

合成金刚石晶体缺陷的同步辐射形貌研究

Synchrotron Radiation Topographic Study of Crystal Defects in Synthetic Diamond

张 明¹, 于万里¹, 贾晓鹏², 马红安², 黄万霞³, 袁清习³

(1 燕山大学 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室,
河北 秦皇岛 066004; 2 吉林大学 超硬材料国家重点实验室,
长春 130023; 3 中国科学院 高能物理研究所, 北京 100039)

ZHANG Ming¹, YU Wan-li¹, JIA Xiao-peng²,

MA Hong-an², HUANG Wan-xia³, YUAN Qing-xi³

(1 State Key Laboratory of Metastable Materials Science and

Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, Hebei, China;

2 State Key Laboratory for Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130023,

China; 3 Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

摘要: 采用同步辐射白光貌相术研究合成金刚石单晶体中的晶体缺陷, 观察到晶体中存在籽晶, 籽晶周围存在着大量的位错线。位错线起源于籽晶表面, 终止于晶体表面。计算了位错束的空间走向和位错密度。分析了晶体的生长阶段和影响晶体缺陷的主要因素, 指出通过减少籽晶表面的缺陷, 保持生长条件的稳定, 能够有效地降低合成金刚石晶体中缺陷的密度, 提高合成金刚石晶体的完整性。

关键词: 合成金刚石; 同步辐射; 位错; 形貌像; 生长带

中图分类号: O077; O0785 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2009)04-0049-03

Abstract: Crystal defects in a synthetic diamond were studied using continuous spectra synchrotron radiation. A seed crystal was observed in the specimen. It was found that a large amount of dislocations in the crystal was originated from the surface of the seed and ended at the surface of the crystal. The directions of the dislocations and the density of the dislocations were calculated. The growth course of the crystal and the main factors affecting the crystal defects were discussed. The defect density of synthetic diamond could be reduced effectively and the integrality of the synthetic diamond could be effectively enhanced if the defects on the surface of the seed could be reduced and the stabilization of growth condition could be kept.

Key words: synthetic diamond; synchrotron radiation; dislocation; topography; growth band

随着半导体、激光、红外和电子计算机等科学技术的飞速发展, 对晶体材料的质量有了更高的要求。晶体中的一些缺陷会影响到由这些晶体材料制成的元件或器件的电、磁、光、声、热等物理性质, 因此晶体缺陷研究是晶体研究工作的一项重要内容。合成金刚石晶体颗粒尺寸较大, 而且能够合成出比天然金刚石晶体缺陷含量更低的晶体^[1], 因此, 合成金刚石已成为高质量金刚石单晶体的重要来源。晶体缺陷对合成金刚石的质量有着至关重要的作用, 影响金刚石的硬度、热导性、光学吸收特性等性能^[2], 所以, 对合成金刚石晶体缺陷的研究具有非常重要的意义。同步辐射射线强度高, 准直性好, 利用它可以对晶体缺陷进行非破坏性研

究, 是研究晶体缺陷的一种有效方法。

为了能够计算晶体中缺陷的空间方向, 前人主要采用单色光作为光源进行研究, 并提出了立体貌相对等方法来实现对晶体缺陷的立体观察^[3-7]。由于利用单色光实验效率很低, 晶体调节复杂, 并且每次只能拍摄到一张形貌像, 作者提出了利用白光貌相术计算晶体缺陷空间走向的实验和计算方法^[8,9]。利用这种方法, 对合成与天然金刚石晶体中的位错与层错等缺陷进行了研究, 计算了这些缺陷的空间参数^[10,11]。采用同步辐射白光作为光源还可以一次拍下同一晶体不同衍射的多个形貌像, 能够提高实验效率。

本工作采用同步辐射白光貌相术对合成金刚石晶

体缺陷进行了研究,对晶体缺陷的特征量进行了计算,分析了晶体的生长过程和影响形成晶体缺陷的主要因素,提出了减少合成金刚石晶体中缺陷密度的方法和途径。

1 实验

1.1 实验样品

实验样品是吉林大学超硬材料研究中心采用高温高压温度梯度法合成的金刚石单晶体。样品编号为 A12,呈黄褐色,由立方体、八面体和菱形十二面体组成。样品重 0.0090g,大小为 $0.99\text{mm} \times 1.99\text{mm} \times 2.16\text{mm}$ 。

