (111) не виходила з положення, що відбиває його при повному обороті кристала. Проекція осі обертання кристала на піксельну матрицю детектора відповідала вертикалі матриці, що було забезпечено відповідним поворотом матриці детектора. Орієнтація зображення обумовлювалася кутовим положенням зразка та нахилом кристала по відношенню до вузького пучка (рис. 1, б–г).

У процесі томографічного експеримента пучок покривав весь зразок, і досліджуваний об'єм обмежувався лише ефективним розміром вікна детектора при даному збільшенні. Розмір матриці становив 1024×1024 пікс., тому для рівномірного руху зразка на межі об'єму, що вивчався, крок кутового сканування дорівнював $360/1024$ градуса.

Вивчення щільності дислокацій методом вибіркового травлення проводили з використанням в платиновому тиглі при температурах $(550 \sim 650) \pm 10$ °С та застосуванням гідроксиду калію і нітрату калію; час травлення варіювався від 10 до 30 хв. Після травлення кристали оброблялися спочатку в азотній кислоті, а потім в розчині калій гідрату з додаванням

перекису водню; після цього кристали додатково очищувалися і кип'ятились в дистильованій воді для видалення неконтрольованого забруднення.

Дослідження та обговорення результатів

У процесі виконання робіт було отримано секційні топограми кристала, приведені на рис. 2 – оригінальне зображення та його вигляд у зворотньому контрасті. Отримання контрастного зображення засновано на властивості повної залежності відбиваючої здатності кристалу від ступеня структурної досконалості. Знімок отриманий в результаті хитання кристала відносного Бреґівського положення на $\pm 0,1^\circ$ – сектор 1 по схемі експерименту, приведеній на рис. 1.б. Можна спостерігати ділянку дислокаційної стінки на межі ростових зон, рис. 2; товщина пучка становила близько 0,1 мм. Проекції вхідної, вихідної та бічної поверхонь кристала позначені 1. Поверхневий порушений шар чітко фіксується на вхідній поверхні.

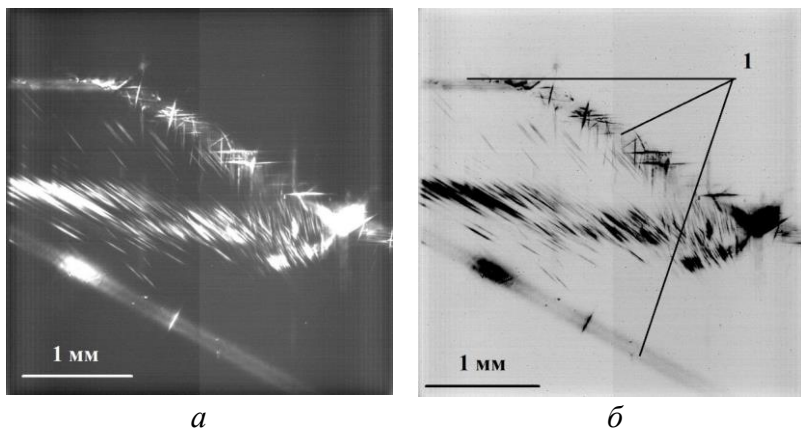


Рис. 2. Секційні топограми кристала; а – оригінальне зображення, б – зображення у зворотньому контрасті

Приведені на рис. 3 картини топограм добре демонструють фізичні грані кристалу, сектори росту та дислокації, які починаються біля затравочного кристалу та розподіляються радіально відповідно зовнішніх його

граней.

граней.

На підставі експериментальних зображень кристала, отриманих методом рентгенівської дифракційної томографії, було реконструйовано об'ємний розподіл джерел дифрагованого випромінювання з урахуванням їхньої інтенсивності і, таким чином, було візуалізовано об'єм кристалу та локалізацію областей підвищеної інтенсивності – у даному випадку, структурних недосконалостей.

