

УДК 535.36;535.37;584.4;537.26

**Е. М. Шишенок**, кандидат физико-математических наук, доцент (БГТУ);  
**В. Г. Лугин**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ)

## РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА

С использованием рентгеновской дифрактометрии исследованы порошки синтетического алмаза (СА) с различной зернистостью, содержанием примесей и прочностью, полученные в едином цикле синтеза, в сравнении с эталонным образцом натурального алмаза. Выявлена тонкая структура линий рентгеновских дифрактограмм спектров порошков СА, свидетельствующая об искажениях его кристаллической решетки. Установлена связь характера искажений с прочностью и морфологией зерен порошков.

Using XRD analysis, powders of synthetic diamond (SD) were investigated. These sets of powders possessed various grain sizes, different impurity contents and strength and were synthesized during one cycle of synthesis. XRD patterns of the powder sets were compared with standard of natural diamond. As established, lines of the patterns of SD were presented by finely resolved multiplets which testified to distortions of CD crystal lattice. A connection of the distortion's character with strength and morphology of powders of grains is established.

**Введение.** Алмаз, натуральный (НА) и синтетический (СА) – сверхтвердый материал и широкозонный ( $E_g = 5,5$  эВ) полупроводник. Широко используется в промышленных приложениях (абразивный и лезвийный инструмент), обладает наибольшими теплопроводностью (теоретическая – 2000 Вт/мК), твердостью и прочностью из всех существующих материалов. Алмаз уступает по радиационной, химической и термической стойкости только кубическому нитриду бора (сBN). Свойства алмаза давно исследуются, СА исследуют с момента его получения в технике высоких давлений в 1953 г. по настоящее время. В последние десятилетия исследования алмаза направлены на его использование в электронике.

Алмаз уже нашел применение как функциональный материал в датчиках температуры, детекторах излучений (УФ-, рентгеновское, нейтронное,  $\alpha$ -,  $\gamma$ -, синхротронное, высокоэнергетические ионы), микроволновых усилителях и передатчиках (Diamond Microwave Devices Ltd., UK) и т. п. Разного рода алмазные детекторы являются коммерчески доступными. СА для их изготовления считается даже более предпочтительным, поскольку стабильность его свойств может быть обеспечена стабильностью режимов синтеза (CVD, HPHT). Компания Element Six Ltd. (UK) в 2008 г. дала старт созданию следующего поколения алмазных электронных устройств на основе монокристаллов СА, включая сверхтонкие и наноразмерные.

Практическое применение в электронных устройствах, требующих экстремально высоких характеристик, алмазу, помимо его высокой теплопроводности, обеспечивают высокая подвижность носителей ( $\mu_e \sim 1800$  см<sup>2</sup>/В·с – поликристаллический CVD,  $\mu_e \sim 4500$  см<sup>2</sup>/В·с –

монокристаллический CVD) и высокая энергия смещения атомов (~80 эВ). Особую важность в последнее время приобретают исследования NV-центра в алмазе (точечного оптически активного дефекта с БФЛ при ~1,945 нм) как основы для создания квантового компьютера.

Характеристики реально синтезируемых образцов СА ниже теоретических по причине различного состояния их дефектно-примесной структуры. Она к настоящему времени исследовалась методами спектроскопии (КЛ, ФЛ, ЭПР, ИК, КР). Было выявлено множество оптически активных точечных дефектов в НА и значительно меньше в СА, в частности в люминесценции – в основном со спектрами «месбауэровского типа». Последние ввиду большой ширины запрещенной зоны сBN оказались характерными и для этого материала.

Легирование СА примесями больших размеров, чем собственные атомы (а это все легирующие примеси и атомы катализаторов синтеза), например с целью придания ему полупроводниковых свойств, должно влиять как на прогнозируемые функциональные характеристики СА, так и на его структуру и прочность. Ожидалось, таким образом, что линии в рентгеновских дифрактограммах СА должны быть чувствительны к концентрации в нем примесей, аналогично выявленному нами ранее эффекту на микропорошках сBN, активированному редкоземельными элементами [1]. Интересным представлялось установить связь между структурным состоянием СА и его прочностью.

В настоящей работе исследована структура линий рентгенограмм порошков СА с различным содержанием технологических примесей (Ni, Mn и др.) и их механическая прочность в сравнении с рентгенограммой микропорошка (14/10)

натурального алмаза (НА) – наиболее совершенным и доступным для нас алмазным материалом, взятым в качестве эталона.

