

2. Новиков Н. В., Никитин Ю. И., Петасюк Г. А. Компьютерное диагностическое сито для идентификации зернистости и зернового состава микроскопических проб алмазных шлифпорошков // Сверхтвердые матер. – 2003. – № 3. – С. 71–83.
3. Лавриненко В. И., Шепелев А. А., Петасюк Г. А. Модели формы зерен СТМ // Сверхтвердые материалы. – 1994. – № 5 – 6. – С. 18–21.

Поступила 31.05.10

УДК 621.921.34-492.2:536.421.5:539.89

К. А. Свирид¹; І. Б. Янчук², канд. фіз.-мат. наук; **Л. О. Романко¹**, канд. техн. наук;
В. С. Гаврилова¹; О. О. Бочечка¹, д-р техн. наук; **А. А. Кончіц²**, д-р фіз.-мат. наук;
А. В. Єфанов²

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ
²Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, м. Київ

ЗМІНА НАПРУЖЕНОГО СТАНУ ЛЕГОВАНИХ БОРОМ АЛМАЗНИХ КРИСТАЛІВ ПРИ СПІКАННІ В АПАРАТІ ВИСОКОГО ТИСКУ

Microcrystalline structure and stress state of boron doped diamond micro crystals and pressure sintered polycrystalline compacts using Raman scattering spectroscopy were studied.

Вступ

Використання нетрадиційних розчинників вуглецю сприяє підвищенню ефективності синтезу та поліпшенню властивостей алмазу. У 1975 р. в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України був розроблений спосіб синтезу алмазу з використанням сплаву MgZn як розчинника. За допомогою цього способу отримали кристали з напівпровідниковими властивостями. Таких властивостей монокристал алмазу набирає за рахунок бору, що міститься у графіті як неконтрольована домішка і при входженні в ґратку алмазу як домішка заміщення утворює електропровідні акцепторні центри в разі, якщо кількість атомів бору перевищує кількість атомів азоту у вузлах алмазної ґратки. За використання зазначеного способу синтезу це досягається за рахунок того, що Mg в умовах синтезу зв'язує азот (утворює нітрид магнію). Мета цієї роботи – встановити вплив бору при введенні його в ростову систему на мікроструктуру та рівень внутрішніх напружень алмазних кристалів і спечених з них полікристалів.

Методика дослідження

Синтез алмазів здійснювали в системі Mg–Zn–B–C за тиску близько 8 ГПа і температури близько 1700 °С в апараті високого тиску (АВТ) типу "тороїд" [1]. Шихта складалася з однорідної суміші порошку сплаву Mg–Zn–B і спектрально чистого графіту. Концентрація бору в шихті становила 0,33 ат.%. Термодинамічні параметри синтезу добирали так, щоб забезпечувалась максимальна швидкість утворення алмазу.

Продукт синтезу піддавали термохімічному обробленню з метою видалення металів та неалмазного вуглецю. Розмір частинок синтезованих алмазних порошоків становив 12–390 мкм.

Спінання алмазного мікропорошку здійснювали в тому самому АВТ за тиску 7,7 ГПа та температури 1300–1900 °С упродовж 20 с. Параметри спінання відповідають термодинамічній області стабільності алмазу. Спечені полікристали мали форму дисків діаметром 8 мм та товщиною 2 мм. Густина спечених полікристалів визначали гідростатичним зважуванням у дистильованій воді.

Поверхня полікристалів утворена з алмазних зерен, розміри яких приблизно збігаються з розмірами вихідних монокристалів алмазу.

Спектри комбінаційного розсіяння світла (КРС) полікристалів вимірювали в двох спектральних областях – "алмазній" ($1280\text{--}1390\text{ см}^{-1}$) та "графітовій" ($1100\text{--}1800\text{ см}^{-1}$). Спектри збуджували аргоним лазером з довжиною хвилі 488 нм, реєстрували ПЗЗ-фотоприймачем. Для визначення частотного положення смуг та їх півширини спектри КРС апроксимували функціями Лоренца.

Характеристики зразків спечених полікристалів наведені в таблиці.

