

ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ТРАВЛЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДИЕНТА

Е. М. Супрун

Младший научный сотрудник*

E-mail: alona_suprun@mail.ru

С. А. Ивахненко

Член-корреспондент НАН Украины,
доктор технических наук, профессор*

E-mail: sioz@ismv13.kiev.ua

*Отдел кинетики кристаллизации монокристаллов
сверхтвердых материалов и технологий
их получения и применения
Институт сверхтвердых материалов
им. В. М. Бакуля НАН Украины
ул. Автозаводская, 2а, г. Киев, Украина, 04074

Монокристаллы алмаза, что были отримані методом температурного градієнту, досліджували за допомогою вибіркового травлення. Травлення проводили з допомогою нітриду калію та гідроксиду калію при атмосферному тиску та температури 550÷580 °С. Показано, що монокристаллы алмаза мають високий рівень досконалості та повільно травляться при даних температурах

Ключові слова: монокристаллы алмаза, дислокаційна структура, вибіркоче травлення, нітрид калію, ямки травлення

Монокристаллы алмаза, полученные методом температурного градиента, исследовались с помощью избирательного травления. Травление проводили с помощью нитрида калия и гидроксида калия при атмосферном давлении и температуре 550÷580 °С. Показано, что монокристаллы алмаза обладают высокой степенью совершенства и низкой травимостью при этих температурах

Ключевые слова: монокристаллы алмаза, дислокационная структура, избирательное травление, нитрид калия, ямки травления

1. Введение

Развитие методов получения монокристаллов алмаза позволяет получать кристаллы с разными степенями структурного совершенства. Современное развитие монокристаллов алмаза на затравке методом температурного градиента позволяет получать монокристаллы типов Ib, IaA, IIa, IIb [1–4]. В Институте сверхтвердых материалов НАН Украины проведены широкомасштабные работы относительно получения структурно-совершенных монокристаллов алмаза с различными свойствами; это позволяет исполнять на них последовательные исследования структуры образцов, полученных при разных условиях роста и путем после ростовой обработки.

Обычно кристаллы алмаза имеют значительное количество точечных, линейных и планарных дефектов, которые определяют их свойства. Точечные, дефектно-примесные центры и планарные дефекты для алмаза исследованы достаточно полно [5]. Дислокационная структура кристаллов алмаза, полученных путем выращивания на затравке при высоких давлениях и температурах, изучены мало, хотя они влияют на механические свойства кристаллов и их напряженное состояние. Поэтому исследование дислокационной структуры монокристаллов алмаза является актуальным.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Одним из наиболее доступных и разработанных методов выявления дислокаций является избирательное травление кристаллов. Метод избирательного травления применяется для выявления в кристаллах алмаза дефектов, которые в значительной степени определяют физические свойства. Этот метод даёт возможность выявлять дислокации связанные с плоскостями скольжения.

Травлению монокристаллов алмаза посвящено большое количество работ. Исследователи использовали разные травители и способы травления. Одним из первых был Г. Розе, еще в 80-х годах XIX в. В работе [6] избирательное травление проводили в расплаве нитрата калия, при температуре 500÷550 °С. Также проводили испытания в нитрате натрия [7] и карбонате натрия [8] при температуре от 540 ° до 600 °С. В работах А. В. Варшавского для травления использовали воздух, травление происходило в электропечи при 1000 °С [9, 10]. В работе [11] травление проводили в хлорате калия при 540 °С и калиевой селитре при температуре 540 °С

Для природных алмазов характер и скорость травления определяются в основном температурой и качеством кристалла. Зависимость характера травления от темпе-

ратуры выражается в основном во времени. Для каждого кристалла существует свой температурный режим, при котором происходит избирательное травление [11].

Изучение и сравнительный анализ травления алмаза в расплавах нитратов позволяет обосновывать кристалломорфологическую эволюцию в постростонных процессах [12]. С помощью метода избирательного травления разработан метод оценки качества природных и синтетических алмазов [13]. Выращенные на затравке кристаллы в беспрессовых аппаратах типа «разрезанная сфера» [14] исследовались с помощью травления в расплаве KNO_3 . Установлено, что значительные области монокристаллов не содержат дислокационных дефектов, эти области могут занимать до 90 % кристалла. Поэтому было решено провести избирательное травление монокристаллов алмаза, полученным методом температурного градиента.

