

合成大颗粒金刚石位错的同步辐射形貌研究*

于万里^{1,1)} 罗永安¹ 田玉莲² 黄万霞² 贾晓鹏³

1 (燕山大学材料科学与工程学院 秦皇岛 066004)

2 (中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

3 (吉林大学超硬材料国家重点实验室 长春 130023)

摘要 利用同步辐射白光貌相术研究了大颗粒合成金刚石晶体中的晶体缺陷. 在晶体中观察到多束平直位错. 计算了各位错束的空间走向. 晶体中的 5 条主要位错束分别平行于 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 110 \rangle$ 方向. 分析了位错的 Burgers 矢量. 每一束位错皆由数条 Burgers 矢量不同的位错所组成. 晶体中出现了天然金刚石中从未出现的平行于 $\langle 100 \rangle$ 方向的位错, 讨论了 Burgers 矢量的复杂性和亚稳态位错出现的原因.

关键词 合成金刚石 位错 亚稳 同步辐射

1 引言

随着科学技术的不断发展, 国防、航天等特殊领域及其它许多高科技领域需要高质量、低缺陷的金刚石晶体, 天然产出的大颗粒、低缺陷的金刚石晶体很少, 远远不能满足市场需求, 而且天然产出的金刚石晶体一般都含有各种各样的晶体缺陷. 合成的金刚石晶体颗粒尺寸能够做得比较大, 而且能够合成出比天然金刚石晶体缺陷含量更低的晶体, 因此, 许多国家都在致力于这方面的研究.

金刚石中晶体缺陷的存在对晶体的性质有着很大的影响. 通过对晶体缺陷的研究能够揭示出晶体生长过程的有关信息, 因此, 晶体缺陷的研究具有很重要的理论与实际意义. 对金刚石晶体缺陷的研究方法目前主要有两种, 一种是采用透射电子显微镜, 另一种是 X 射线形貌学方法. 透射电子显微学方法的分辨本领比较高, 但是需要将金刚石制成非常薄的样品. 由于金刚石硬度极高, 因而样品的制备非常困难. 在样品的制备过程中, 很容易引进新的应力和新的缺陷, 从而使实验观察的结果失去代表性. 利用 X 射线形貌学手段研究金刚石的晶体缺陷时, 虽然分辨率低于电镜, 但是不必将晶体制成很薄的样品, 因此不必破坏试样. 由于样品厚度较大, 可以

观察到晶体缺陷在晶体内的总体分布, 这对于研究晶体生长具有非常重要的意义.

合成金刚石的生长条件与天然金刚石有着很大的不同. 尽管可以在实验室中实现高温高压环境, 但是天然金刚石是在漫长的地质年代中生长出来的, 而合成金刚石的生长时间一般很短, 两者在生长速度上存在着巨大的差异, 是必会在晶体的内部结构及晶体缺陷等方面有所表现. 本文研究了合成金刚石晶体中线缺陷的空间分布、矢量特征及与晶体生长的关系, 这与天然金刚石的晶体缺陷特征具有明显的不同.

2 实验

2.1 样品

样品 D501 系由吉林大学超硬材料实验室采用高温高压温度梯度法合成. 晶体主要由立方体 $\{100\}$ 、八面体 $\{111\}$ 、菱形十二面体 $\{110\}$ 和四角三八面体 $\{311\}$ 等晶面组成, 其中 $\{100\}$ 晶面发育最好, $\{111\}$ 次之, 而 $\{110\}$ 和 $\{311\}$ 晶面发育较差. 晶体呈黄褐色, 晶粒大小为 $2.23\text{mm} \times 1.51\text{mm} \times 1.17\text{mm}$, 重 0.014g .

* 北京正负电子对撞机 (BSRF) 国家实验室重点课题、河北省教育厅博士基金课题资助

1) E-mail: wlyu@ysu.edu.cn

2.2 红外光谱实验

使用 Nicolet360FT-IR 型傅立叶变换红外光谱仪对金刚石样品进行了红外吸收光谱测定. 波数范围在 $400\text{--}4000\text{cm}^{-1}$ 之间, 测定条件为室温 (300K). 分辨率为 4.0cm^{-1} . 样品和背底扫描次数均为 32 次. 测定前先将样品用超声波清洗机清洗, 干燥后安置到样品架上. 测定时仔细调整样品位置以保证光束全部照在样品上, 通过样品后被探测器所接收.