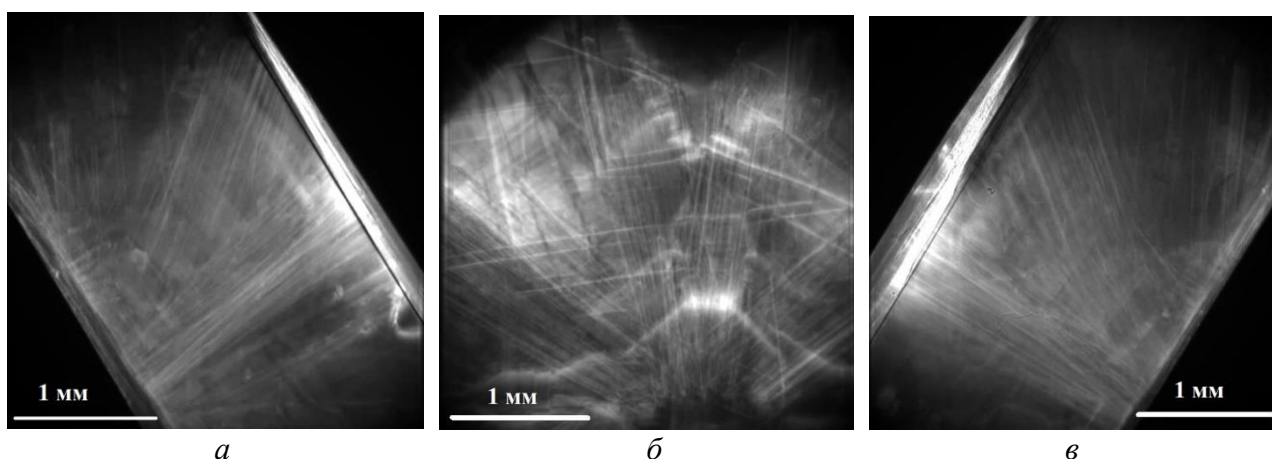


Рис. 3. Рентгенівські топограми кристала алмазу типу Іа

Після подальшої обробки тривимірної інформації шляхом фур'є-фільтрації, з метою виключення в кристалі областей, де розподіл щільності розсіяного випромінювання змінюється слабо – поза кристалом і в його структурно досконалих областях. Таким чином

було підвищено контраст зображення структурних недосконалостей кристалу. Зображення візуалізованої тривимірної інформації приведені на рис. 4.

