

УДК 535.36;535.37;584.4;537.26

Е. М. Шишонов, В. Г. Лугин

Белорусский государственный технологический университет

**РЕНТГЕНОДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА, ОБЛУЧЕННОГО ЭЛЕКТРОНАМИ**

Развиты представления о радиационной стойкости синтетического алмаза (СА) из исследований рентгенодифрактометрических (РД) спектров СА в форме порошков АС2 различной зернистости с разной прочностью, синтезированных в одном синтезе в каталитической системе Ni – Mn, облученных электронами с энергией 6,5 МэВ дозами $D = 2 \cdot 10^{19}$ и $8 \cdot 10^{19}$ см⁻². РД-спектры СА получены на высокоразрешающем дифрактометре D8 Advance Bruker AXS с использованием опций вращения образца, малой скорости регистрации РД-спектров (0,01°/мин), а также высокой точности определения положения их линий ($\Delta\theta = \pm 0,0001^\circ$).

Установлено, что в соответствии с существующими представлениями о расщеплении линий РД-спектра кристаллического объекта с искаженной кубической кристаллической структурой, кристаллическая решетка СА в форме порошков является искаженной, аналогично cBN, активированному примесями. Выявлено, что облучение СА в форме порошков дозой $D = 2 \cdot 10^{19}$ см⁻² приводит к совершенствованию кристаллической решетки СА в корреляции с исходной прочностью СА: симметрия искажений кристаллической решетки СА повышается, а их абсолютные значения уменьшаются. Увеличение дозы облучения до $D = 8 \cdot 10^{19}$ см⁻² вызывает понижение симметрии искажений кристаллической решетки СА и увеличение их величины. Эффект сопровождается уменьшением параметра кристаллической решетки СА, что является признаком разупрочнения и разупорядочения его кристаллической структуры.

Полученные новые результаты являются основой метода неразрушающего контроля прочности СА любых морфологических форм.

Ключевые слова: синтетический алмаз, порошок, рентгеновская дифрактометрия, искажения, прочность.

E. M. Shishonok, V. G. Luhin

Belarusian State Technological University

**X-RAY DIFFRACTOMETER INVESTIGATIONS
OF SYNTHETIC DIAMOND IRRADIATED WITH ELECTRONS**

The ideas about the radiation resistance of synthetic diamond (SD) in the form of powders are developed from XRD investigations. SD powders (AC2 – in Russian) of various grain size and different strength were synthesized in Ni – Mn catalytic system in the same synthesis cycle. Irradiation with 6.5 MeV electrons of the powders was performed using doses $D = 2 \cdot 10^{19}$ and $8 \cdot 10^{19}$ cm⁻². The XRD analysis of SD powders was carried out on D8 Advance Bruker AXS diffractometer using a sample rotation option. Low-speed rate (0.01°/min) and high-precision angle reproducibility ($\Delta\theta = \pm 0.0001^\circ$) provided very reliable XRD data.

It is established that in accordance with the existing ideas of the lines splitting of XRD patterns of crystal objects with the distorted cubic crystal structure, the crystal lattice of SD in the form of powders is distorted. Similar results were obtained by us in XRD research of cBN activated by impurity. It is established that the irradiation of SD powders with electron dose of $D = 2 \cdot 10^{19}$ cm⁻² leads to the improvement of the SD crystal lattice perfection in correlation with the initial strength of the SD powders: the symmetry of distortions of the crystal lattice of SD enhances and the distortion values decreases. The increase of the dose up to $D = 8 \cdot 10^{19}$ cm⁻² leads the SD crystal lattice to lowering of its distortion symmetry and increasing of the distortions values. The effect is followed by SD lattice parameter decrease that is a sign of SD crystal structure loss of strength and disordering.

The obtained new results are the basis of the method development of nondestructive control of SD strength of any morphological forms.

Key words: synthetic diamond, powder, XRD analysis, distortions, strength.