2.3 同步辐射实验

同步辐射实验在北京正负电子对撞机同步辐射实验室形貌站完成. 使用 4W1 束流, 束流总长 43m, 最大水平接收角 1.0mrad , 最大垂直接收角 0.3mrad . 束流能量 2.2GeV , 束流强度 79.7mA . 实验采用透射劳厄装置, 样品距底片 $25\text{--}35\text{mm}$. 曝光时间 4s. 使用 FUJI50 胶片. 为避免双面成像造成的影像重叠, 采用了单面显影技术.

为研究样品中晶体缺陷的分布特征, 实验中拍摄了同一晶体不同投影方向的多个形貌像. 将样品安放在三维旋转台上, 使 $[001]$ 方向与同步辐射光束的前进方向近于平行, $[100]$ 方向近于垂直向下, 拍下形貌像 501-2, 如图 2 所示. 然后将样品绕直立轴逆时针转动 15° , 30° 和 45° 分别拍下形貌像 501-4, 501-9 和 501-10. 将晶体恢复到初始位置, 以垂直于 X 射线传播方向的水平方向为轴, 将晶体向 X 射线传播的逆方向倾转 15° , 30° 和 45° , 分别拍下形貌像 501-12, 501-13 和 501-14.

3 结果与讨论

3.1 红外光谱实验结果

样品的红外光谱实验曲线如图 1 所示.

由图 1 可见, 样品 D501 的红外光谱吸收曲线在 1130cm^{-1} 处具有一个明显的吸收峰, 这是由孤立分布的氮原子形成的 C 型缺陷中心所引起的. 此吸收峰的存在表明样品为 Ib 型金刚石. 在 1360cm^{-1} 处可见一个微弱的吸收峰, 该吸收峰的出现一般反映样品中存在沿 $\{100\}$ 面分布的氮原子集合体, 但是本样品该吸收峰很弱, 反映样品中沿 $\{100\}$ 面分布的氮原子数量很少.

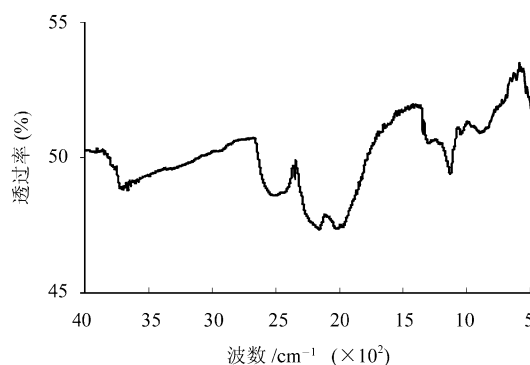


图 1 样品 D501 红外光谱曲线图

3.2 同步辐射实验结果

3.2.1 位错走向的计算

经过对形貌像进行分析, 发现在样品 D501 中存在多组位错. 这些位错起源于晶体内部, 但是并不都起源于同一位错中心. 根据位错的走向, 可以将其分为四组, 分别标记为 d1, d2, d3, d4 (如图 3 所示). 每组位错都由走向基本平行的多条位错组成. 位错线平直, 终止于晶体表面. 为确定位错的空间走向, 采用同步辐射晶体缺陷空间走向的计算方法计算了各束位错在晶体中的走向^[1,2].

这里仅以位错束 d1 为例, 说明位错走向的计算过程. 首先, 标定出 501-2 的斑点指数 (如图 2). 然后, 采用齐次坐标法计算出样品绕直立轴和水平轴旋转不同角度后各照片的斑点指数^[3]. 再根据各斑点指数计算出晶轴的球面坐标, 这里仅给出了形貌像 501-2, 501-5 和 501-11 3 张形貌像 (如图 3 (a), (b), (c)) 的球面坐标计算结果 (如表 2 所示). 根据晶轴的球面坐标和各个斑点的极坐标 (如表 1), 求出衍射斑点的投射方向 (见表 3). 图 3 (a), (b), (c) 中 3 个斑点的投射方向夹角相差不大, 如图 4 所示, 因而 3 个形貌像的特征相似. 在图 3 (a), (b), (c) 中测出 d1 在不同斑点中的平面走向 (数据见表 4), 计算出位错 d1 的空间走向 (如表 5 所示). 计算结果表明, 位错 d1 平行于 $[100]$ 方向.