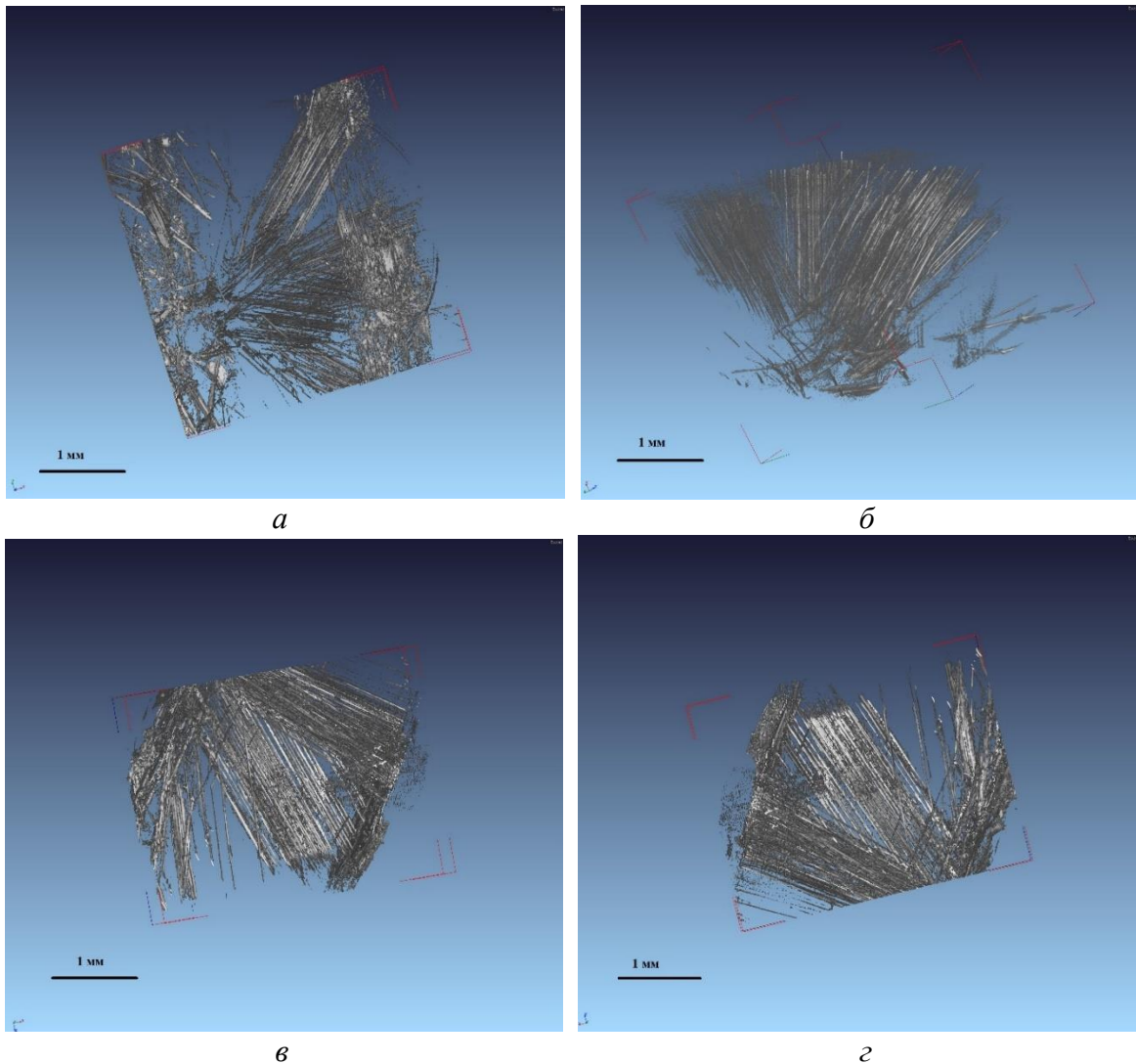


Рис. 4. Дислокаційна структура монокристалів алмазу типу Па у тривимірній візуалізації

Наведені результати добре демонструють вихідні джерела, які пучками розходяться від затравки дислокацій, а також зонний характер росту кристалу.

Аналіз літературних даних показав, що розподіл ростових дислокацій в природному алмазі також виявляється при оптикополяризаційних дослідженнях і з використанням рентгенівської топографії [7, 8]. Ростові дислокації від точок зародження розходяться тільки у напрямку зовнішніх поверхонь і ніколи не направлені в центр кристалу [9, 10]. Часто утворюються парні дислокації, які можна спостерігати по ямках травлення та рентгенівських топограмах; ростові дислокації не співпадають з площинами ковзання та являються, переважно, краєвими чи 60-ти градусними з малою кількістю гвинтових [9].

Наші експерименти по вибіркового травленню показали, що форми ямок травлення поверхні кристалів алмазу типу Па відповідають загальним закономірностям, визначеним для монокристалів різного рівня структурної досконалості. Для структурно досконалих монокристалів типу Па щільність дислокацій варіюється від 10^2 см^{-2} до 10^4 см^{-2} , в залежності від швидкості росту і температури вирощування монокристалів.

Висновки

За допомогою рентгенівської топографії та використанням вибіркового травлення показано:

1. Монокристали алмазу типу Іа, вирощені за високих тисків та температур в області термодинамічної стабільності, мають дислокаційну структуру, яка залежить від умов вирощування – в першу чергу, від швидкості росту та температури.

2. Дислокаційна структура НРНТ-кристалів у вигляді радіальних пучків від центру до поверхні подібна до розподілу таких дефектів у природних алмазах.

**O. Suprun, T. Kovalenko, O. Zanevskyy, A. Burchenia,
V. Klochok, O. Timchenko, A. Marchenko**

V. Bakul Institute for Superhard Materials, 2, Avtozavodska Str., Kyiv, 04074

USE OF X-RAY TOPOGRAPHY FOR STUDYING THE REAL STRUCTURE OF NRNT-MONOCRYSTALS OF DIAMOND TYPE Іа

Features of the internal structure were studied using X-ray topography and the method of selective etching. Sectional topograms of the crystal were obtained: the original image and its appearance in reverse contrast. The obtained topogram pictures demonstrate the physical faces of the crystal, growth sectors and dislocations that start near the seed crystal and are distributed radially along its outer faces. On the basis of experimental inv reconstructed taking into account their intensity and, thus, the volume of the crystal and the localization of areas of increased intensity were visualized. The given results clearly demonstrate the initial sources of dislocations, which diverge from the seed in bundles, as well as the zonal nature of crystal growth.

Key words: *diamond single crystal, crystal etching, facet, defects in diamond single crystals, X-ray topography, dislocation, dislocation structure.*