Введение. Синтетический алмаз (СА) – сверхтвердый материал и широкозонный ($E_g = 5,5$ эВ) полупроводник. Натуральный алмаз существует в природе (НА). Ближайшим аналогом

алмаза является кубический нитрид бора (cBN), который отсутствует в природе. СА, как и cBN, получают различными методами. Классический способ получения указанных материалов

в форме монокристаллов, поликристаллов, порошков и микропорошков – синтез в условиях высоких давлений и высоких температур (НРНТ). Монокристаллы СА крупных размеров получают для нужд ювелирной промышленности, однако в последнее время интерес к монокристаллическому СА определяется его использованием в электронных приложениях наряду с пленками и наноформами. Получение монокристаллов сBN крупных размеров до сих пор технологически является более трудным процессом по сравнению с СА, что сдерживает как исследования сBN, так и его использование в электронике.

Алмаз и сBN обладают уникальными свойствами и дополняют друг друга. Алмаз имеет наибольшую теплопроводность из всех существующих материалов (теоретическая – 2000 Вт/мК), а также твердость и прочность. По этим параметрам алмазу несколько уступает сBN ($E_g = 6,4$ эВ), но превосходит алмаз по радиационной, химической и термической стойкости.

Свойства реально получаемых СА и сBN отличаются от прогнозируемых теоретически, что в значительной степени определяется дефектно-примесной структурой реальных материалов. В частности, основной примесью, определяющей свойства алмазов, является азот. В СА дополнительные несовершенства вносят атомы металлов-катализаторов крупных размеров.

Промышленный синтез СА различных морфологических форм должен гарантировать хорошую повторимость по достижению определенных функциональных свойств материала. Длительное использование электронных устройств на основе алмаза в экстремальных условиях эксплуатации предполагает сохранение указанных выше свойств. Однако, в частности, облучение изменяет дефектную структуру НА и СА, в результате изменяется их цвет, теплопроводность, электропроводность, фиксируются радиационные разупорядочения, наблюдается аннигиляция собственных дефектов кристаллической решетки НА и СА. Особую важность в последнее время приобретают исследования NV и NV^{-1} центров в алмазе как основы для создания квантового компьютера. Облучение алмаза электронами – способ получения центров. Их стабильность – предмет радиационной стойкости СА. Понятие «радиационная стойкость» полупроводника или устройства на его основе подразумевает стабильность их характеристик. Деграция механической прочности – критерий для установления порога радиационной стойкости алмаза.

В настоящей работе исследовался СА в форме порошков АС2 зернистостей 63/50, 80/63, 100/80, 125/100, 200/160, полученных в одном цикле синтеза в условиях высоких давлений,

высоких температур в каталитической системе Ni – Mn. Рентгенодифрактометрические спектры (РД) порошков регистрировались на дифрактометре D8 Advance Bruker AXS (БГУ) на $Cu_{K\alpha}$ излучении. Скорость регистрации РД-спектров составляла 0,01°/мин. Для получения достоверного результата использовалась опция вращения образца при записи его РД-спектров. Порошки СА с различной зернистостью с исходно различной прочностью облучались высокоэнергетичными электронами с энергией 6,5 МэВ дозами $D = 2 \cdot 10^{19}$ и $8 \cdot 10^{19}$ см⁻² при $T = 450$ К.

Ранее порошки СА облучались нами электронами с энергией 4 МэВ в пределах доз $D = 1 \cdot 10^{17}$ – $7 \cdot 10^{17}$ см⁻² в вакууме и атмосфере CO₂. Было установлено, что, начиная с дозы $D = 3 \cdot 10^{17}$ см⁻², наблюдается значительное упрочнение СА и более эффективное – после облучения в атмосфере [1].