Порошки СА были получены в каталитической системе Ni – Mn в условиях высоких давлений. Порошки различной зернистости (63/50, 80/63, 100/80, 125/100, 160/125) выделялись из массы синтезированного порошка (после химической обработки продуктов синтеза) путем ситового анализа. Различная размерность зерен СА свидетельствовала о различных скоростях их роста после нуклеации. Прочность порошков на разрушение (Н/зерно) измерялась согласно ГОСТ 9206–80. Рентгеновские дифрактограммы порошков СА и НА регистрировались на дифрактометре D8 Advance Bruker AXS на  $CuK\alpha$ -излучении, скорость регистрации дифрактограмм (рентгенограмм) составляла  $0,01^\circ/\text{мин}$ . Примесный состав порошков исследовался методом рентгенофлуоресцентного анализа. Микроструктура и морфология зерен оценивалась с использованием сканирующей микроскопии.

**Основная часть.** На рис. 1 представлена зависимость прочности порошков СА от их зернистости. Очевидно, что порошки с зернистостью 100/80 обладают максимальной прочностью. Такого рода экстремальная зависимость является характерной и известна для партий порошков СА, полученных в одном синтезе.

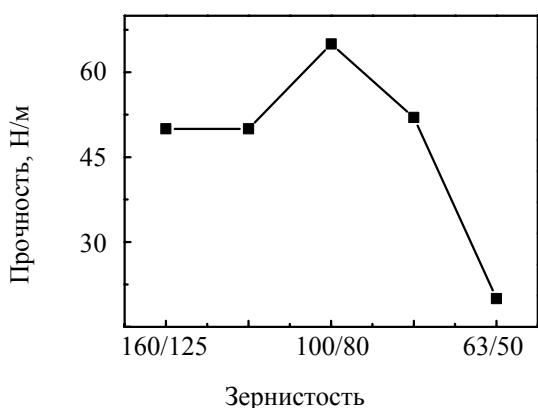


Рис. 1. Зависимость прочности порошков СА от их зернистости

На рис. 2 представлена микроструктура зерен порошков с зернистостью 63/50 и 100/80. Во втором случае морфология зерен является более совершенной, что коррелирует с большей прочностью указанных порошков. Примесный состав порошков с указанной зернистостью оказался различным. Порошки с зернистостью 100/80 содержали примеси Ni и Mn, а малоразмерные порошки (63/50) нет. Общее количество примесей (Cu, Si и Ni, Mn) в порошках СА увеличивалось с повышением зернистости.

Наличие примесей катализаторов (Ni, Mn) в составе порошков 100/80 указывало на благоприятные условия их роста вблизи катализатора, о чем свидетельствуют также их повышенная прочность и морфология зерен.

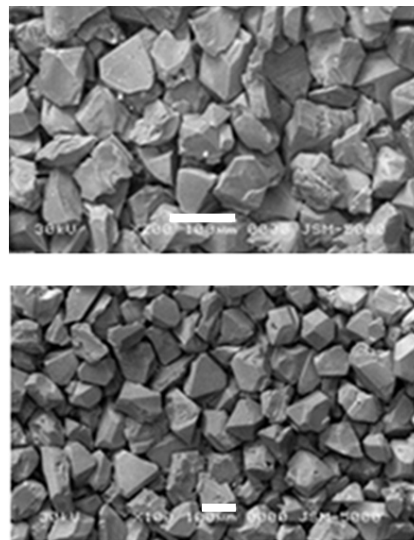


Рис. 2. Микроструктура порошков СА с зернистостью 63/50 (верхний) и 100/80 (нижний). Штрих белого цвета – 100 мкм

РД-анализ показал однофазный состав порошков СА, так как их рентгенограммы содержали только линии (111), (220), (311) и (331), принадлежащие алмазу. В указанных рентгенограммах наблюдалось перераспределение интенсивностей линий в сравнении с эталоном, на рис. 3 – на примере СА 100/80. Указанные наблюдения свидетельствуют о наличии искаженной кристаллической решетки СА (например, 100/80), с одной стороны, и о текстуре зерен – с другой. Характер изменений интенсивностей линий варьировался от одной зернистости порошка СА к другой.

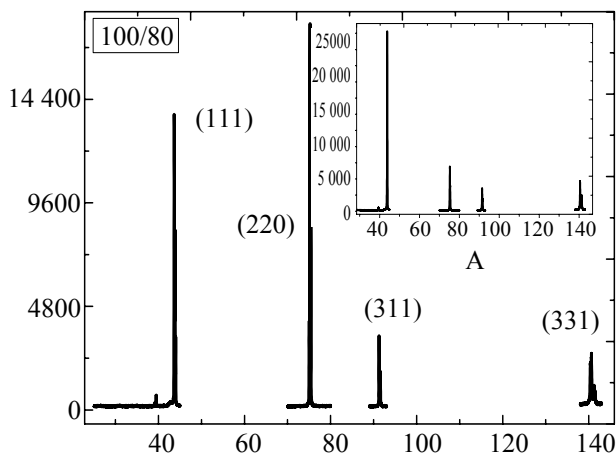


Рис. 3. Рентгенограмма порошка СА (100/80) и эталона, микропорошка НА – на вставке