表 1 衍射斑点的极坐标、面法线的球面坐标

衍射斑点序号	面指数	极坐标		法线球面坐标	
		ϕ	R	ρ	ϕ
501-2-15	$\bar{3}11$	-110.7	1.78	72.702	68.953
501-5-12	$\bar{3}11$	-104.5	2.65	67.0831	73.427
501-11-9	$\bar{3}11$	8.2	2.85	65.012	-172.398

表 2 晶轴在形貌像中的球面坐标

形貌像 序号	a		b		c	
	ρ	φ	ρ	φ	ρ	φ
501-2	89.473	-92.802	89.748	-2.847	-0.057	9.076
501-5	90.923	-93.993	73.298	-4.302	16.719	179.13
501-11	96.555	-10.714	93.243	79.733	7.46	16.473

表 3 斑点投射方向与晶轴的夹角

斑点号	斑点指数	斑点投射方向与晶轴的夹角		
		α	β	γ
501-2-15	$\bar{3}11$	56.852	-79.996	34.568
501-5-12	$\bar{3}11$	46.466	86.892	43.686
501-11-9	$\bar{3}11$	49.548	78.567	42.617

表 4 位错 d1 的平面走向

斑点号	斑点指数	位错 d1 的球面坐标	
		ρ	φ
501-2-15	$\bar{3}11$	90	86.6
501-5-12	$\bar{3}11$	90	85.2
501-11-9	$\bar{3}11$	90	171.4

表 5 位错 d1 的空间走向计算

参与计算的斑点	d1 与晶轴夹角		
	α	β	γ
501-2-15 与 501-5-12	0.57	90.57	89.92
501-2-15 与 501-11-9	0.89	90.39	90.80
501-11-9 与 501-5-12	2.28	90.75	92.15

在 D501 中,还可以见到多组其他方向的位错. 位错束 d2, d3 和 d4 在图 3(d), (e) 和 (f) 中清晰可见. 采取与 d1 相似的计算方法, 分别计算了它们的走向, 计算结果如表 6 所示. 从表 6 可见, 位错束 d2, d3, d4 和 d5 分别与 $[001]$, $[\bar{1}10]$, $[\bar{1}10]$ 和 $[\bar{1}01]$ 近于平行.

表 6 位错 d2, d3, d4 的空间走向计算结果

参与计算的斑点	d1 与晶轴夹角		
	α	β	γ
d2	89.79	90.38	0.87
d3	134.53	135.92	90.96
d4	134.10	44.26	90.68
d5	134.38	89.59	135.08

3.2.2 位错 Burgers 矢量的计算

位错束 d1 在所获得的衍射斑点中, 尚未发现有消像者. d1 在衍射矢量为 $[\bar{1}12]$, $[\bar{1}11]$, $[\bar{1}31]$, $[\bar{3}11]$ 和 $[\bar{3}11]$ 的衍射斑点中均成像, 因而 d1 的 Burgers 矢量不可能为 $[\bar{1}10]/2$, $[\bar{1}10]/2$, $[\bar{1}01]/2$,