Целью настоящей работы являлось развитие представлений о радиационной стойкости СА, облученного электронами, что важно при создании устройств на основе СА для использования в экстремальной электронике (космос, бортовая аппаратура, устройства двойного назначения). Исследовались изменения кристаллической структуры СА при его облучении. В основу метода ее анализа были положены сведения о расщеплении линий РД-спектров сBN, активированного редкоземельными элементами [2, 3], а также порошков СА, обладающих различной прочностью, свидетельствующие об искажениях кристаллической решетки сBN и СА.

Основная часть. Согласно данным, полученным в настоящей работе, кубическая (ГЦК) кристаллическая решетка НА в форме порошка зернистостью 14/10, выбранного в качестве эталона, уже является искаженной. Об этом свидетельствует нелинейный характер зависимости $a(\theta) = f\{R(\theta)$, параметра кристаллической решетки от функции Райли [2], рассчитанных для каждого из рефлексов РД-спектра порошка НА (θ – угол дифракции) (рис. 1).

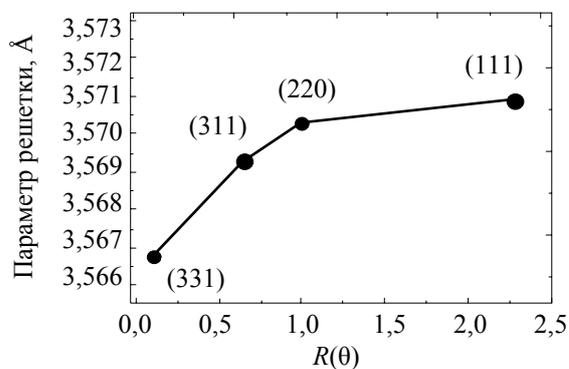


Рис. 1. Зависимость параметра решетки НА (14/10) от функции Райли

Анализ формы линий РД-спектра НА показал, что линия (111), по которой отмечается максимальное отклонение от линейности зависимости $a(\theta) = fR(\theta)$, показывает визуально наблюдаемую асимметрию, что свидетельствует об ее расщеплении и, соответственно, наличии искажений кристаллической решетки НА. Последние, что наиболее вероятно, вызваны примесным азотом.

Характер расщепления линий РД-спектров НА и СА анализировался с учетом уже имеющейся их структуры в форме $\dot{\alpha}_1$ - $\dot{\alpha}_2$ -дублета по $\text{CuK}\dot{\alpha}$ -излучению (вследствие немонохроматичности рентгеновского излучения) с соотношением интенсивностей $\dot{\alpha}_1$ - и $\dot{\alpha}_2$ -компонент, равным двум при их равной полуширине.

Расщепление линий, в нашем случае дополнительное к $\dot{\alpha}_1$ - $\dot{\alpha}_2$ -дублету, является следствием изменения некоторых межплоскостных расстояний между плоскостями $\langle hkl \rangle$ из совокупности $\{hkl\}$ кубической структуры (ГЦК для СА). Следовательно, оказывается нарушенным правило по фактору повторяемости m , согласно которому линия РД-спектра от совокупности $\{hkl\}$ в совершенной кристаллической решетке не расщепляется. Чем больше компонент расщепления линий РД-спектров, тем ниже тип симметрии искажений, тем более несовершенна кубическая кристаллическая решетка.

РД-анализ порошков до облучения без использования опции вращения образцов уже выявил различную структурированность линий в РД-спектрах порошков с различной прочностью. Согласно методологии исследований, наиболее совершенной кристаллической решеткой обладал самый прочный порошок СА с зернистостью 100/80 (рис. 2, 3).