Література

1. Tanner В., Phil. К М.А.. X-Ray Diffraction Topography. New-York: Pergamon Press, 1966. 763 p.
2. Уманский Я. С. Рентгенография металлов. М.: Металлургия, 1967. 236 с.
3. Амелинкс С. Методы прямого наблюдения дислокаций. М.: Мир, 1968. 440 с.
4. К. Е. Kupera, D. A. Zedgenizovb, A.L. Ragozinb, et al. Three-dimensional distribution of minerals in diamondiferous eclogites, obtained by the method of high-resolution X-ray computed tomography. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. 2007. Vol. 575. P. 255–258.
5. Strong H.M., Wentorf R.H. The grow of large diamond crystals. *J. Naturwissenschaften*. 1972. № 59. P. 1–7.
6. Apparatus for developing high pressures and high temperatures: pat. 1360281 GB: B01J 3/00. № GB1401571A; fill. 13.05.71; publ. 17.07.74.
7. Frank F. C., Puttick K. E., Wilks E. M. Etch Pits and Trigons on Diamond: I. *Philosophical Magazine*. 1958. Vol. 3. P. 1262–1272.
8. Frank F. C., Lang A. R. Observation by X-ray diffraction of dislocations in a diamond. *Philosophical Magazine*. 1959. Vol. 4, N 39. P. 383–384.
9. Григорьев О. Н., Мильман Ю. В., Трефилов В. И. Особенности механизма пластической деформации и параметры термически активируемого движения дислокаций в алмазе и нитриде бора. *Элементарные процессы пластической деформации кристаллов*. Сб. науч. тр. Киев : Наукова думка, 1978. С. 144–159.
10. Sumiya H., Tamasaku K. Large Defect-Free Synthetic Type Іа Diamond Crystals Synthesized via High Pressure and High Temperature. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2012. Vol. 51. P. 090102.

Надійшла 11.09.23

References

1. Tanner, B.K., & Phil, M.A. (1996). *X-Ray Diffraction Topography*. Pergamon Press.
2. Umanskii, Y. S. (1967). *Rentgenografiia metallov [Radiography of metals]*. Metallurgiya [in Russian].
3. Amelinks, S. (1968). *Metody pryamoho nabliudeniia dislokatsii [Methods for direct observation of dislocations]*. Mir [in Russian].
4. Kupera, K. E., Zedgenizov, D. A., Ragozin, A.L., et al. (2007). Three-dimensional distribution of minerals in diamondiferous eclogites, obtained by the method of high-resolution X-ray computed tomography. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 575, 255–258.
5. Strong, H.M., & Wentorf, R.H. (1972). The grow of large diamond crystals *J. Naturwissenschaften*, 59, 1–7.
6. Vererschagin, L. F., Bakul, V. N., Semerchan, A. A., et al. (1974). *GB Patent 1360281. B01J 3/00. Apparatus for developing high pressures and high temperatures*. (GB Patent 1360281).
7. Frank, F. C., Puttick, K. E., & Wilks, E. M. (1958). Etch Pits and Trigons on Diamond: I. *Philosophical Magazine*, 3, 1262–1272.
8. Frank, F. C., & Lang, A. R. (1959). Observation by X-ray diffraction of dislocations in a diamond. *Philosophical Magazine*, 4(39), 383–384.
9. Grihoriev, O. N., Milman, Yu. V., & Trefilov, V. I. (1978). Osobennosti mekhanizma plasticheskoi deformatsii i parametry termicheski aktiviruemoho dvizheniia dislokatsii v almaze i nitride bora [Features of the mechanism of plastic deformation and parameters of thermally activated movement of dislocations in diamond and boron nitride]. *Elementarnye protsessy plasticheskoi deformatsii kristallov – Elementary processes of plastic deformation of crystals*. (p. 144–159). Naukova dumka [in Russian].
10. Sumiya, H., & Tamasaku, K. (2012). Large Defect-Free Synthetic Type IIa Diamond Crystals Synthesized via High Pressure and High Temperature. *Japanese Journal of Applied Physics*, 51, 090102.

УДК 621.921.34:53.092

DOI: 10.33839/2708-731X-25-1-116-127

В.З. Туркевич, академік НАН України; **О.М. Соколов**, канд. техн. наук;
М.П. Беженар, **О.О. Лещук**, доктори технічних наук

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, м. Київ, 04074, вул.
Автозаводська, 2, E-mail: ansok1953@gmail.com*

КАЛІБРУВАННЯ РЕАКЦІЙНОЇ КОМІРКИ ШЕСТИПУАНСОННОГО КУБІЧНОГО ПРЕСУ ЗА ТЕМПЕРАТУРОЮ ТА ТИСКОМ

В роботі наведено результати випробування методики одночасного оцінювання температури і тиску в реакційному об'ємі при виготовленні алмазно-твердосплавних пластин з використанням шестипуансонного кубічного пресу китайського виробництва. В основі методики лежить калібрування комірки високого тиску за температурою і тиском на основі результатів, отриманих під час синтезу алмазів з використанням металів-розчинників вуглецю.

Одержані результати будуть корисні при створенні нових технологій одержання НТМ з використанням апаратів високого тиску різних типів.

Ключові слова: калібрування, високий тиск, апарат високого тиску, надтверді матеріали