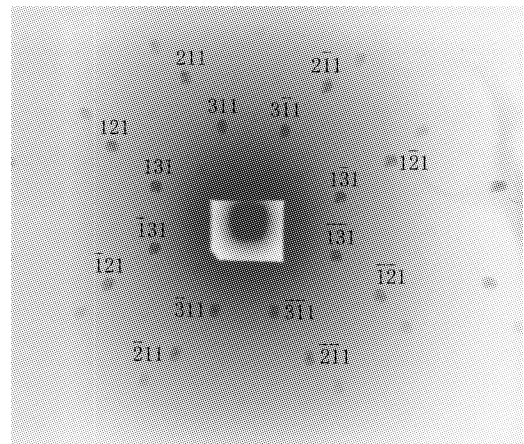


图 2 501-2 同步辐射形貌像

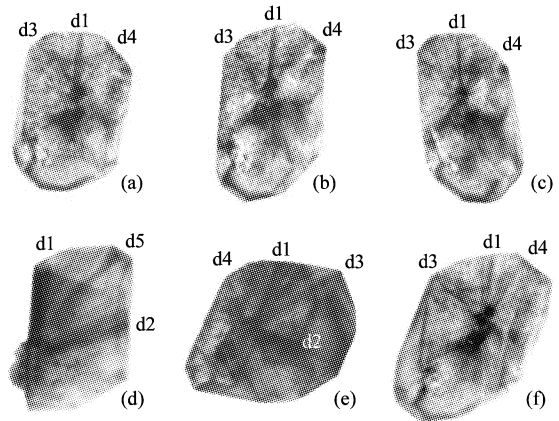


图 3 D501 部分形貌像放大图

- (a) 501-2, $g = [\bar{3}11]$, (b) 501-5, $g = [\bar{3}11]$,
- (c) 501-11, $g = [\bar{3}11]$, (d) 501-9, $g = [\bar{1}1\bar{2}]$,
- (e) 501-13, $g = [\bar{1}\bar{3}1]$, (f) 501-5, $g = [\bar{3}11]$.

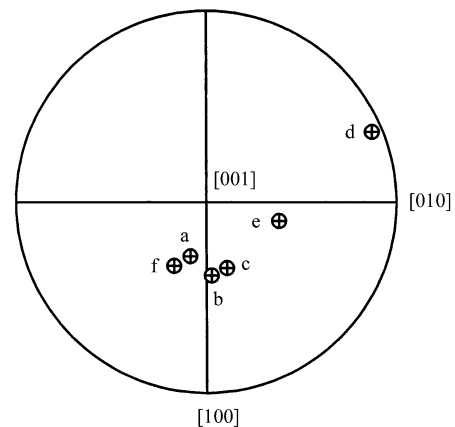


图 4 衍射斑点投射方向投影图

(a)-(f) 的含义与图 3 相同.

$[\bar{1}01]/2$, $[011]/2$ 或 $[0\bar{1}1]/2$. 同理, 考虑 d1 在其它斑点中的成像, 可以排除其 Burgers 矢量平行于 $\langle 211 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 的可能性. 这种现象表明, 位错

束 d1 是由众多 Burgers 矢量不同的位错所组成. 由于位错束中不同位错具有不同 Burgers 矢量,因而在不同衍射矢量所成的衍射斑点中不同时消光,从而造成 d1 在所有衍射斑点中永不消像的现象.

这种现象不仅仅位错束 d1 所独有. 位错束 d2—d5 几乎都出现了这种现象. 即位错束 d1—d5 都由多条具有不同 Burgers 矢量的位错所组成.

3.3 讨论

从实验结果可以看出,合成金刚石晶体 D501 中位错的走向以 $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ 方向为主,而天然金刚石中位错主要沿 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 112 \rangle$ 方向分布,几乎不出现 $\langle 100 \rangle$ 方向的位错. 这种现象的出现可能是由合成金刚石与天然金刚石的生长条件的差别所决定的. 天然金刚石的生长是在高温高压的上地幔中形成的,其生长过程可长达 6—7 亿年^[4],因而其结晶过程是极其缓慢的. 换句话说,其生长是在非常稳定的环境下进行的. 而合成金刚石的生长条件则完全不同. 由于受合成条件和合成时间的限制,人工合成金刚石的结晶时间不可能很长,目前最长的生长时间也不过数百个小时,生长速率一般在 1—15mg/h^[5]. 与天然金刚石的生长速度相比,人工合成金刚石的结晶速度是极其迅速的,生长速度相差高达 10^9 倍. 这就造成人工合成金刚石的结晶环境是一种亚稳态. 沿 $\langle 100 \rangle$ 方向生长的位错能要高于沿 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 112 \rangle$ 方向生长的位错能^[6]. 由于合成金刚石是在亚稳状态下结晶的,因而可以出现位错能较高的“亚稳态位错”. 并且这种位错的空间走向与晶体的生长方向近于垂直,这和其它晶体的生长规律相似^[7].