3. Цель и задачи исследования

Физические свойства монокристаллов алмаза, полученных методом температурного градиента, в зависимости от условий выращивания, могут отличаться, важна количественная идентификация дефектно-структурного состояния и его влияния на физические свойства. В работах [15, 16] описывается, что фигуры травления на гранях синтетических алмазов похожи на фигуры при травлении природных кристаллов. Поэтому целью работы было подобрать методику травления и исследовать ямки травления монокристаллов алмаза, полученных методом температурного градиента.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- определить оптимальные травители;
- найти температурные режимы травления;
- провести избирательно травление разных типов кристаллов алмаза.

4. Методы исследований монокристаллов алмаза, полученных методом температурного градиента

Для исследований были взяты образцы монокристаллов алмаза, полученные методом температурного градиента [17]. Кристаллы выращены с использованием аппарата высокого давления типа «Тороид» [18] в области термодинамической стабильности при давлении 5,7–6,1 ГПа и температуре 1420–1450 °С. Образцы алмаза имели кубооктаэдрический габитус размерами 2–4 мм; масса кристаллов 0,1–0,26 ст. Исследования проводились на пластинах (рис. 1, а–в), полученных путем шлифования параллельно плоскости (100). Полученные таким образом пластины имели толщину ~1 мм, при отклонении от параллельности не более 1°.

Для проведения исследований необходимо добиться чистоты кристаллов, поскольку загрязнения поверхности могут привести к нестабильности результатов. Поэтому примеси на поверхности кристаллов удаляли смесью соляной и азотной кислот, после чего кристаллы обрабатывались хромовой смесью. После завершения реакции промывали в дистиллированной воде.



Рис. 1. Пластины монокристаллов алмаза: а – тип Ib, масса 0,13 ст; б – тип IIa, масса 0,16 ст; в – тип IIb, масса 0,26 ст

Очищенные таким образом кристаллы подвергались избирательному травлению. Испытания проводили с использованием щелочного травления в платиновом тигле при атмосферном давлении и температуре 550 ± 10 °С $\sim 580 \pm 10$ °С. Кристаллы травили в муфельной печи с применением гидроксида калия и нитрата калия. Используемая муфельная печь автоматически поддерживала заданную температуру. Время травления варьировалось от 10 до 30 мин. После сплавления кристаллы обрабатывались сначала в азотной кислоте, а затем в растворе гидроксида калия с добавлением пероксида водорода. Потом тщательно отмывались и кипятились в дистиллированной водой для удаления остатков реактивов. После окончания промывки кристаллы сушили на воздухе. После травления поверхность кристаллов исследовали с помощью металлографического микроскопа «Neophot 2».

5. Исследование монокристаллов алмаза методом избирательного травления

После анализа литературных источников было принято решение начать травление наших образцов с температуры 550 °С. Первый этап травления провоя дили в течении 10 минут. Из табл. 1 видно, что у каждого из кристаллов происходила потеря массы. Хотя в местах, где до травления наблюдались царапины, полученные при шлифовании, начали проявляться ямки, похожие на ямки травления, в остальных местах поверхность была зеркально гладкой.

Таблица 1

Потеря массы кристаллов алмаза разных типов

Тип кристалла	t, мин	m, ct	m, ct	Δm , ct
IIb	10	0,256	0,2555	0,0005
	10	0,2555	0,2535	0,002
	10	0,2535	0,2525	0,001
	25	0,2525	0,252	0,0005
	30	0,252	0,2475	0,0045
Ib	10	0,1305	0,1245	0,006
	10	0,1245	0,1225	0,002
	10	0,1225	0,117	0,0055
	25	0,117	0,1095	0,0075
	30	0,1095	0,1085	0,001
IIa	10	0,159	0,1585	0,0005
	10	0,1585	0,1585	0
	10	0,1585	0,157	0,0015
	25	0,157	0,1555	0,0015
	30	0,1555	0,155	0,0005

Второй этап травления проходил при температуре 580 °С так же на протяжении 10 мин. После травления проводили анализ полученных результатов. Процесс

травления прошел более активно, плоскости покрывались углублениями и шероховатостями [13]. При этом дислокационные ямки травления не проявились; хотя на кристаллах типа Па в нескольких местах появились ямки, похожие на дислокационные.

Параметры третьего этапа травления были такими же, как и второго. Картины травления второго и третьего этапов существенно не отличались.

После анализа полученных результатов решили увеличить время травления до 25 мин. Картины травления после четвертого этапа были похожи со вторым и третьим этапом. При этом наблюдалась потеря массы. Хотя ямки на кристаллах типа Па были плоскодонными, а не пирамидальными. Это дало возможность предположить, что они не являются ямками травления [12].

Последующий этап травления проводили еще 30 минут. Картины травления практически не менялись, только стали более заметны шероховатости.

