

УДК 548.5

М. А. Серга, инж.; **Т. В. Коваленко**, асп.; **С. Н. Шевчук**, канд. техн. наук;
В. В. Лысаковский, асп.

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

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕПЛОСТОКОВ ДЛЯ СТИМУЛИРОВАНИЯ ГЕТЕРОГЕННОГО ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ

The opportunity of use heat sink for creation melt supersaturation, which is necessary for stimulation heterogeneous nucleation is shown, that allows to provide formation and growth of diamond single crystals in the required points of a substrate.

При выращивании монокристаллов алмаза методом температурного градиента в качестве затравок обычно используются зерна алмазных шлифпорошков размером 0,3 – 0,5 мм, ориентированных к растворителю гранями {100} или {111}, от которых в дальнейшем происходит эпитаксиальный рост [1]. При большой плотности затравок (4,5 – 8 см⁻²) возникает необходимость стимулирования зародышеобразования в заданных точках равномерно расположенных на поверхности подложки, так как размещение и ориентирование затравочных кристаллов на подложке трудоемко, занимает много времени и значительно увеличивает стоимость выращенных кристаллов. Использование стимулированного зародышеобразования позволяет значительно упростить технический процесс сборки ячеек, предназначенных для выращивания одновременно большого количества образцов размером 0,1 – 0,3 ст, а также повысить качество кристаллов за счет отсутствия дефектного слоя на них в местах контакта с затравочной плоскостью.

В данной работе для стимулирования зародышеобразования алмаза нами были использованы материалы, теплопроводность которых значительно превышает величину теплопроводности материала подложки (табл.1), чем обеспечивается необходимый теплоотвод в заданных местах подложки и происходит зарождение и дальнейший рост монокристаллов алмаза [2]. Для обеспечения такого способа инициирования кристаллизации в рабочем объеме ячейки в местах контакта подложки со сплавом-растворителем располагались цилиндрические теплостоки, выполненные из никеля, карбида кремния, карбида бора и графита.

Таблица 1. Теплопроводность материалов, применяемых в качестве теплостоков

Используемые материалы	Теплопроводность при 1000 °С, λ [Вт/м·К]
графит	21
B ₄ C	13
Ni	60
SiC	16
Материал подложки	1,3

Материалы для изготовления теплостоков выбраны на основании экспериментальных данных, полученных в работах по стимулированию зародышеобразования, и на основе данных о теплопроводности материала. [3]

В подложке размещались теплостоки диаметром 0,5 – 1,5 мм, изготовленные из графита, карбида бора и карбида кремния. На подложке также располагались 2 – 3 затравочных кристалла алмаза, изолированные платиной от металла-растворителя (Fe-Ni 64/36 атомных процентов). Время выращивания варьировалось от 23 до 47 ч. Температура в ростовой ячейке 1390 – 1400°С. Результаты экспериментов по применению теплостоков различных типов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты экспериментов по применению теплостоков различных типов

Материал теплостока	Скорость алмазообразования, мг/ч	Скорость роста, мг/ч	Габитус полученных кристаллов
B ₄ C	6,5	1,18	Октаэдрический, кубооктаэдрический
SiC	8,7	1,75	Кубооктаэдрический
Графит	9	2,7	Кубооктаэдрический
Ni	9,5	2,8	Получены кристаллы цилиндрической формы
hBN	10,24	2,79	Кубооктаэдрический

На рис. 1, 2 показаны образцы до химической обработки и после частичной химической обработки (кратковременное травление, недостаточное для выпадения кристаллов) соответственно.

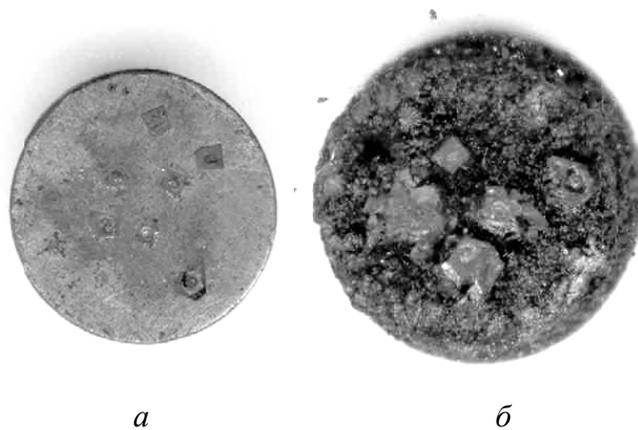


Рис. 1. Образец № 9: а) без химической обработки;
б) после частичной химической обработки.

