

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
"КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

На правах рукопису

УДК 541.183:548.736.15

ОСТРОВСЬКА Лідія Дрієвна

**ВПЛИВ КАПІЛЯРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГРАНИЦІ ПОДІЛУ
КРИСТАЛ-МАТОЧНИЙ РОЗПЛАВ НА ГАБІТУС КРИСТАЛІВ
СТРУКТУРНОГО ТИПУ АЛМАЗУ**

Спеціальність 02.00.04 - фізична хімія

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

К и ї в - 1996



Дисертацією є р

Робота виконана в Ін
ім. В. М. Вакуля НаціональНауковий керівник: доктор хімічних наук
Перевертайло В. М.Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Казиміров В. П.
доктор технічних наук
Шульженко О. О.Провідна організація: Інститут металофізики
НАН України, м. КиївЗахист відбудеться " 8 " квітня 1996 р.
о 16 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради
К 01.02.03 при Національному Технічному Університеті
України (КПІ) за адресою: 252066, Київ, пр. Перемоги, 37,
корп. 4, ауд. 118.З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці
Національного технічного університету України (КПІ),
Відгуки, засвідчені печаткою, просимо надсилати на
адресу спеціалізованої вченої ради.Автореферат розісланий " 5 " березня 1996 р.Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
доцент

Т. Л. Первішко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Одержання кристалів синтетичного алмазу різного габітусу представляє практичний і науковий інтерес. Відомо, що для максимального використання ріжучих властивостей алмазу в інструменті необхідні кристали октаедричного габітусу, для використання як фільтер, тепловідводів - з переважним розвитком площин куба, для суперпрецизійної обробки різних матеріалів - кристали складного габітусу, які мають в огранці високоіндексні грані типу (115). В зв'язку з тим, що для кристалів структурного типу алмазу термодинамічно рівноважною формою, по Вульффу, є октаедр, утворений високостабільними гранями (111), задача одержання інших кристалічних форм (куба, кубооктаедра) є досить складною.

Традиційні способи одержання із розплавів кристалів потрібної форми - капілярне формоутворення по Степанову та Чохральському - не можуть бути застосовані у випадку синтезу кристалів алмазу в силу специфіки цього процесу (обмежений замкнений об'єм кристалізаційної комірки, застосування високого тиску). Задача може бути вирішена іншим шляхом, заснованим на явищі анізотропії швидкостей росту різних граней кристалу, зумовленої зміною умов (параметрів) кристалізації.

Вплив перенасичення, тиску і температури на габітус кристалів, що ростуть із розчин-розплавів, вивчений досить детально. Праць, які б аналізували взаємозв'язок форми кристалу і міжфазної енергії системи кристал-розплав практично немає. А саме в розчині можлива зміна міжфазних властивостей за рахунок зміни його складу, що, вірогідно, тягне за собою зміну габітусу кристалів. Таким чином, дослідження міжфазних властивостей системи кристал-маточний розплав є актуальною проблемою і має поряд з прикладним і фундаментальне значення.

Метод роботи є: встановлення закономірностей формування габітусу вирощуваних кристалів структурного типу алмазу в залежності від капілярних властивостей розчинника, в тому числі, при високому тиску.

Наукова новизна роботи.

- вперше в світовій практиці вирощені монокристали Ge кубооктаедричного габітусу, ограновані гладкими сингулярними площинами, із бінарних германійвмісних розчин-розплавів;

- вперше в умовах високого тиску (до 7,0 ГПа) і температур (до 2000 К) досліджена анізотропія змочування граней куба і октаедра монокристалів алмазу металічними розплавами, що використовув-

ються в процесах вирощування алмазів: Ni, Ni-Ge, Ni-Mn, Ni-Mn-B, Ni-Mn-Cu, Ni-Cr, Ni-Cr-Sn. Методом температурного градієнту із перерахованих металвуглецевих систем при P, T-параметрах, ідентичних умовах змочування, вирощені кристали алмазу різного габітусу;

- показано зміна міжфазних характеристик границі поділу кристал - середовище росту (багатокомпонентний розчин-розплав) в залежності від типу введеної домішки, її поверхневої активності, спорідненості з твердою фазою, концентрації в розплаві;

з використанням рівнянь теорії капілярності Юнга-Неймана і Дюпре проведена оцінка анізотропії міжфазної енергії системи кристал-розплав при введенні в середовище росту модифікуючих домішок. Встановлено, що домішка, яка здатна змінити габітус вирощуваного кристалу, зменшує анізотропію міжфазної енергії різних граней кристалу, що є передумовою для його переогранки;

- показано, що наряду з такими факторами, як перенасичення розчин-розплавів і температура кристалізації, фактор анізотропії міжфазної енергії є також одним з найважливіших факторів, що визначають габітус кристалу, що росте;

- встановлений механізм впливу модифікуючої домішки на габітус і форму кристалів Ge, алмазу, графіту, який полягає у вибірковій переважній адсорбції її гранями кристалу, які мають високу поверхневу енергію, що приводить до зміни анізотропії міжфазної поверхневої енергії різних граней і до створення на міжфазній границі енергетичних передумов для появи в огранці кристалу, нарівні з іншими, граней з високою поверхневою енергією;

- запропоновані критерії для вибору домішки в середовище росту з метою одержання кристалів структурного типу алмазу певного габітусу.