Как можно увидеть на рис. 2–4 после 85 мин. травления дислокационные ямки не начали проявляться. Это свидетельствует о высоком совершенстве кристаллов. Ямки травления на начальных этапах не переходили в дислокационные. Это были поверхностные дефекты, связанные с механической обработкой, а также точечные дефекты, которые впоследствии растравливались.

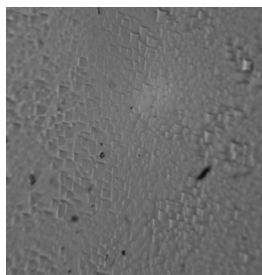


Рис. 2. Изменение поверхности образца алмаза типа Ib после травления (X 1000). Время травления 85 мин

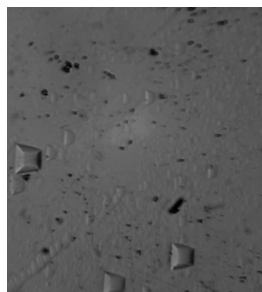


Рис. 3. Изменение поверхности образца алмаза типа IIa после травления (X 1000). Время травления 85 мин

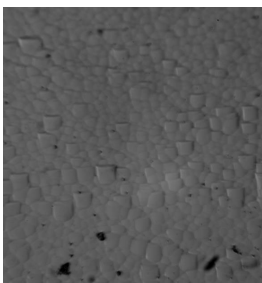


Рис. 4. Изменение поверхности образца алмаза типа IIb после травления (X 1000). Время травления 85 мин

Для дальнейшего изучения данных монокристаллов алмаза предполагается провести рентгеновскую топографию и дифрактометрию, чтобы подтвердить их структурное совершенство.

6. Выводы

Как известно, метод избирательного травления позволяет получать дополнительные сведения о дефектах кристаллического строения алмаза. Для достижения целей с помощью литературных данных были определены оптимальные травители (гидроксид калия и нитрата калия); экспериментально подобраны температурные режимы на кристаллах алмаза, при 550 °С и 580 °С на протяжении 85 мин. После проведения избирательного травления на разных типах кристаллов, полученных методом температурного градиента, можно утверждать, что полученные кристаллы обладают высокой степенью структурного совершенства и низкой травимостью.

Литература

- Novikov, N. V. Properties of semiconducting diamonds grown by the temperature gradient method [Text] / N. V. Novikov, T. A. Nachalna, S. A. Ivakhnenko, O. A. Zanevsky, I. S. Belousov, V. G. Malogolovets et al. // *Diamond and Related materials*. – 2003. – Vol. 12, Issue 10-11. – P. 1990–1994. doi: 10.1016/s0925-9635(03)00317-0
- Burns, R. Large synthetic diamonds [Text] / R. Burns, S. Kessel, M. Sibanda et al. // *The 8th NIRIM International symposium on Advanced materials (ISAM 2001)*. – Tsukuba, Japan, 2001. – P.105–111.
- Kanda, H. Large diamonds grown at high pressure conditions [Text] / H. Kanda // *Brazilian Journal of Physics*. – 2000. – Vol. 30. – № 3. – P. 482–489. doi: 10.1590/s0103-97332000000300003
- Burns, R. Growth of high purity large synthetic diamond crystals [Текст] / R. Burns, J. Hansen, R. Spits et al. // *Diamond and Related Materials*. – 1999. – Vol. 8. – P. 1433–1437. doi: 10.1016/s0925-9635(99)00042-4
- Сверхтвёрдые материалы. Получение и применение. Монография в 6 томах. Том 1: Синтез алмаза и подобных материалов [Текст] / под общ. ред. Н. В. Новикова; отв. ред. А. А. Шульженко. – Киев: ИСМ им. Бакуля. – ИПЦ «Алкон» НАНУ, 2003 – 318 с.
- Григорьев, Д. П. Новые опыты по растворению алмаза [Текст] / Д. П. Григорьев, И. И. Шафрановский // *Записки Всерос. мин. об-ва*. – 1942. – Вып. 1-2, Ч. 70.
- Кухаренко, А. А. Новые данные по растворению кристаллов алмаза [Текст] / А. А. Кухаренко, В. М. Титова // *Ученые записки ЛГУ*. – 1957. – № 215. – С. 26–29.
- Титова, В. М. Новые данные по растворению алмаза [Текст] / В. М. Титова // *Записки Всес. Мин. об-ва*. – 1962. – Вып. 4, Ч. 91. – С. 250–255.
- Варшавский, А. В. Аномальное двулучепереломление и внутренняя морфология алмаза [Текст] / А. В. Варшавский. – М.: Наука, 1968. – 92 с.