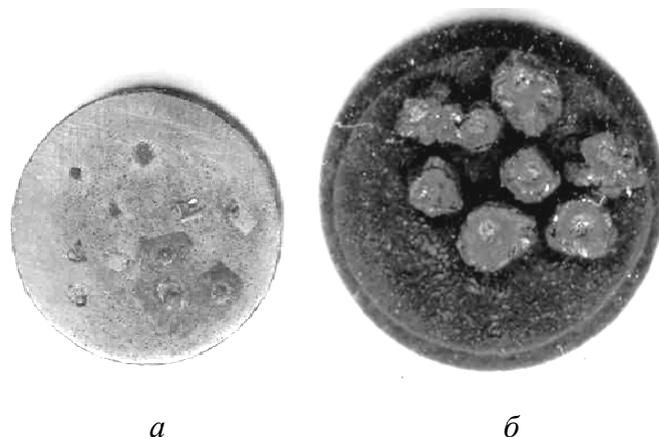


Рис. 2. Образец № 18: а) без химической обработки;
б) после частичной химической обработки.

Для оценки эффективности роста алмазов применялись следующие характеристики: максимальная скорость роста отдельных монокристаллов и скорость алмазообразования – суммарная скорость роста всех кристаллов на подложке [4]. Максимальная скорость роста отдельных монокристаллов 1,3 мг/ч. Скорость алмазообразования 5 – 11 мг/ч. Обычно кристаллы имеют кубооктаэдрический габитус, однако форма кристаллов, выращенных при применении теплостоков, может отличаться от формы кристаллов, выращенных на алмазных затравках обычным способом. На рис. 3 представлены образцы монокристаллов, полученных путем стимулированного зародышеобразования с применением теплостоков.

Карбид бора B_4C

При использовании карбида бора в качестве теплостоков наблюдается снижение скорости алмазообразования и скорость роста отдельных монокристаллов алмаза по сравнению с синтезом на затравке. Скорость алмазообразования достигает 6,5 мг/ч, скорость роста отдельных монокристаллов достигает 1,18 мг/ч. Во всех экспериментах наблюдалось значительное паразитное спонтанное образование. Полученные отдельные монокристаллы имеют октаэдрический либо кубооктаэдрический габитус. Наблюдается частичное растворение карбида бора в металле. Кристаллы синтезированные с применением карбида бора для изготовления теплостоков, имеют зеленый оттенок. Это, возможно, обусловлено вхождением примеси бора в результате частичного растворения теплостоков.

Карбид кремния SiC

Использование карбида кремния в качестве материала для изготовления теплостоков позволило получить более высокие скорости роста монокристаллов алмаза – до 1,75 мг/ч, скорость алмазообразования также выше, до – 8,7 мг/ч, однако, как и в предыдущей серии экспериментов, значительное образование друз в большинстве экспериментов. Габитус полученных кристаллов преимущественно кубооктаэдрический, полученные монокристаллы хорошего качества, однако образование друз возможно на всех этапах роста.

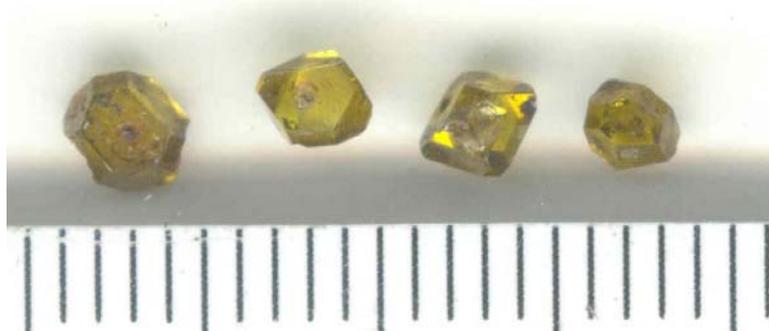


Рис. 3. Образцы монокристаллов, полученных путем стимулированного зародышеобразования с применением теплостоков.

Применение графитовых теплостоков для стимулирования зародышеобразования

В предыдущих экспериментах по зародышеобразованию на карбидных теплостоках рассматривалась возможность гетерогенной нуклеации [5] на инородных частицах карбидов. При применении графитовых теплостоков возможна реализация механизма зародышеобразования, описанного в коллоидной теории нуклеации алмаза [5]. Возможно также частичное растворение теплостоков в металле-растворителе.

Скорость алмазообразования при применении графитовых теплостоков составляет до 9 мг/ч, скорость роста отдельных монокристаллов возросла до 2,7 мг/ч. Полученные кристаллы преимущественно имеют кубооктаэдрический габитус. На графитовых теплостоках не наблюдалось двойникование. Это, возможно, связано с тем, что при частичном растворении теплостоков нуклеация происходит в ограниченном объеме, что значительно снижает вероятность двойникования, так как даже при образовании нескольких кристаллов на одном теплостоке происходит отбор и дальнейший рост того кристалла, для которого сложились наиболее благоприятные условия. Графитовые теплостоки оказались более подверженными растворению, чем карбидные, однако полученные результаты позволяют предположить перспективность использования графита в качестве материала для теплостоков.