Практична цінність роботи. На основі проведених досліджень розроблені і рекомендовані для практичного використання критерії для вибору домішок в середовище росту, які дозволяють оптимізувати склад середовища росту з метою цілеспрямованого одержання кристалів структурного типу алмазу певного габітусу.

Результати дисертаційної роботи доцільно використати для розробки нових технологій вирощування монокристалів алмазу певного габітусу, а також модифікування сплавів.

Основні положення, що винесені до захисту:

1. Закономірність зміни міжфазних характеристик (змочування, адгезії, адгезійного натягу) системи кристал-маточний розплав в залежності від його складу, яка проявляється в тому, що введена в маточний розплав поверхневоактивна по відношенню до розчинника

домішка при відповідній її концентрації в розплаві викликає інверсію вищезгаданих характеристик відносно різних граней кристалу.

2. Кореляція між габітусом кристалів структурного типу алмазу і капілярними властивостями маточного розплаву, що полягає в наступному: грань, яка має найбільший розвиток, змочується маточним розплавом гірше, ніж інші грані.

3. Механізм впливу модифікуючої домішки на габітус кристалу, що росте, який полягає у вибірковій переважній адсорбції її гранями кристалу, які мають високу поверхневу енергію, що приводить до зменшення анізотропії міжфазної поверхневої енергії різних граней та зміни співвідношення швидкостей їх росту і, відповідно, габітусу кристалу.

4. Критерії вибору добавок в середовище росту для одержання кристалів структурного типу алмазу відповідного габітусу, які сформульовано на основі проведених експериментів та термодинамічного аналізу, що урховують:

- (1) поверхневу активність домішки по відношенню до розчинника;
- (2) відповідність електронної будови атомів домішки і вуглецю або германію;
- (3) вид діаграм стану кожного із компонентів розчинника з домішкою та вуглецем або германієм, які повинні бути евтектичного типу, або з розшаруванням в рідкій фазі;
- (4) інтенсивність взаємодії елементу домішки з вуглецем або германієм, яка повинна бути мінімальною.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідались на IX Всесоюзній конференції по поверхневих явищах в розплавах і паянні матеріалів (Миколаїв, 1982); VII Нараді по одержанню профільованих кристалів і виробів методом Степанова і їх застосування в народному господарстві (Ленінград, 1986); IV Всесоюзній школі-семінарі "Поверхневі явища в розплавах і дисперсних системах (Грозний, 1988); VIII Всесоюзній конференції по росту кристалів (Харків, 1992); XI Міжнародній конференції по росту кристалів (Голландія, 1995); Об'єднаній XV Міжнародній і XXXIII Європейській конференції по високому тиску і технологіям (Польда, 1995); V Міжнародному Семінарі по термічній обробці і інженерії поверхні (Іран, 1995).

Публікації. По матеріалах дисертації опубліковано 12 робіт.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається з вступу, п'яти глав, висновків і списку цитованої літератури (151 найменш-вання). Робота вміщує 170 сторінок, з них 45 рисунків, 8 таблиць, 117 сторінок тексту.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність теми, мета, визначена наукова новизна та практична цінність роботи.

Перший розділ, який складається із двох частин, носить оглядовий характер. В першій частині представлений стислий огляд існуючих теорій росту кристалів різної форми, який показує, що незважаючи на великий прогрес у вивченні процесів росту кристалів, в даний час немає поки що загально визнаної теорії утворення реального кристалу, не відкриті закономірності, які управляють процесом утворення кристалу певної форми. В розглянутих теоріях зроблені спроби теоретичного пояснення багатограничних форм росту кристалів; при цьому, в основному, вони стосуються систем кристал-газ, отже, в них в першу чергу враховуються властивості твердої фази: вільна поверхнева енергія, середня енергія відриву частинки від положення напівкристалу, ретикулярна густина грані, міжплощинні відстані, поверхнева енергія дислокацій і ін. Мало уваги приділяється зовнішньому середовищу, його взаємодії з кристалом, що росте, особливо в системах кристал-розчин. Хоча процеси фазового переходу в значній мірі визначаються поверхневими явищами на міжфазній границі, її капілярними властивостями, ці моменти не знайшли потрібного розвитку в існуючих теоріях росту.

У другій частині на основі літературних даних наводиться аналіз факторів, які впливають на габітус кристалу, що росте, із якого виходить, що до теперішнього часу накопичений великий експериментальний матеріал по вивченню впливу на габітус вирощуваних із розчин-розплаву кристалів основних параметрів кристалізації: тиску, температури, ступеня нерівноваги розчину, а також домішок і розчинника. Зміна габітусу кристалів в залежності від перших трьох параметрів вивчена досить детально. При аналізі впливу домішок і розчинника абсолютно недостатня увага приділяється врахуванню міжфазних (капілярних) явищ на межі кристал-маточний розплав: ефекти поверхневого натягу вважаються надто незначними, щоб змінити форму макроскопічного кристалу; роль міжфазної енергії (її анізотропії) в процесі формування кристалу практично не вивчена. В зв'язку з відсутністю таких даних, можливість управління габітусом кристалу в процесі його росту шляхом зміни міжфазних властивостей маточного розплаву, яка досягається введенням в середовище росту домішок, до сих пір не реалізується.