1.2 实验方法

本实验是在北京正负电子对撞机同步辐射实验室形貌站完成的。实验过程中储存环的电子能量为 2.199GeV,水平与垂直接收角皆为 1mrad,形貌几何分辨率 $< 0.001\text{mm}$ 。所用的底片为 Fuji50 医用 X 光胶片,采用单面显影技术,从而消除了双面显影造成的重影现象。样品的初始位置为样品台的水平刻度值 0°。在样品与底片距离为 54mm、电子束流强度为 79.6mA 的条件下,曝光时间 1.5s 拍下形貌像 A12-1。将样品绕直立轴相对初始位置顺时针旋转 20°和 40°,其他条件相同,分别拍下形貌像 A12-2 和 A12-3。将样品绕直立轴相对初始位置逆时针旋转 40°,其他条件相同,拍下形貌像 A12-5。

2 结果与讨论

利用 SR-LauePattern 软件对同步辐射形貌像底片中的衍射斑点进行模拟,设定衍射条件和相关参数,使形貌像中的各衍射斑点与软件中模拟形成的各衍射斑点一一对应,从而将形貌像中的衍射斑点指标化。指数标定后,每一个衍射斑点的空间位置与该斑点衍射面法线的球面坐标和衍射斑点的平面极坐标一一对应。根据衍射像的空间取向关系,计算出晶轴的方向和晶轴与任意斑点的空间夹角,从而可以确定各个衍射像的空间方位。

将同步辐射形貌像中的衍射斑点放大,获得不同衍射矢量形成的形貌像。对这些形貌像进行分析,可以看出晶体中存在着籽晶和位错、生长带等晶体缺陷。部分形貌像如图 1 所示。图 1a~d 分别为同步辐射形貌像 A12-1 中衍射矢量 $g = 3\bar{1}1$, A12-2 中衍射矢量 $g = 2\bar{2}0$, A12-3 中衍射矢量 $g = \bar{1}13$ 和 A12-5 中衍射矢量 $g = \bar{2}\bar{2}4$ 的衍射斑点。从图 1a, b 中可以观察到

晶体中存在籽晶(图中标记为 Z),籽晶的衍射衬度较低,表明籽晶内部晶体结构完整程度较高。在籽晶周围存在大量呈放射状的暗色线状衍射像,这些线状条纹为晶体中的位错衍射形成的形貌像。这些位错几乎都起源于籽晶的表面,终止于晶体的表面,位错线平直。位错起源于籽晶,表明在籽晶表面存在着较多的缺陷。为了调节和消除由于籽晶表面存在的缺陷在生长晶体中产生的应力,形成了大量的位错。位错线比较平直,表明合成金刚石在生长过程中温度和压力比较稳定。在天然晶体中也发现有类似的在比较稳定的条件下生长的束状位错线和生长速度较快的弯曲纤维状位错线^[10,12]。利用同步辐射白光貌相术计算晶体缺陷的方法^[8,9]计算了 A12 籽晶周围位错束的走向。经计算,位错束 d_1 和 d_2 的走向分别为 $[101]$ 和 $[1\bar{1}0]$ 方向(见图 1a, b)。位错束在各个不同衍射矢量的形貌像中均未消像,表明位错是由 Burgers 矢量不同的多条位错所组成的位错束。图 1a, b 的 X 射线入光面为 $(00\bar{1})$,出光面为 (001) 。由于晶体沿 $[001]$ 方向的厚度较小,缺陷像迭加的影响很小,因而籽晶像的衬度很小。在图 1c, d 中籽晶像的衬度很弱,其原因是 X 射线的出光面与 $(00\bar{1})$ 和 (001) 面平行, X 射线在晶体中的光程很长。形貌像是晶体内部沿此方向所有缺陷像投影的迭加,因而削弱了籽晶像的衬度。通过图 1a, b 中位错和籽晶的相互关系,可以推测出在图 1c, d 中籽晶位于晶体的 $(00\bar{1})$ 上。在图 1c, d 中将 $(00\bar{1})$ 和 (001) 分别标记为 F_1 和 F_2 。