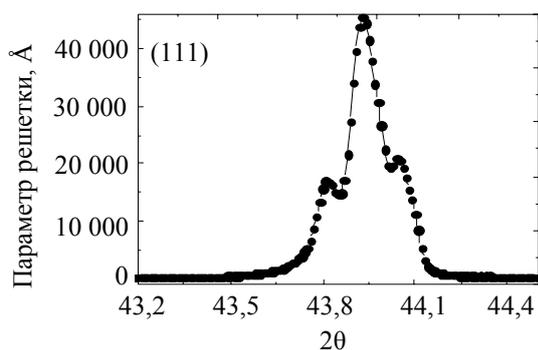


Рис. 2. Линия (111) в РД-спектре СА 100/80, зарегистрированного без опции вращения

Использование далее опции вращения образцов порошков СА при регистрации их РД-спектров позволило получить достоверный результат по вкладу всех существующих плоскостей $\{hkl\}$ из совокупности $\{hkl\}$ в формирование рефлексов hkl РД-спектров СА.

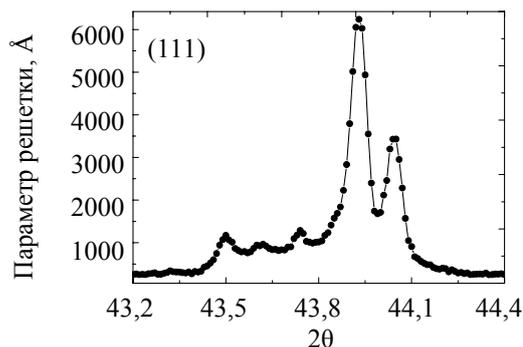


Рис. 3. Линия (111) в РД-спектре СА 125/100, зарегистрированного без опции вращения

На рис. 4, в частности, представлена линия (111) РД-спектра порошка 100/80, зарегистрированного с опцией вращения, а также результат ее компьютерного разложения на два неразрешенных $\dot{\alpha}_1$ - $\dot{\alpha}_2$ -дублета (гауссианы). Малоугловой из них – дополнительная компонента.

Очевидно, что ранее при исследовании микропорошков сBN, активированного редкоземельными элементами, с размером зерна ~ 1 – 2 мкм опция вращения при регистрации их РД-спектров не вносила изменений в картину расщепления линий РД-спектров микропорошков.

РД-анализ порошков СА различной зернистости с различной прочностью, облученных электронами дозой $D = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$, показал, что состояние кристаллической решетки СА в случае всех порошков изменилось. Независимо от зернистости линии в РД-спектрах всех порошков СА оказались сдвинутыми в малоугловую область, а дополнительная структура в составе линий их РД-спектров изменилась по-разному. Линии в РД-спектра изначально более прочного порошка СА 100/80 оказались наиболее симметричными, а дополнительные линии в их составе – менее интенсивными, например в случае линии (111) (рис. 5), либо находящимися на очень близком угловом расстоянии к основной линии, как в случае линии (331).

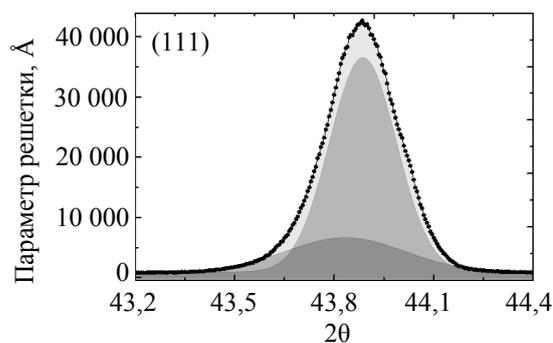


Рис. 4. Линия (111) в РД-спектре СА 100/80, (опция вращения). Тонем показаны компоненты-гауссианы компьютерного разложения

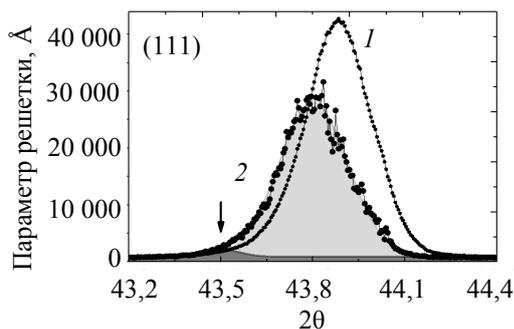


Рис. 5. Линии (111) в РД-спектрах (опция вращения) СА 100/80 до (1) и после (2) облучения дозой $D = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$. Тонем показаны компоненты-гауссианы компьютерного разложения