У другому розділі наведені схеми оригінальних установок і описані методики експериментальних досліджень. Монокристали Ge (структурного аналога алмазу) вирощувалися на установці для виро-

чування кристалів методом Чохральського з використанням затравно-го кристалу у вигляді вістря орієнтації $\langle 100 \rangle$ або $\langle 110 \rangle$.

Для вирощування монокристалів алмазу застосовувався метод Т-градієнта. Алмази вирощувались на затравку (синтетичний алмаз 0,2-0,5 мм в діаметрі) в апараті високого тиску (АВТ) типу "торо-Ід" при параметрах $P=6,0-7,0$ ГПа і $T=1500-2000$ К на протязі 25-40 годин. Забезпечувалось масоперенесення вуглецю 2-5 мг/год. Розмір вирощених алмазів складав 2-3 мм (15-20 годин); 4-5 мм (40 годин).

Вивчення змочування монокристалів проводили кількома методами: методом краплі, що перебуває в спокої - у вакуумі (рис. 1а) та при тиску до 7,0 ГПа (рис. 1б); по формі меніска розплаву біля вертикально виставленої досліджуваної грані кристалу (рис. 1б).

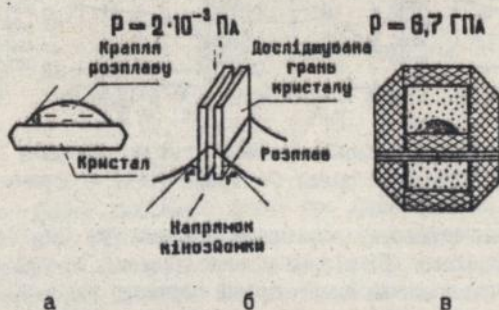


Рис 1. Методи визначення змочування кристалів.

В третьому розділі представлені результати експериментального дослідження фізико-хімічних властивостей металічних розплавів-середовищ росту (температури контактного плавлення, густини і поверхневого натягу) і капілярних явищ (змочування, адгезії) на границі поділу кристал-розплав в модельних системах (Ge-розплав) і системах алмаз-розплав, графіт-розплав. Досліджувалось змочування граней октаедра $\{111\}$ і куба $\{100\}$ кристалу германію бінарними германійвмісними сплавами. Як такі, були вибрані системи, що мають найпростіші діаграми станів: вироджені евтектики (Sn-Ge, Bi-Ge, Ga-Ge), або зміщені в сторону одного з компонентів (Ag-Ge).

Встановлена анізотропія змочування германію металевими розплавами, яка визначається структурою грані і типом домішки, яка вводиться. Рис. 2 демонструє в загальному вигляді принципову різницю впливу домішок різної поверхневої активності по відношенню до германію на капілярні властивості границі поділу кристал-розп-

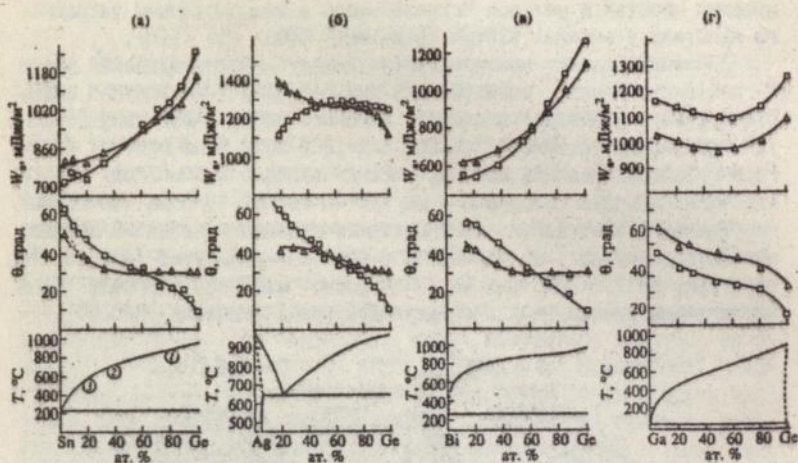


Рис. 2. Капілярні характеристики границі поділу кристал германію - бінарний сплав (Δ - грань (111); \square - грань (100)).

лав: в системі з поверхневоактивним компонентом (Sn, Ag, Bi) анізотропія змочування (θ) різних граней германію та робота адгезії W_a , що визначається як енергетичний параметр взаємодії між молекулами рідини і твердого тіла, зазнають інверсії (рис. 2 а, б, в), що не спостерігається в системі з поверхневоінертивною домішкою Ga (рис. 2г). Концентрація домішки в розплаві, при якій має місце інверсія змочування, корелює з поверхневою активністю домішки і складає відповідно для Bi-33 ат.%, для Sn-38 ат.%, для Ag-48 ат.%.
 Таким чином, введення в розплав германію поверхневоактивної домішки викликає помітну зміну капілярних характеристик границі поділу кристал-розплав, причому, характер цієї зміни істотно різний для різних кристалографічних площин монокристалу Ge.