从 A12 晶体缺陷像的特征和分布,可以推测出晶体的生长过程。晶体的生长可以分为三个阶段:在晶体生长的第一阶段,籽晶沿着 $(00\bar{1})$ 面生长,生长速度比较快, $(00\bar{1})$ 面存在较多的缺陷,结晶完整程度较低。这一阶段在籽晶表面形成了大量的位错源;在晶体生长的第二阶段,晶体从 $(00\bar{1})$ 面开始向 (001) 面生长。这一阶段生长条件相对比较稳定,在第一阶段形成的位错在此阶段继续呈直线状生长,没有新的位错源出现;在晶体生长的第三阶段,出现了与生长晶面平行的生长带,在图 1 中分别标记为 P_1 , P_2 , P_3 和 P_4 。经计算,生长带 P_1 和 P_3 平行于 $(1\bar{1}0)$, P_2 平行于 $(\bar{1}\bar{1}0)$, P_4 平行于 (100) 。生长带的出现表明生长条件出现了波动。

单位体积中所包含位错线的长度定义为位错的密度。经计算, A12 合成金刚石晶体中位错的密度为 $4 \times 10^6\text{cm}^{-2}$ 。由于不同 Burgers 矢量的位错在不同衍射矢量下会出现消像,因此位错密度的计算存在一定的误差,上述计算值只是一个估算值。

晶体 A12 的缺陷主要为位错和生长带。位错主

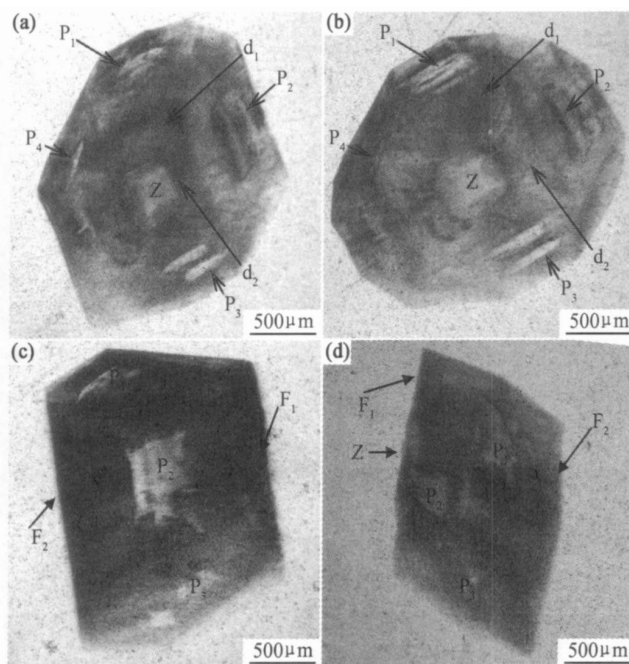


图1 合成金刚石 A12 部分衍射斑点放大像 (a) $g = 3\bar{1}1$; (b) $g = 2\bar{2}0$; (c) $g = \bar{1}13$; (d) $g = \bar{2}\bar{2}4$

Fig. 1 Some magnified diffraction topographs of synthetic diamond A12

(a) $g = 3\bar{1}1$; (b) $g = 2\bar{2}0$; (c) $g = \bar{1}13$; (d) $g = \bar{2}\bar{2}4$

要起源于籽晶表面, 因此, 籽晶表面存在的缺陷是合成金刚石晶体内形成位错的主要原因。通过减少籽晶表面的缺陷, 能够有效地降低合成金刚石晶体中位错的密度。生长带的形成主要是由于生长条件的波动引起, 通过提高晶体生长过程中生长条件的稳定性, 可以减少生长带的形成, 提高合成金刚石晶体的完整性。

3 结论

(1) 合成金刚石晶体 A12 中的籽晶位于晶体的 $(00\bar{1})$ 面的中心, 在晶核周围存在着大量的位错线, 位错线起源于晶体中籽晶表面, 终止于晶体的表面。位错主要沿 $\langle 110 \rangle$ 方向生长。位错密度为 $4 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 。