В обоих случаях результат свидетельствовал об уменьшении величины искажений при неизменности их типа (количество дополнительных компонент не изменяется) кристаллической решетки СА в результате первого раунда облучения. Об улучшении структурного совершенства СА после облучения указывают также зависимости $a(\theta) = f\{R(\theta)\}$, характер которых приблизился к линейному, что видно из рис. 6 на примере порошка СА с зернистостью 100/80. Далее порошки СА облучались электронами дозой $D = 6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$, в итоге получалась совокупная доза $D = 8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$. К сожалению, экспериментальные возможности не позволили проводить облучение СА по дозе с более малым шагом.

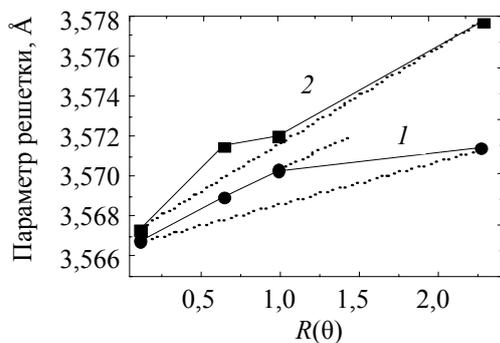


Рис. 6. Зависимости параметра решетки СА в форме порошка 100/80 до (1) и после (2) облучения дозой $D = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ от функции Райли

В результате второго раунда облучения состояние кристаллической решетки СА претерпело изменения иного характера по сравнению с первичным. Независимо от зернистости максимумы линий РД-спектров порошков СА в различной степени сдвинулись в область больших углов, а для некоторых линий – даже по сравнению с их положением в РД-спектрах необлученных порошков (рис. 7).

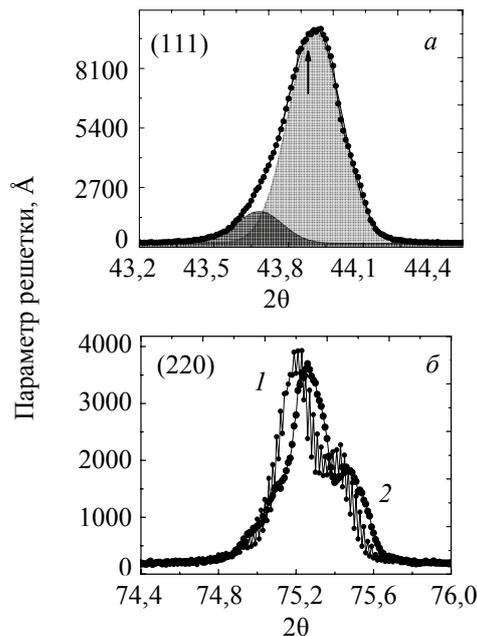


Рис. 7. Линия (111) в РД-спектре (опция вращения) СА 100/80 после облучения дозой $D = 8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ (а) и линия (220) в РД-спектре СА 100/80 (б) до (1) и после (2) облучения. Тонем обозначены компоненты компьютерного разложения, стрелкой – положение максимума линии (111) до облучения порошка

Кроме смещения, линии в РД-спектрах порошков СА всех зернистостей стали более асимметричными и обладали более выраженной структурой (рис. 7). Построение для облученных вторично порошков СА зависимостей $a(\theta) = f\{R(\theta)\}$ выявило изменение их характера за счет уменьшения параметра кристаллической решетки СА (рис. 8) даже по сравнению с необлученными порошками.