В таблиці 1 представлені результати досліджень по змочуванню граней куба і октаедра алмазу розплавами, які використовуються при синтезі алмазу, в умовах його термодинамічної стабільності. Аналіз контактних кутів змочування алмазу різними розчинниками показує, що в усіх системах спостерігається анізотропія змочування граней куба і октаедра алмазу: металічним розплавом без домішок грань октаедра (111) змочується гірше грані куба (100). Введення домішки в розплав викликає інверсію змочування: значення контактних кутів стають вищими для грані куба (100). Із зіставлення значення кутів змочування з формами кристалів алмазу, які

Таблиця 1.
Анізотропія змочування металічними розплавами граней
октаедра і куба природного алмазу

Система росту		Умови експерименту		Контактний кут змочування, град.		Форма кристалу
Основний розчинник	Домішка	P, ГПа	T, °C	Грань (111)	Грань (100)	алмазу
Ni	-	6,7	1750	73	88	октаедр
Ni	Ge	6,7	1750	91	117	куб
Ni-Cr	-	6,7	1500	73	59	кубооктаедр
Ni-Cr	Sn	6,7	1500	69	86	куб
Ni-Mn	-	$2 \cdot 10^{-12}$	1200	43	22	кубооктаедр
Ni-Mn	B	$2 \cdot 10^{-12}$	1200	60	68	куб
Ni-Mn	Cu	6,7	1200	120	108	октаедр

вироснуть в даних системах росту при даних умовах, чітко видно кореляцію: грань, яка має в огранці кристалу алмазу найбільше габітусне значення, змочується маточним розплавом гірше, ніж інші грані. В основі цих процесів лежать не об'ємні, а поверхневі явища на границі поділу кристал - розплав (по даних ДТА сплавів, об'ємні властивості сплавів, наприклад, температура плавлення, при введенні відповідних концентрацій домішки, не змінюються).

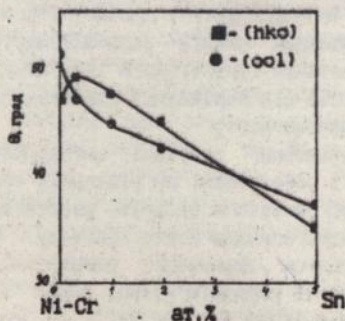


Рис. 3. Анізотропія змочування в системі монокристалічний графіт-розплав.

В цьому ж розділі вивчені особливості контактної взаємодії з розплавами Ni-Cr і Ni-Cr-Sn орієнтованих площин іншого вуглецевого матеріалу (монокристалічного графіту) з метою в'яснення можливості модифікування форми графіту і механізму сфероїдизації в присутності домішки Sn. Дані по змочуванню в цих системах (рис. 3) свідчать про нерівнозначність адсорбційних процесів на різних кристалографічних площинах графіту. Переважна адсорбція поверхневоактивної домішки про-

ходить на призматичних площинах графіту, про що свідчить більш інтенсивна зміна адгезійних характеристик на границі з цими площинами (таблиця 2).

Таблиця 2.
Міжфазні властивості в системі монокристалічний графіт-
Ni-Cr сплави з добавкою Sn

Індекс грані	Склад сплаву, Sn (ат.%)	θ , град	$b_{\text{тг}} \cdot \cos \theta$	$W_{\text{а}}$, мДж/м ²	$b_{\text{тг}}$, мДж/м ²	$\Delta b_{\text{тг}}$, мДж/м ²	Форма графіту
(ool)	Ni-Cr	51	1007	2607	-14,88	28	пластин.
	Ni-Cr-0,25 Sn	48	1092	2672	-100,25	-193	кульовий
	Ni-Cr-5 Sn	38	1127	2557	-134,84	-71	пластин.
(hko)	Ni-Cr	44	1151	2751	-42,88		пластин.
	Ni-Cr-0,25 Sn	50	1016	2595	92,38		кульовий
	Ni-Cr-5 Sn	35	1171	2601	-63,46		пластин.

Примітка. Розрахунок проводився для $T = 1300^{\circ}\text{C}$;

$$b_{\text{тг}}^{(\text{ool})} = 992 \text{ мДж/м}^2; b_{\text{тг}}^{(\text{hko})} = 1108 \text{ мДж/м}^2;$$

Має місце перехід від позитивної різниці Δb до від'ємної із збільшенням концентрації домішки Sn. У відповідності з цим, при введенні Sn в інтервалі концентрацій від 0,25 до 3 ат. % поблизу міжфазної границі відбувається зміна форми графіту від пластинкової до кульовидної. Це підтверджують металографічні дослідження зони контактної взаємодії графіт (грань базису і призми)-розплав.

В четвертому розділі представлений аналіз закономірностей зміни габітусу вирощуваних монокристалів структурного типу алмазу (Ge, алмаз) і графіту, в залежності від капілярних властивостей розчинника в системі кристал-середовище росту.