(2) 在晶体 A12 中观察到多个晶体生长带。大部分生长带平行于 $\{110\}$, 部分生长带平行于 $\{100\}$ 。

(3) 根据晶体内部缺陷的特征, 分析得出晶体的生长可以分为三个阶段: 第一阶段晶核沿 $(00\bar{1})$ 面生长; 第二阶段晶体从 $(00\bar{1})$ 向 (001) 面生长; 第三阶段晶体主要沿 $(1\bar{1}0)$, $(\bar{1}\bar{1}0)$ 方向生长。

(4) 晶体 A12 的晶体缺陷主要由两个原因引起: 一是籽晶表面的缺陷形成了生长晶体中的位错源; 二是生长条件波动形成了生长带。为了减少晶体中缺陷的密度, 通过减少籽晶表面的缺陷, 保持生长条件的稳定, 能够有效地降低合成金刚石晶体中缺陷的密度, 提高合成金刚石晶体的完整性。

参考文献

- [1] KHOKHRYAKOV A F, PAL'YANOV YU N. Revealing of dislocations in diamond crystals by the selective etching method [J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 293: 469–474.
- [2] ANDO T, HANEDA H, AKAISHI M. Oxygen impurities at the homoepitaxially diamond-substrate interface analysed by secondary ion mass spectrometry [J]. Diamond and Related Materials, 1996, 5(1): 34–37.
- [3] LANG A R. The projection topograph: a new method in X-ray diffraction micro-radiography [J]. Acta Cryst, 1959, 12: 249–250.
- [4] HARUTA K. New method obtaining stereoscopic pairs of X-ray diffraction topographs [J]. J Appl Physics, 1965, 36: 1789–1790.
- [5] MOORE M, LANG A R, WIERZCHOWSKI W. Stereoscopic observation of synthetic diamond with Haruta stereopairs of synchrotron transmission double-crystal topographs [J]. Acta Physica Polonica A, 1994, 86: 613–616.
- [6] LUDWIG W, CLOETENS P, HARTWIG J, et al. Three dimensional imaging of crystal defects by 'topotomography' [J]. Journal of Applied Crystallography, 2001, 34: 602–607.
- [7] FREUND A K, HOSZOWSKA J, SELLSCHOP J P F, et al. Recent developments of high quality synthetic diamond single crystals for synchrotron X-ray monochromators [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2001, 467–468: 384–387.

(下转第 56 页)