Параметри досліджуваних зразків

Номер-зразка	Температура спікання, °С	Положення смуги КРС ν_p , см^{-1}	Зміщення смуги КРС відносно лінії природного алмазу $\Delta\nu$, см^{-1}	Напруження σ , ГПа
1	1300	1332,4	0,1	0,05
2	1450	1333,3	1,0	0,52
3	1600	1334,6	2,3	1,21
4	1750	1335,1	2,8	1,47
5	1900	1334,8	2,5	1,32

Результати та їх обговорення

Спектри КРС легованих бором алмазних полікристалів

Досліджували серію зразків легованих бором алмазних полікристалів, спечених за різної температури із синтезованого алмазного мікропорошку.

Спектри КРС алмазних полікристалів, зняті в діапазоні "алмазного піку", показані на рис. 1.

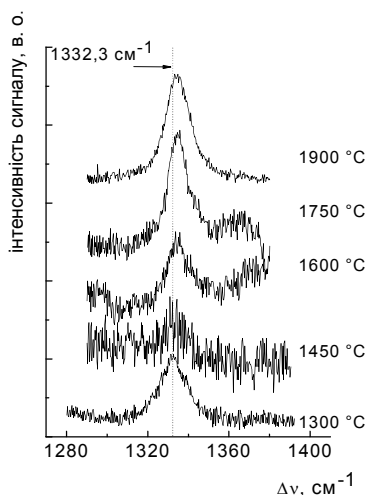


Рис. 1. Спектри КРС легованих бором алмазних полікристалів

На всіх спектрах спостерігається смуга, пов'язана з одиничною T_{2g} -модю. Порівняно з параметрами смуги КРС чистого природного кристалічного алмазу (центр – $1332,3\text{ см}^{-1}$, півширина – 2 см^{-1}) ці смуги зміщені у височастотну область та розширені. Як бачимо, співвідношення "сигнал/шум" в усіх спектрах різне, що зумовлює різні значення похибки при апроксимації.

У результаті дослідження полікристалів у "графітовій" ($1100\text{--}1800\text{ см}^{-1}$) області не було виявлено смуг D та G, що свідчило б про наявність sp^2 -гібридизованого вуглецю (рис 2).

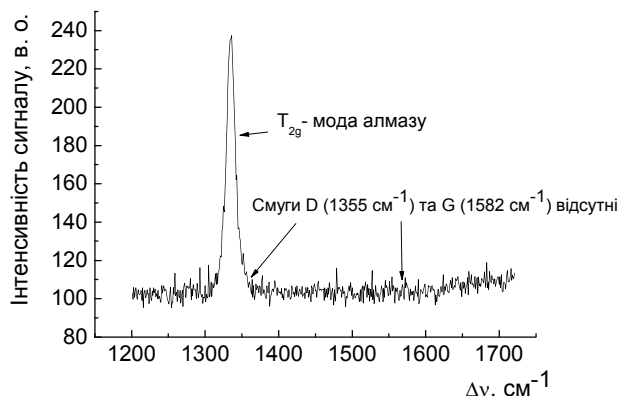


Рис. 2. Типовий спектр КРС алмазного полікристалу у "графітовій" області.

Спектри КРС легованих бором алмазних кристалів

З метою вивчення природи зміщення алмазної моди в полікристалах досліджували спектри КРС вихідних легованих бором алмазних кристалів. Враховуючи, що їх розміри становили 80–120 мкм, були здійсненні мікрораманівські виміри на спектральному комплексі Jobin-Ivon T64000 при 40-кратному збільшенні. Типовий спектр кристалу алмазу показаний на рис. 3.