З цією метою міжфазні характеристики, одержані експериментально (крайові кути змочування) і розраховані по рівняннях теорії капілярності (адгезійний натяг, міжфазна енергія, робота адгезії) співставлялись з одержаними формами росту кристалу. На рис. 4 зображені одержані за допомогою скануючого електронного мікроскопа BS-340 знімки монокристалів германію різної форми, які вирощені із розплавів різного складу (зони 1-3 рис. 2а). Із розплаву чистого германію при невеликому переохолодженні, а також в зоні (1) в системі Sn-Ge поблизу лінії ліквідус ростуть октаедри (рис. 4а). В зоні (2) грані куба притуплюють вершини октаедра,

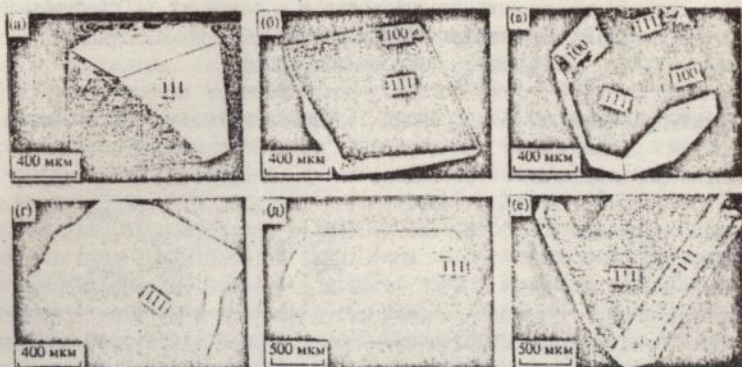


Рис. 4. Форми росту монокристалів германію, одержані з розчину-розплаву олово-германій (а, б, в - зони 1, 2, 3 рис. 2а; г, д, е - високі перенасичення)

але мають незначний розвиток (рис. 4б); в зоні (3) з'являються в огранці площини (100), які мають габітусне значення (рис. 4в). Збільшення переохолодження до 10°C і більше веде до утворення двійників зростання германію з індивідами октаедричного габітусу (рис. 4 г, е), пластинкових форм (рис. 4 д).

В системі Sn-Ge вперше в світовій практиці вдалося виростити кристали Ge кубооктаедричного габітусу із дуже розбавлених розчинів, що містять поверхневоактивний на границі поділу кристал-розплав елемент, в зоні малого перенасичення (поблизу ліквідусу).

Встановлена кореляція між капілярними властивостями границі поділу кристал-середовище росту і габітусом вирощуваних із розчину-розплаву кристалів германію: чим гірше змочується розплавом грань (hkl) кристалу, тим більше габітусне значення вона набуває в огранці кристалу. Маючи дані про величини крайового кута змочування і поверхневого натягу рідкої фази, можна однозначно знайти зміну міжфазної поверхневої енергії із рівняння Юнга-Неймана:

$$b_{\text{TP}} = b_{\text{TP}} - b_{\text{TP}} \cdot \cos \theta \quad (1)$$

В таблиці 3 представлені результати розрахунків для системи Sn-Ge. Аналогічні розрахунки були виконані для систем Bi-Ge, Ga-Ge. Необхідні значення b_{TP} визначались експериментально (система Sn-Ge), розраховувались по методу Жуховицького (система Bi-Ge), або використовувались літературні дані (система Ga-Ge).

Таблиця 3

Анізотропія капілярних характеристик системи кристал германію - середовище росту.

Структурні характеристики граней монокристалу германію	Т, °C	Склад середовища росту (ат.%)	Капілярні характеристики контактної системи				Форма росту кристалу Ge
			$\beta_{\text{рr}}$, $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$	$\beta_{\text{рr}}$, $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$	$\beta_{\text{рr}}$, $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$	$\beta_{\text{рr}}^{(100)}$, $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$	
Індекс грані (hkl)	$\rho_{\text{hkl}} \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$	$m \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$	θ	$\cos \theta$	$\beta_{\text{рr}}^{(111)}$, $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$		
100	6,24	12,48	937 Ge рідк.	666 9	658 1245	2,38	октаедр
			800 Sn+62 Ge	522 33	438 1465	2,24	октаедр
			600 Sn+18 Ge	433 48	290 1613	2,14	кубоокт
			400 Sn+4,6Ge	489 63	222 1681	2,12	кубоокт
111	7,21	7,21	937 Ge рідк.	866 30	577 523	2,38	октаедр
			800 Sn+62 Ge	522 31	446 655	2,24	октаедр
			600 Sn+18 Ge	433 37	390 710	2,14	кубоокт
			400 Sn+4,6Ge	489 51	308 792	2,12	кубоокт
			пара Ge			1,73	куб, окт кубоокт

Примітка. ρ_{hkl} - ретикулярна густина атомів; m - число обірваних зв'язків на атом на грані; $\beta_{\text{рr}}$, $\beta_{\text{рr}}$, $\beta_{\text{рr}}$ - питома поверхнева енергія на границях поділу тверде-газ, тверде-рідке, рідке-газ. Для монокристалу Ge: $\beta_{\text{рr}}^{(100)} = 1903 \text{ мДж/м}^2$; $\beta_{\text{рr}}^{(111)} = 1100 \text{ мДж/м}^2$.