Применение гексагонального нитрида бора для изготовления теплостоков

Проведена серия экспериментов, в которой в качестве материала для изготовления теплостоков был использован гексагональный нитрид бора, обладающий аналогичными графиту физическими свойствами. В этих экспериментах реализуется механизм стимулирования гетерогенного зародышеобразования в отличие от применения графитовых теплостоков, для которых, наряду с гетерогенной, также применима коллоидная теория зародышеобразования. Как и в предыдущих экспериментах, возможно частичное растворение теплостоков в сплаве-растворителе.

Применение металлических (никелевых) теплостоков для стимулирования зародышеобразования.

Следующая серия экспериментов по стимулированию гетерогенного образования алмаза в области термодинамической стабильности была проведена с использованием никелевых теплостоков диаметром 0,5 мм.

При использовании никелевых теплостоков скорость алмазообразования составляла до 9,5 мг/ч скорость роста отдельных монокристаллов до 2,8 мг/ч. В отличие от предыдущих экспериментов, где наблюдалось частичное растворение материалов теплостока в металле-растворителе, здесь имело место контактное плавление на границе раздела никель – металл-растворитель и попадание металла в систему нагрева ячейки АД. Это оказывало крайне негативное влияние на процесс синтеза, так как приводило к алмазообразованию в системе нагрева, изменению электросопротивления и падению градиента температур. Для предотвращения этого явления нужно изолировать никелевые теплостоки от контакта с системой нагрева, но это, в свою очередь, значительно снижает теплоотвод и не обеспечивает необходимого снижения температуры в заданных местах подложки.

В этой серии экспериментов впервые были обнаружены монокристаллы алмаза цилиндрической формы, выросшие в объеме растворенных теплостоков. Один из кристаллов представлен на рис. 4.

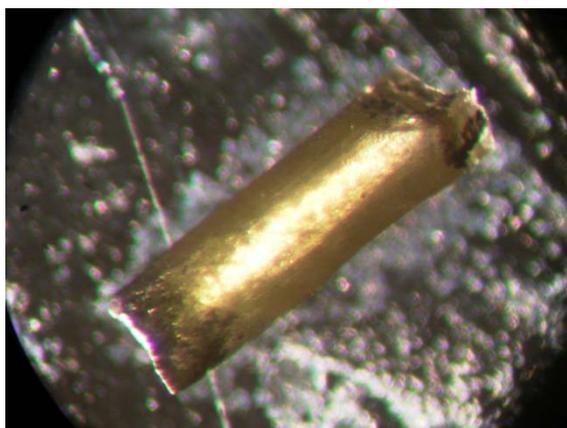


Рис. 4. Цилиндрический монокристалл алмаза, полученный при использовании теплостоков, изготовленных из никеля.

Выводы

Во всех проведенных экспериментах установлено, что зародышеобразование происходит на всех видах теплостоков. В некоторых случаях наблюдается также параллельный рост монокристаллов на затравке и на теплостоках

Стимулирование зародышеобразования, которое осуществляется за счет теплоотвода по теплостокам из SiC, B₄C, графита и никеля и часто приводит к последующему росту друз, состоящих из достаточно крупных кристаллов. Рост друз приводит к перераспределению углерода, поступающего от источника, что значительно снижает скорость роста единичных монокристаллов алмаза. Также наблюдался рост кристаллов с различной скоростью, в зависимости от расстояния от центра подложки до периферии – сказывается влияние радиального температурного градиента в растворителе при большой плотности растущих кристаллов.

Литература

1. Сверхтвердые материалы. Получение и применение. Монография в 6 т. / Под общей ред. Н. В. Новикова. Т. 1. – Синтез алмаза и подобных материалов/ Отв. ред. А. А. Шульженко. – К.: ИСМ им. В. М. Бакуля. ИПЦ «Алкон» НАНУ, 2003. – 320 с.
2. Wang Siqing, Lu Haibo, Ma Fukang, Mu Yufeng. Heterogeneous nucleation of diamond under high static pressure and high temperature // Journal of Crystal Growth. – 1996 – 162. p. 69-72.
3. Дульнев Г. Н., Заричняк Ю. П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов: Справочник. – Л.: Энергия, 1974. – 264 с.
4. Strong H. M., Chrenko R. M. Further studies on diamond growth rates and physical properties of laboratory-made diamond // J. Phys. Chem. – 1971. –75, N 12 – P. 1838 – 1843.
5. Н. В. Новиков, Д. В. Федосеев, А. А. Шульженко, Г. П. Богатырева. Синтез алмазов. – К.: Наук. думка, 1987. – 160 с.

Поступила 10.07.07