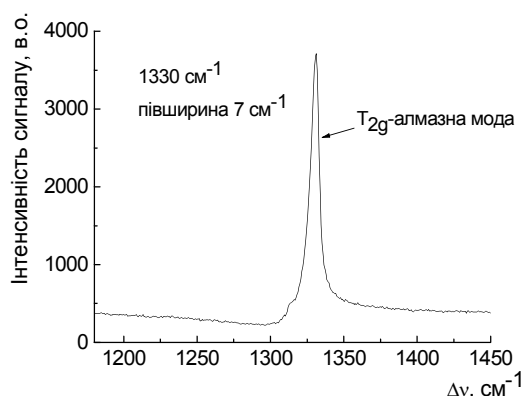


Рис. 3. Типовий спектр КРС легованого бором одиночного монокристалу алмазу розміром близько 80 мкм

Спектр складається з одного піку, пов'язаного з однією T_{2g} -моду, частотою 1330 cm^{-1} та півшириною 7 cm^{-1} . Порівняно з природним алмазом піки КРС усіх досліджених одиночних синтетичних кристалів зміщені в низькочастотну область та дещо розширені. Слідів смуг D та G не спостерігається. Зміщення положення алмазного піку є доказом наявності напружень розтягу у кристалах, зумовлених, імовірно, присутністю бору. Справді, бор в алмазах утворює В–С зв'язки, довжина яких ($1,33 \text{ \AA}$) на 15 % менша за довжину С–С зв'язків ($1,54 \text{ \AA}$) [2]. Це зумовлює розтяг сусідніх з бором пар вуглецевих атомів в алмазній ґратці, що фіксується на спектрах КРС [3].

Аналіз спектрів КРС

Спектри КРС апроксимували за допомогою пакету Origin. Залежно від співвідношення "сигнал/шум" були отримані різні похибки при визначенні частотного положення піку. Отримані в результаті апроксимації спектрів КРС алмазних полікристалів параметри смуг наведені в таблиці.

При стисненні алмазу смуга КРС лінійно зміщується у високочастотну область [4]. Залежність такого зміщення $\Delta\nu$ від прикладеного тиску σ записується у вигляді [5]

$$\Delta\nu = \nu - \nu_0 = \sigma\alpha,$$

де ν – частота, на якій спостерігається пік КРС; ν_0 – частота, на якій спостерігається пік КРС у природному алмазі за відсутності напружень; α – коефіцієнт стиснення. За кімнатної температури $\nu_0 = 1332,3 \text{ см}^{-1}$, півширина становить близько 2 см^{-1} ; $\alpha = 1,9 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$. Результати розрахунків наведені в таблиці та графічно зображені на рис. 4. Як бачимо, для всіх зразків полікристалів характерне напруження стиску.

Таким чином, у процесі формування полікристалу система кардинально змінює властивості. Під дією температури та зовнішнього квазі-гідростатичного тиску вихідні "розтягнуті" монокристали алмазу трансформуються у стиснуті кристаліти. Спробуємо пояснити можливий механізм такого перетворення структури.

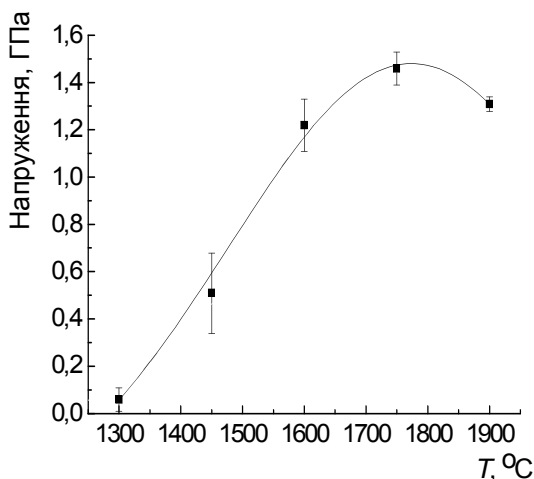


Рис. 4. Залежність залишкового напруження в легованих бором алмазних полікристалах від температури спікання

Сумарне внутрішнє стиснення $\sum\sigma_{\text{внутр}}$ у полікристалічних алмазних компактах може виникати завдяки домішкам, що мають більший ковалентний радіус, ніж вуглець, і взаємодії через границі зерен [5]. Але, як показали результати КРС-вимірювань одиничних алмазних кристалів, бор спричиняє протилежний ефект – розтяг кристалічної ґратки. Водночас у полікристалах, спечених з таких алмазних мікропорошків, не виявлено sp^2 -гібридизованого вуглецю, який міг би зумовити стиснення ґратки [6]. З огляду на викладене доходимо висновку, що стиснення алмазних кристалітів у полікристалах в проведених експериментах не зумовлюється наявністю домішок.