Судячи з результатів, введення в розплав поверхневоактивної домішки Sn веде до монотонного зменшення анізотропії міжфазної енергії $\beta_{\text{рr}}^{(100)} / \beta_{\text{рr}}^{(111)}$, наближаючи її з розбавленням розчину до анізотропії міжфазної поверхневої енергії в системі кристал германію-пара. Відомо, що вирощування кристалів Ge кубічного і кубооктаедричного габітусів із газової фази не викликає складнощів в порівнянні з кристалізацією із розплаву. Різницю в габітусі кристалів, вирощених із розчину і із газової фази, до сих пір пояснювали, використовуючи кінетичний аналіз, тобто безпосереднє розглядання актів зародкоутворення на різних гранях кристалу, відмічаючи різницю поверхневих властивостей зі сторони твердої

фази (табл. 3) і їх зв'язок з габітусом кристалів, що ростуть.

Пропонується при аналізі впливу домішок на габітус і морфологію кристалів, які ростуть із розчинів-розплавів, враховувати не тільки енергетичні особливості твердої фази, а більш загальну характеристику - міжфазну енергію границі поділу кристал-розплав, що відображає всі процеси, які проходять на міжфазній границі.

Порівнюючи значення анізотропії міжфазної енергії кристал-розплав $\sigma_{\tau p}^{(100)}/\sigma_{\tau p}^{(111)}$ для різних граней (табл. 3) при різних складах розплавів з значенням анізотропії міжфазної енергії кристал-пара $\sigma_{\tau r}^{(100)}/\sigma_{\tau r}^{(111)}$, можна зробити висновок, що системи кристал-власний розплав і кристал-пара є крайніми випадками. В першому - найбільша анізотропія міжфазних енергій - реалізуються найкращі умови для росту граней октаедра; в другому - найменша анізотропія міжфазних енергій - умови росту для появи граней (100) з максимальним значенням міжфазної енергії, м'якшають. Звідси - стійкий ріст октаєдрів в першому випадку і різноманітність форм росту - в другому. Система кристал - розчин в розплаві займає проміжне положення. В цих системах з'являється тенденція до огранення кристалу германію не тільки гранями октаедра з мінімальною поверхневою енергією, а також гранями куба. Змінюючи склад розчинника (тим самим, змінюючи умови на міжфазній границі), можна добитися співвідношення міжфазних енергій для різних граней, необхідного для появи в огранці кристалу граней куба.

Отже, з аналізу експериментальних даних для модельних систем витікає механізм впливу анізотропії міжфазної енергії на габітус кристалу, що росте, який полягає у наступному: внаслідок вибіркової адсорбції атомів домішки гранями кристалу (100) з високою поверхневою енергією (про це свідчить різка зміна кута змочування для цієї грані, який надто чутливий до процесів адсорбції на міжфазній границі) - відбувається зменшення рівня анізотропії міжфазної енергії граней кубу та октаедру; завдяки цьому, змінюються відносні швидкості росту цих граней, що приводить до зміни габітуса кристалу, що росте. Запропонований механізм добре узгоджується з теорією поверхневої енергії Гіббса-Курі-Вульфа, що підтверджує представлений в цьому розділі термодинамічний аналіз.

Зіставлення даних таблиці 1 та рис. 5 показує, що в системах алмаз-розчинник відмічається аналогічна кореляція. Якщо кут змочування грані октаедра більший, ніж грані куба, то при вирощуванні стабілізується октаєдричний і кубооктаєдричний габітус. Для одержання кубічного габітуса необхідно, щоб кут змочування грані (100) був більшим по відношенню до грані (111). В цьому розділі

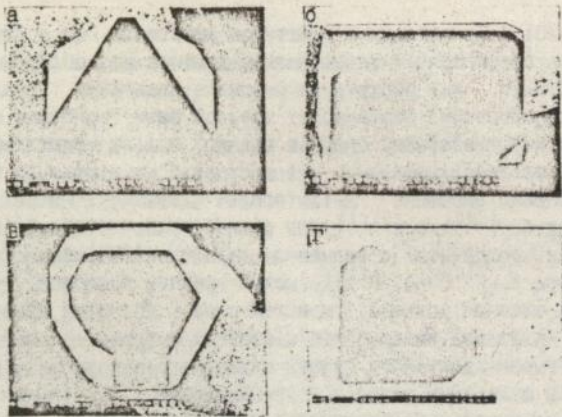


Рис. 5. Габітус кристалів алмазу, вирощених в різних середовищах росту:

а) Ni-C; б) Ni-Ge-C; в) Ni-Cr-C; г) Ni-Cr-Sn-C

на основі механізму та термодинамічного аналізу впливу домішки на габітус кристалу, що росте із розчин-розплавів, а також аналізу діаграм стану досліджуваних систем обґрунтовуються критерії вибору домішки в основний розчинник, здатної змінити габітус вирощуваного кристалу з метою одержання кристалів потрібного габітусу.

П'ятий розділ вміщує практико-теоретичні висновки і рекомендації по управлінню формою росту кристалів, які можуть бути використані при вирощуванні кристалів структурного типу алмазу із розчин-розплавів в умовах невеликих перенасичень у вакуумі і при тиску до 7,0 ГПа.