10. Варшавский, А. В. Двупереломление, связанное с пластической деформацией [Текст] / А. В. Варшавский // Записки Всес. минер. общества 2 сер. – 1965. – Вып. 4, Ч. 94. – С. 177–189.
11. Бокий, Г. Б. Травление октаэдрических граней якутских алмазов с целью подсчета плотности дислокаций [Текст] / Г. Б. Бокий, И. Н. Епишина, А. С. Семенова-Тян-Шанская // Алмазы, научно-технический реферативный сборник. – 1968. – № 4. – С. 3–5.
12. Хохряков, А. Ф. Растворение алмаза: экспериментальное исследование процессов и модель кристалломорфологической эволюции [Текст]: автореф. дис. ... д-ра геол.-минер. наук / А. Ф. Хохряков. – Институт минералогии и петрографии РАН. – Новосибир., 2004. – 36 с.
13. Pal'yanov, Yu. N. Fluid-bearing alkaline-carbonate melts as the medium for the formation of diamonds in the Earth's mantle: an experimental study [Текст] / Yu. N. Pal'yanov, A. G. Sokol, Yu. M. Borzdov, A. F. Khokhryakov // Lithos. – 2002. – Vol. 60, Issue 3–4. – P. 145–159.
14. Пальянов, Ю. Н. Рост кристаллов алмаза (экспериментальное исследование) [Текст]: автореф. дис. ... д-ра геол.-минер. наук / Ю. Н. Хохряков; [Институт минералогии и петрографии РАН. – Новосибир., 1997. – 37 с.
15. Григорьев, О. Н. Изучение поверхности алмаза методом избирательного травления [Текст] / О. Н. Григорьев, В. И. Епифанов, В. И. Кононенко и др. // Металлофизика. – К.: Наукова думка, 1973. – С. 81–89.
16. Жихарева, В. П. Попыты по травлению синтетических алмазов / В. П. Жихарева // Минералогичный сборник Львовского государственного университета. – 1980. – Вып. 1, № 34. – С. 73–76.
17. Strong, H. M. The grow of large diamond crystals [Text] / H. M. Strong, R. H. Wentorf // Die Naturwissenschaften. – 1972. – Vol. 59, Issue 1. – P. 1–7. doi: 10.1007/bf00594616
18. Пат. 1360281 Great Britain, B01J 3/00 apparatus For Developing High Pressures And High Temperatures: Pat. GB 1360281 [Text] / Vererschagin L. F., Bakul V. N., Semerchan A. A., Prikhna A. I., Popov V. V. et al. – publ. 1974.

Для бінарних сполук виведено вираз ефективних зарядів, залежних від числа молекул в елементарній паралелограмі, площі його перетину поперек зовнішньому полю, модулі Юнга і діелектричній проникності. Для нітридів бору були отримані наступні напівемпіричні оцінки: $h\text{-BN} - 0.35$ і 0.09 , $c\text{-BN} - 0.49$, і $w\text{-BN} - 0.76$ і 0.50

Ключові слова: модель точкових атомних зарядів, напівемпіричні оцінки, нітриди бору

Для бинарных соединений выведено выражение эффективных зарядов, зависящее от числа молекул в элементарном параллелограмме, площади его сечения поперек внешнему полю, модуля Юнга и диэлектрической проницаемости. Для нитридов бора были получены следующие полуэмпирические оценки: $h\text{-BN} - 0.35$ и 0.09 , $c\text{-BN} - 0.49$, и $w\text{-BN} - 0.76$ и 0.50

Ключевые слова: модель точечных атомных зарядов, полуэмпирические оценки, нитриды бора

UDC 538.956

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.44291

ESTIMATION OF ATOMIC CHARGES IN BORON NITRIDES

L. Chkhartishvili

Doctor of Physical-Mathematical Sciences, Professor*

E-mail: chkharti2003@yahoo.com

Sh. Dekanosidze

Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor*

E-mail: Shorenadekanosidze@yahoo.com

N. Maisuradze

Candidate of Physical-Mathematical

Sciences, Associate Professor*

E-mail: nmaisuradze@gtu.ge

M. Beridze

Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor*

E-mail: manchob56@mail.ru

R. Esiava

Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor*

E-mail: esrama@mail.ru

*Department of Engineering Physics

Georgian Technical University

Kostava Ave., 77, Tbilisi, Georgia, 0175

1. Introduction

Structural modifications of boron nitride (BN) are widely used in various technologies. They belong to the class of binary compounds with chemical bonds of mixed – covalent–ionic

type. It has been long noted [1] that, binding polarity is an important characteristic significantly affecting electronic structure and, consequently, most part of physical properties of BN crystals. What a way to find the effective values of static atomic charges in boron nitrides is preferable? It turns out that