У процесі спікання полікристалу під дією зовнішнього тиску зерна алмазів стискають одне одного, внаслідок чого виникають пластична деформація та взаємопроникнення алмазних зерен.

Структурний аспект пластичної деформації при дії на алмазні мікропорошки високого тиску та температури досліджений ґрунтовно [7–10]. Пластична деформація пов'язана з двійникуванням, зародженням та рухом дислокацій (за невисоких температур – часткових дислокацій Шоклі, за більш вищих – повних дислокацій), перетинанням мікродвійників, границь і нагромаджень дислокацій, трансформаціями утвореної структури, що зумовлюють перетворення мікродвійників на границі міжзеренного типу та фрагментації вихідних зерен, перебігом релаксаційних відновних процесів [9].

Методами електронної мікроскопії та рентгеноструктурного аналізу встановлено кореляцію між зміною ширини лінії 331 алмазу та процесами структуроутворення за підвищення температури спікання алмазного порошку [10]. Так збільшення ширини лінії 331 алмазу пов'язане з процесами, що зумовлюють збільшення ступеня пластичної деформації (мікрореформації ґратки), а зменшення – з перебігом релаксаційних відновних процесів [10].

Характеристика цих процесів описана в [8]. Динамічне повернення в зернах алмазу за рахунок ковзання і переповзання дислокацій значно загальмоване [8]. Визначальними є такі перебудови: подальше розупорядкування в зернах з високою щільністю дисперсних двійників; субдисперсна фрагментація; релаксація напружень в границях двійників з утворенням скупчень дислокацій; локальне розвертання двійників. Фазове перетворення алмаз – графіт так само є способом релаксації напружень у полікристалічному алмазі.

Таким чином, з підвищенням температури спікання від 1300 до 1700 °С зростає ступінь пластичної деформації алмазних зерен, що супроводжується підвищенням внутрішніх напружень. Подальше підвищення температури спікання до 1900 °С викликає релаксаційні відновлювальні процеси, що зумовлює зменшення зазначених напружень.

Також зауважимо, що збільшення залишкових напружень в алмазних полікристалах корелює з підвищенням густини зразків (рис. 5).

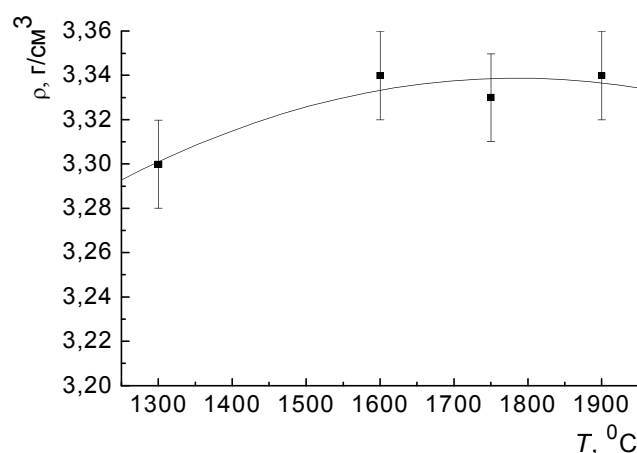


Рис. 5. Залежність густини алмазних полікристалів від температури спікання

Зменшення кількості дефектів з підвищенням температури повинно також сприяти поліпшенню співвідношення сигнал/шум спектрів КРС та зменшенню півширини алмазного піку. Проте за температури спікання 1450 °С інтенсивність сигналу КРС різко знижується (див. рис. 1), що свідчить про зниження якості кристалічної структури алмазного полікристалу. Причиною такого зниження може бути утворення кластерів карбіду бору, проте ця гіпотеза потребує ґрунтовнішого дослідження.

Висновки

1. Синтез у системі Mg–Zn–B–C дає змогу отримати леговані бором алмазні кристали розміром близько 100 мкм з високим рівнем кристалічної досконалості, що не містять видимих слідів sp²-гібризованого вуглецю. Їх кристалічна ґратка дещо розтягнута, імовірно, внаслідок коротшої довжини зв'язків B–C порівняно зі зв'язками C–C.