При виборі модифікуючої домішки, яка вводиться в основний розчинник, який є складним багатоконцентним розплавом, з метою одержання кристалів алмазу певного габітусу, рекомендується виходити із таких критеріїв:

- (1) поверхневої активності домішки по відношенню до розчинника;
- (2) відповідності електронної будови атомів домішки і вуглецю: в першу чергу слід використовувати елементи IV групи періодичної системи (Sn, Ge, Pb);
- (3) виду діаграм стану кожного із компонентів розчинника з домішкою та вуглецем, які повинні бути евтектичного типу, або з розшаруванням в рідкій фазі;
- (4) інтенсивності взаємодії елементу домішки з вуглецем, яка повинна бути мінімальною.

Домішка, яка задовольняє запропонованим критеріям, при введенні в основний розчинник, змінює співвідношення міжфазних енергій для різних граней кристалу алмазу, який росте, що приводить до зміни його габітусу.

Точний прогноз габітусу кристалу, що вирощується із того чи іншого розчинника, можуть дати виміри крайових кутів змочування розчинником різних граней кристалу при умовах (P,T) абсолютно ідентичних умовам вирощування. При цьому грані, які мають найгіршу змочуваність, будуть найбільш розвинуті в огранці кристалу, а грані, які мають найкращу змочуваність, або будуть зовсім відсутніми, або будуть мати незначний розвиток.

Сформульовані рекомендації пройшли реальну перевірку в технології синтезу алмазу в Інституті надтвердих матеріалів НАНУ.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Вперше в умовах високого тиску (до 7,0 ГПа) і температур (до 2000 К) досліджена анізотропія змочування граней куба і октаедра монокристалів алмазу металічними розплавами, які використовуються в процесах вирощування алмазів: Ni, Ni-Ge, Ni-Mn, Ni-Mn-B, Ni-Mn-Cu, Ni-Cr, Ni-Cr-Sn. Методом температурного градієнту із перерахованих металургічних систем при умовах ідентичних умовам змочування (P,T-параметрах) вирощені монокристали алмазу різного габітусу.

2. Для групи бінарних германійвмісних систем Sn-Ge, Ag-Ge, Bi-Ge, Ga-Ge, які розглядаються як модельні по відношенню до алмазу, одержаний комплекс адгезійних і капілярних характеристик границі поділу кристал-розплав, що відображає особливості взаємодії контактуючих фаз в умовах росту кристалу германію (структурного аналога алмазу).

3. Вперше з бінарних германійвмісних розчин-розплавів Sn-Ge вирощені монокристали Ge кубооктаедричного габітусу, які огранені гладкими сингулярними площинами.

4. Із кристалографічного аналізу форм одержуваних кристалів Ge і алмазу експериментально встановлена кореляція між змочуванням різних граней кристалу структурного типу алмазу і формою його росту: кристал ограняється тими гранями, які гірше змочуються рідкою фазою - середовищем росту.

5. Для кристалів структурного типу алмазу, вирощених із багатоконпонентних розчин-розплавів, досліджений характер зміни міжфазних характеристик границі поділу кристал-середовище росту в

залежності від типу домішки, яку уводять, її поверхневої активності, спорідненості з твердою фазою, концентрації в розплаві.

6. З використанням рівнянь теорії капілярності Юнга-Неймана і Дюпре проведена оцінка анізотропії міжфазної енергії системи кристал-розплав при введенні в середовище росту різних модифікуючих домішок. Встановлено, що домішка, яка здатна змінити габітус вирощуваного кристалу, зменшує анізотропію міжфазної енергії різних граней кристалу, що є передумовою для його переогранування. Таким чином, показано, що поряд з такими факторами, як перенасичення розчин-розплав і температура кристалізації, фактор анізотропії міжфазної енергії являється одним із найважливіших факторів, які визначають габітус кристалу, що росте. Цей висновок поширюється на випадки вирощування кристалів із розчин-розплавів в умовах невеликих перенасичень. Показано, що при великих перенасиченнях визначальним фактором в формуванні габітусу кристалів стає перенасичення.

7. Досліджені капілярні і адгезійні властивості на границі розплавів Ni-Cr, які містять поверхнеоактивну добавку Sn, з базисними (001) і призматичними (hko) площинами монокристалічного графіту; встановлений зв'язок міжфазних властивостей з формою кристалів графіту, що кристалізуються поблизу міжфазної границі. Показаний сфероїдизуючий вплив поверхнеоактивної домішки на форму графіту, зв'язаний із зміною в присутності домішки рівня анізотропії міжфазної енергії в системі кристал-розплав.

8. Встановлений механізм впливу модифікуючої домішки на габітус і форму кристалів Ge, алмазу, графіту, який полягає у вибірковій переважній адсорбції її гранями кристалу, що росте, які мають високу поверхневу енергію, що приводить до зміни анізотропії міжфазної поверхневої енергії різних граней і створенню на міжфазній границі енергетичних передумов для появи в огранці кристалу, поряд з іншими, граней з високою поверхневою енергією.