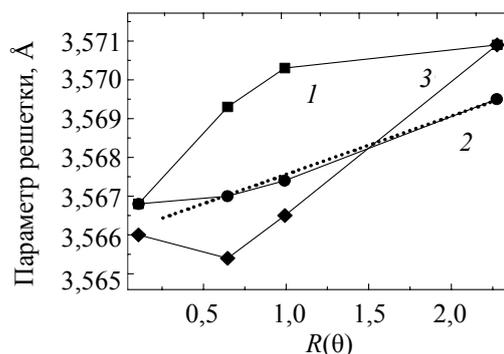


Рис. 8. Зависимости параметра решетки СА в форме порошка СА 100/80 от функции Райли до (1) и после облучения дозой $D = 8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ (2) и 200/160 – дозой $D = 8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ (3)

И в этом случае наибольшую близость к линейной показала зависимость для СА в форме изначально наиболее прочного порошка 100/80

с наименее искаженной кристаллической структурой. Очевидно, что упрочнение кристаллической решетки СА, достигнутое при первичном облучении, сменяется ее разупрочнением при вторичном облучении вследствие множественного образования вакансий и вывода собственных атомов углерода на поверхность СА.

Заключение. Установлена приблизительная доза $D \approx 8 \cdot 10^{19}$ см⁻² облучения СА электронами, приводящая к началу деградации кристаллического совершенства СА в форме индустри-

альных порошков АС2. Чем совершеннее СА и прочнее порошок, тем совершеннее структура СА в пределах достигнутой дозы.

Метод рентгенодифрактометрического анализа является неразрушающим методом контроля деградации прочности синтетического и натурального алмаза вследствие радиационного воздействия любой природы. Указанный метод может быть использован в процессе облучения при наличии соответствующего оборудования.

Литература

1. Способ упрочнения алмаза: пат. 2282 Респ. Беларусь МПК С30В 29104, С30В 33104, С01В 31/06 / В. Б. Шипило, Е. М. Шишенок, Ф. П. Коршунов, Г. П. Попельнюк; заявитель Ин-т физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси. № 950818; заявл. 11.08.1995; опубл. 30.09.1998 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 1998. № 3. С. 158.
2. Структурные исследования микропорошков кубического нитрида бора, активированного редкоземельными элементами / Е. М. Шишенок [и др.] // Порошковая металлургия. 2011. Т. 50, № 11–12. С. 95–114.
3. Шишенок 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.

References

1. Shipilo V. B., Shishonok E. M., Korshunov F. P., Popel'nyuk G. P. *Sposob uprochneniya almaza* [Method of diamond hardening]. Patent BY, no. 2282, 1998.
2. Shishonok E. M., Steeds J. W., Pysk A. V., Mosunov E. O., Abdullaev O. R., Yakunin A. S., Zhigunov D. M. Structural studies of micropowders of cubic boron nitride activated with rare earth elements. *Poroshkovaya metallurgiya* [Powder metallurgy and metal ceramics], 2011, vol. 50, no. 11–12, pp. 95–114 (In Russian).
3. Shishonok E. M., Lugin V. G. Estimation of distortions' type and value of crystal lattice of cubic boron nitride activated with rare earth elements (Eu, Gd, Nd). *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2013, no. 6: Physical-mathematical sciences and informatics, pp. 60–62 (In Russian).

Информация об авторах

Шишенок Елена Михайловна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: eshishonok@tut.by

Лугин Валерий Геннадьевич – кандидат химических наук, доцент, директор Центра физико-химических методов исследования. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Lugin_Valery@mail.ru

Information about the authors

Shishonok Elena Mikhaylovna – Ph. D. (Physics and Mathematics), Assistant Professor, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: eshishonok@tut.by

Lugin Valery Gennad'yevich – Ph. D. (Chemistry), Assistant Professor, Director of the Center of Physical and Chemical Investigation Methods. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Lugin_Valery@mail.ru

Поступила 05.03.2015