2. У процесі формування полікристалу система кардинально змінює властивості. Під дією температури та зовнішнього квазігидростатичного тиску вихідні "розтягнуті" монокристали алмазу трансформуються на стиснуті кристаліти.

3. З підвищенням температури спікання від 1300 до 1700 °С залишкові напруження стиску в полікристалах зростають внаслідок збільшення ступеня пластичної деформації алмазних частинок; подальше підвищення температури спікання до 1900 °С зумовлює перебіг релаксаційних відновних процесів, що спричинює зниження внутрішніх залишкових напружень.

Література

1. Шульженко А. А., Гаргин В. Г., Шишкин В. А., Бочечка А. А. Поликристаллические материалы на основе алмаза. – К.: Наук. думка, 1989. – 192 с.

- Rongbin Li, Yongbin Dai, Xiaojun Hu et al. Molecular dynamics simulation of boron implanted into diamond (001) 2x1 reconstruction surface // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2003. – V. B, No 211. – P. 91–99.
- Li H.S., Qi Y.X., Gong J.H. et al. High-pressure synthesis and characterization of thermal-stable boron-doped diamond single crystals // Int. J. Refractory Metals & Hard Mater. – 2009. – V. 27. – P. 564–570.
- Grimsditch M. H., Anastassakis E., Cardona M. Effect of uniaxial stress on the zone-center optical phonon of diamond // Phys. Rev. B. – 1978. – V. 18. – P. 901–904.
- Bergman L., Nemanich R. J. Raman and photoluminescence analysis of stress state and impurity distribution in diamond thin films // J. Appl. Phys. – 1995. – V. 78, No 11. – P. 6709–6719.
- Yanchuk I. B., Valakh M. Ya., Vul' A. Ya. et al. Raman scattering, AFM and nanoindentation characterization of diamond films obtained by hot filament CVD // Diamond & Related Mater. – 2004. – V. 13. – P. 266–269.
- Britun V. F., Oleynik G. S., Semenenko N. P. Deformation process during high-pressure sintering of the diamond powders produced by catalytic synthesis // J. Mater. Sci. – 1992. – V. 27, No 16. – P. 4472–4476.
- Олейник Г. С., Даниленко Н. В., Бочечка А. А., Ночевкин С. А. Особенности структурного состояния поликристаллического алмаза, полученного в высокотемпературной области спекания // Сверхтвердые матер. – 1997. – № 6. – С. 32–41.
- Бритун В. Ф., Олейник Г. С. Закономерности механического двойникования алмаза и сфалеритного нитрида бора при высоких давлениях и температурах // Электронная микроскопия и прочность материалов. –К: Изд-во ИПМ АН УССР, 1991. – С. 65–78.
- Ночевкин С. А., Олейник Г. С. Бародинамическая полигонизация и рекристаллизация алмаза // Изменение свойств материалов под действием высоких давлений. –К: Изд-во ИПМ АН УССР, 1986. – С. 39–46.

Надійшла 29.06.10

УДК 621.921.34-492.2:536.421.5:539.89

Э. Н. Луцак; Л. А. Романко, канд. техн. наук, А. А. Бочечка, д-р техн. наук

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАСПЛАВА КОБАЛЬТ–ВОЛЬФРАМ СО СФОРМИРОВАННОЙ ИЗ АЛМАЗНОГО ПОРОШКА СРЕДОЙ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ И ТЕМПЕРАТУРЕ

Migration of cobalt and tungsten melt in the environment formed by the action of the pressure of 8 GPa on the diamond nanopowder UDD has been studied. Results of wetting of diamond compact by the cobalt-tungsten and copper-titanium melts in the same conditions are presented.

Введение

Спекание алмазных порошков в присутствии металлов группы железа, в частности кобальта, активизирует процесс, снижает температуру спекания и позволяет получить поликристаллический композит с улучшенными физико-механическими свойствами [1]. С введением вещества, образующего с алмазом стойкие химические соединения в термобарических условиях, которые реализуются в аппарате высокого давления (АВД), повышается термостабильность получаемого алмазного композита. К таким веществам относятся карбидообразующие элементы. Для выбора термобарических параметров получения таких композитов необходимо