合成金刚石中位错的 Burgers 矢量与天然金刚石也存在很大的不同. 如在天然金刚石中,整个晶体的所有位错,尽管各自的空间走向明显不同,但是它们可以具有相同的 Burgers 矢量^[8]. 这也同样反映了二者的生长条件的差别. 合成金刚石中 Burgers 矢量的复杂性表明其内部格点对于稳定状态位置偏移的无序性,同样反映了晶体生长环境的亚稳性.

4 结论

在大颗粒合成金刚石晶体中,观察到了 d1—d5 多个位错束. 采用同步辐射白光照相术,利用晶体缺陷空间走向计算法,计算了这些位错束的空间取向. 位错 d1—d5 分别平行于 $[100]$, $[001]$, $[\bar{1}10]$, $[\bar{1}10]$ 和 $[\bar{1}0\bar{1}]$. 分析了位错的 Burgers 矢量. 这些位错在不同衍射矢量的斑点中均不消像,它们的 Burgers 矢量与 $\langle 110 \rangle$, $\langle 112 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 皆不平行. 根据消像规律分析,每一位错束皆由 Burgers 矢量不同的多条位错组成. 由于同一方向的多条位错不同时消像,因而各位错束呈现出永不消像的现象.

合成金刚石中出现了平行于 $\langle 100 \rangle$ 方向的位错,它在天然金刚石中还从未出现过. 由于 $\langle 100 \rangle$ 走向的位错能高于 $\langle 110 \rangle$ 走向和其它走向平行于 $\{111\}$ 面的位错能,因而可以认为是一种亚稳态的位错.

合成金刚石中位错 Burgers 矢量的复杂性和多样性以及亚稳态位错的出现,反映了合成金刚石在结晶过程中质点对于平衡位置的偏离的无序性. 其原因可能是合成金刚石的生长速度远远大于天然金刚石的生长速度所造成的.

参考文献 (References)

- 1 YU Wan-Li et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2002, **A 491**: 302—305
- 2 YU Wan-Li et al. High Energy Phys. and Nucl. Phys., 2001, **25** (Supp): 110—115 (in Chinese)
(于万里等. 高能物理与核物理, 2001, **25**(增刊): 110—115)
- 3 YU Wan-Li et al. Nuclear Techniques (in Chinese, in press)
(于万里等. 核技术, 待发表)
- 4 CHEN Mei-Hua et al. Chinese Science Bulletin, 2000, **13**:1424—1428 (in Chinese)
(陈美华等. 科学通报, 2000, **13**:1424—1428)
- 5 Sumiya H et al. J Cryt Growth, 2002, **237—239**:1281—1285
- 6 YANG Shun-Hua. Foundational Theory of Crystal Dislocations. Beijing: Science Press, 2000, 333—340 (in Chinese)
(杨顺华等. 晶体位错理论基础. 北京:科学出版社, 2000, 333—340)
- 7 Klapper H. Materials Chemistry and Physics, 2000, **66**:101—109
- 8 YU Wan-Li et al. Acta Mineralogica Sinica, 2002, **22**:196—200 (in Chinese)
(于万里等. 矿物学报, 2002, **22**:196—200)

Study of the Dislocations in Large Synthesized Diamond Crystal with Synchrotron Radiation *

YU Wan-Li^{1;1)} LUO Yong-An¹ TIAN Yu-Lian² HUANG Wan-Xia² JIA Xiao-Peng³

1 (College of Material Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

2 (Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100039, China)

3 (State Key Laboratory for Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130023, China)

Abstract Crystal defects in large synthesized diamond grain were studied with X-ray topography using white synchrotron radiation. Several bundles of straight stretching dislocations were observed in the specimen. The direction indices of these dislocations in the crystal were calculated. The five dislocation bundles are parallel with $\langle 100 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$ directions, respectively. The Burgers vectors of the dislocations were analyzed. Each bundle of the dislocation was composed of many dislocations with different Burgers vectors. A bundle of dislocations parallel with $\langle 100 \rangle$ direction were found in the crystal that has never been observed in the natural diamond before. The complexity of the Burgers vector and the presence of the metastable dislocations in the specimen were discussed.

Key words synthesized diamond, dislocation, metastable, synchrotron radiation

* Supported by Major Project of Beijing Synchrotron Radiation Facility (BSRF), PhD Fund of Education Department of Hebei Province

1) E-mail: wlyu@ysu.edu.cn