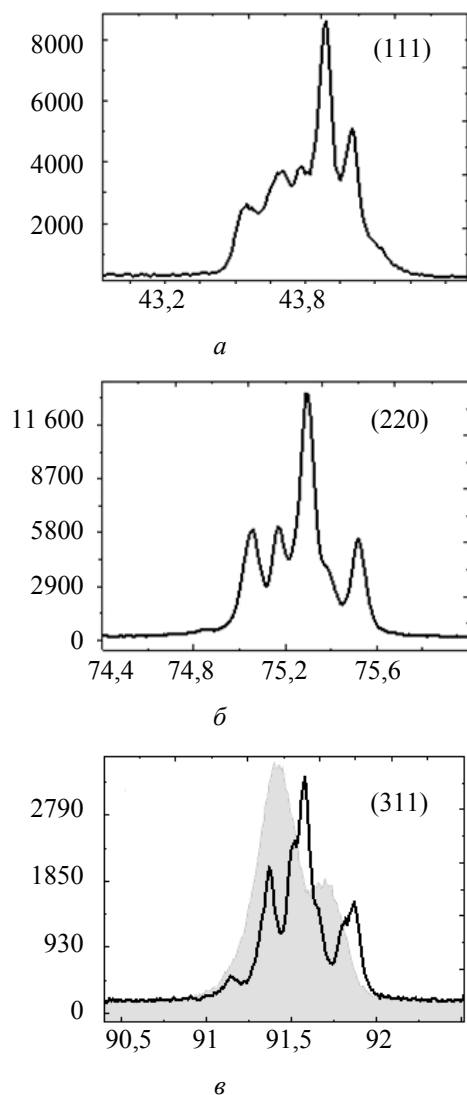


Рис. 4. Линии (111), (220) и (311) (а, б, в) на фоне линии эталона (в) на рентгенограмме порошка СА зернистостью 63/50

Исследовалась форма линий рентгенограмм порошков СА. Установлено, что в рентгенограмме эталонного НА все линии представлены  $K\alpha$ -дублетами. На рентгенограммах порошка СА (63/50) с низкой прочностью линии обладают развитой структурой, не связанной с условиями съемки.

На рис. 4 представлены линии (111), (220) и (311) рентгенограммы СА 63/50, в случае линии (311) – в сравнении с линией рентгенограммы эталона. Линии на рентгенограмме порошка СА (100/80) также не представлены одним дублетом, однако в их структуре содержится меньшее количество компонент (рис. 5), чем для порошка СА 63/50. Установлено, что дополнительные линии в двух упомянутых случаях не принадлежат примесям в СА.

Известно, что причиной расщепления линий на рентгенограмме кубической структуры

(ОЦК и ГЦК) являются ее искажения. Более детально вопрос был освещен нами в [1]. Чем больше число дополнительных линий (в нашем случае  $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -дублетов) в области основной линии рентгенограммы алмаза с ГЦК-структурой, тем более низкосимметричные искажения несет кристаллическая решетка алмаза.

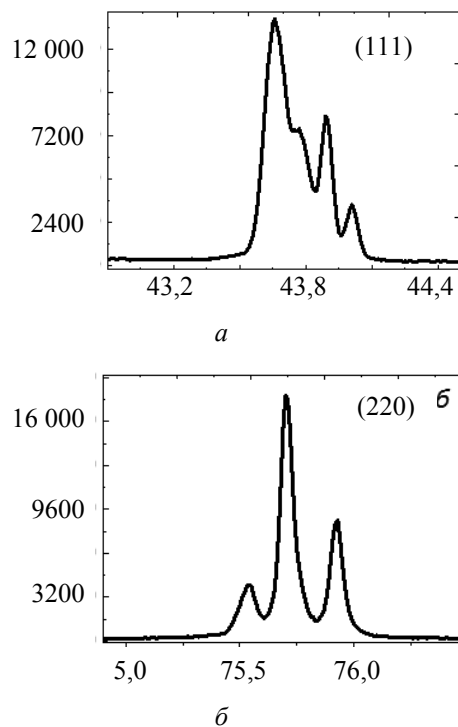


Рис. 5. Линии (111) и (220) на рентгенограмме порошка СА зернистостью 100/80

**Заключение.** Установлено, что кристаллическая решетка СА в форме порошков различной зернистости, содержащего технологические примеси, несет искажения в отличие от эталона НА, линии в рентгенограмме которого уширены (ввиду малой зернистости) и представлены  $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -дублетами. Изменение характера искажений кристаллической решетки алмаза от неупорядоченных низкосимметричных к более упорядоченным и более симметричным сопровождается повышением его прочности.

### Литература

1. Шишонов Е. М., Лугин В. Г. Оценка типа и величины искажений кристаллической решетки кубического нитрида бора, активированного редкоземельными элементами (Eu, Gd, Nd) // Труды БГТУ. 2013. № 6: Физ.-мат. науки и информатика. С. 60–62.

Поступила 01.03.2014