- (9): 1454– 1460.
- [3] MENG Q, ZHOU N, RONG Y. Size effect on the Fe nanocrystalline phase transformation [J]. *Acta Mater*, 2002, 50 (18): 4563– 4570.
- [4] 喻辉, 戴品强. 脉冲电沉积纳米晶体镍镀层热稳定性的研究[J]. *金属热处理*, 2005, 30(6): 16– 18.
- [5] HIBBARD G, AUST K T, PALUMBO G, et al. Thermal stability of electrodeposited nanocrystalline cobalt[J]. *Scripta Material*, 2001, 44(3): 513– 518.
- [6] BOVLAN K, OSTRANTER D, ERB U, et al. In-situ TEM study of the thermal stability of nanocrystalline Ni-P [J]. *Scr Metall*, 1991, 25(12): 2711– 2716.
- [7] 王立平, 高燕, 刘惠文, 等. 相结构对 Ni-Co 合金镀层摩擦磨损性能的影响[J]. *电镀与环保*, 2005, 25(2): 14– 16.
- [8] WANG L i ping, GAO Yan, XUE Qun-ji, et al. Microstructure and tribological properties of electrodeposited Ni-Co alloy deposits [J]. *Applied Surface Science*, 2005, (242): 326– 332.
- [9] 朱龙章, 张庆元, 陈宇飞. 镍钴合金镀层的电沉积及其耐蚀性的研究[J]. *材料保护*, 1997, 30(5): 4– 6.
- [10] 乔桂英, 荆天辅, 肖福仁, 等. 脉冲电沉积块体纳米晶 Co-Ni 合金微观组织结构的研究[J]. *金属学报*, 2001, 37(8): 815– 819.
- [11] 乔桂英, 荆天辅, 肖福仁, 等. 喷射电沉积 Co-Ni 纳米合金沉积层的组织和性能[J]. *材料研究学报*, 2004, 18(5): 542– 548.
- [12] MEENU S S, SELVIV E, WILLIAM GRIPS V K, et al. Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited nickel-cobalt alloy coatings [J]. *Surface & Coating Technology*, 2006, 201: 3051– 3060.
- [13] EAGLETON S, FARR J, ASHWORTH A, et al. The use of crystal orientation in mapping the electrodeposition of cobalt and copper [J]. *Transaction of the Institute of Metal Finishing*, 2000, 78(2): 61– 64.
- [14] THUVANDER M, ABRAHAM M, CEREZO A. et al. Thermal stability of electrodeposited nanocrystalline nickel and iron-nickel alloys [J]. *Mater Sci & Technol*, 2001, 17: 961– 970.
- [15] VAN S H, HASNAOUI A, DERLET P M. On non-equilibrium grain boundaries and their effect on thermal and mechanical behaviour: a molecular dynamics computer simulation [J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(15): 3927– 3939.
- [16] KLEMENT U, ERB U, EL-SHERIK A M, et al. Thermal stability of nanocrystalline Ni [J]. *Materials Science and Engineering*, 1995, 203 (1– 2): 177– 186.
- [17] 程军胜, 郝斌, 陈汉滨, 等. 低温球磨制备纳米晶 Al-Zn-Mg-Cu 合金粉末的热稳定性研究[J]. *金属热处理*, 2006, 31(12): 19– 24.
- [18] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Anal Chem*, 1957, 29: 1672– 1706.
- [19] WANG N, WANG Z R, AUST K T, et al. Iso kinetic analysis of nanocrystalline nickel electrodepositions upon annealing [J]. *Acta Materialia*, 1997, 45(4): 1655– 1669.
- [20] KHAN A S, ZHANG H Y, TAKACS L. Mechanical response and modeling of fully compacted nanocrystalline iron and copper [J]. *International Journal of Plasticity*, 2000, 16(12): 1459– 1476.

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(E0810006)

收稿日期: 2008-07-08; 修订日期: 2008-12-30

作者简介: 钟远辉(1982—), 男, 硕士研究生, 研究方向为纳米金属材料, 联系地址: 福建省福州大学城学园路 2 号福州大学材料科学与工程学院(350108), E-mail: zyhwpr@163.com

通讯作者: 戴品强, 教授, 博导, 联系地址: 福建省福州大学城学园路 2 号福州大学材料科学与工程学院(350108), E-mail: pqdai@126.com

(上接第 51 页)

- [8] YU W L, ZHENG Q J, TIAN Y L, et al. An approach in determination of the orientations of dislocations with synchrotron radiation [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2002, 491: 302– 306.
- [9] 于万里, 田玉莲. 同步辐射白光貌相术计算晶体缺陷三维分布的原理与算法[J]. *核技术*, 2003, 26(3): 179– 184.
- [10] 于万里, 郑秋菊, 田玉莲, 等. 天然金刚石同生位错的同步辐射 X 射线貌相研究[J]. *矿物学报*, 2002, 22(3): 194– 200.
- [11] 于万里, 罗永安, 田玉莲, 等. 合成金刚石单晶体层错的同步辐射形貌研究[J]. *矿物学报*, 2003, 23(2): 103– 108.
- [12] MAETA H, MATSUMOTON, HARUNA K, et al. The char-

acterization of synthetic and natural single crystal diamonds by X-ray diffraction [J]. *Physica B*, 2006, 376– 377: 283– 287.

收稿日期: 2008-10-14; 修订日期: 2009-01-25

作者简介: 张明(1983—), 女, 硕士研究生, 主要从事晶体缺陷研究, 联系地址: 河北省秦皇岛市燕山大学材料科学与工程学院(066004), E-mail: zhangming830622@163.com

通讯作者: 于万里, 男, 博士, 教授, 主要从事 X 射线貌相学和晶体缺陷研究, 联系地址: 河北省秦皇岛市燕山大学材料科学与工程学院(066004), E-mail: wlyu@ysu.edu.cn