9. Запропоновані критерії для вибору домішки в середовище росту з метою одержання кристалів структурного типу алмазу певного габітусу, керуючись якими, при вирощуванні монокристалів германію із розчину в розплаві, вперше в світовій практиці вдалось одержати монокристали Ge кубооктаедричного габітусу, а при вирощуванні монокристалів алмазу істотно збільшити долю площин куба в огранці кристалу алмазу.

Основні результати дисертації опубліковано в роботах:

1. Найдич Ю. В., Перевертайло В. М., Григоренко Н. Ф., Остров-

ская Л. Ю. Капиллярные явления при кристаллизации сплавов по линиям фазового равновесия диаграмм состояния. I. Изучение анизотропии смачиваемости монокристаллов германия маточным расплавом и их форм роста. Система олово - германий // Адгезия расплавов и пайка материалов. - 1985. - Вып. 15. - С. 19-24.

Островською Л. Ю. проведені експериментальні дослідження змочування та визначення капілярних характеристик в системі Sn-Ge.

2. Найдич Ю. В., Перевертайло В. М., Григоренко Н. Ф., Островская Л. Ю. Капиллярные характеристики ростовой среды и формы роста кристаллов. Системы олово-германий, серебро-германий, висмут-германий. // Тр. Совещ. по выращиванию монокристаллов способом Степанова. - Л-д, 1986. - С. 41-46.

Островською Л. Ю. виконані експериментальні дослідження змочування та капілярних характеристик в системі германій-бінарні сплави (модельні системи), а також дослідження по вирощуванню в вакуумі монокристалів германію різних габітусних типів.

3. Перевертайло В. М., Островская Л. Ю., Логинова О. Б. Анизотропия смачиваемости монокристаллов германия галлий-германиевыми расплавами // Расплавы. - 1992. - N 4. - С. 71-73.

Островською Л. Ю. отримані і проаналізовані експериментальні результати змочування монокристалу германію в залежності від типу грані кристалу та складу середовища росту.

4. Перевертайло В. М., Золотухин А. В., Логинова О. Б., Макаренко Л. Г., Островская Л. Ю., Горбач А. В., Василенко В. И. Установка для изучения характеристик металлических расплавов // Сверхтвердые материалы. - 1994. - N 2. - С. 7-12.

Островською Л. Ю. виконано розробку методики вимірювання крайових кутів змочування різних кристалографічних граней монокристалу металевим розчином методом форми меніску розчину і реалізацію її за допомогою установки для вивчення характеристик розплавів.

5. Перевертайло В. М., Островская Л. Ю., Логинова О. Б. О роли капиллярных явлений в формировании габитуса кристаллов структурного типа алмаза // Сверхтвердые материалы. - 1995. - N 2. - С. 52-56. Островською Л. Ю. проведено термодинамічний аналіз та розрахунок анізотропії міжфазової енергії системи кристал-розчин.

6. Перевертайло В. М., Островская Л. Ю., Логинова О. Б. Целе-направленное изменение габитуса кристаллов структурного типа алмаза // Лучшие конкурсные научные результаты 1993 года. - Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля, 1994. - С. 5.

Островською Л. Ю. виконана розробка складу дослідних сплавів та підготовка їх для дослідження змочування в системі алмаз-багато-

компонентні сплави при високому тиску.

7. Perevertailo V.M., Zolotukhin A.V., Loginova O.B., Ostrovskaya L.Yu., Gorbach A.V. The Study of thermodynamic surface and contact characteristics by a new method of simultaneous thermo-optical analysis/ // Heat Treatment and Surface Engineering: Proceeding IFHT 95, Iran. -1995. P.107-112.

Островською Л.Ю. проведено аналіз та вибір програмно-технічних засобів для обробки параметрів об'єктів досліджень за допомогою ЕОМ.

8. Перевертайло В.М., Засимчук І.К., Островская Л.Ю., Логинова О.Б. Кристаллизация германия из раствора-расплава // Кристаллография. -1995. -т. 40, N 5. -С. 924-928.

Островською Л.Ю. проведени експериментальні дослідження по вирощуванню монокристалів германію різного габітусу із розчин-розплавів олово-германій та встановлений механізм впливу модифікуючої домішки на габітус кристалу, що росте.

9. А.с. СССР N 1284280. Способ выращивания монокристаллов / Н.Ф. Григоренко, Л.Ю. Островская - 1986, ДСП.

Островською Л.Ю. виконано розробку методики визначення ступеня відхилення грані вирощуваного кристалу від кристаллографічної орієнтації по характерних фігурах плавлення.

10. Перевертайло В.М., Засимчук І.К., Островская Л.Ю., Логинова О.Б. Капиллярный аспект в процессах выращивания монокристаллов германия различного габитуса // Расп. тез. VIII Всесоюз. конф. по росту кристаллов. -Харьков, 1992. -т. III, ч. I. -С. 63-64.

Островською Л.Ю. проведено аналіз проблеми взаємозв'язку міжфазних властивостей системи кристал-маточний розплав та формування габітусу вирощуваних кристалів структурного типу алмазу.

11. Perevertailo V.M., Zosimchuk I.K., Ostrovskaya L.Yu., Ivakhnenko S.A., Loginova O.B. Interfacial phenomena and the habit of diamond and diamond structure crystals // Abstr. XI Int. Conf. on Crystal Growth. - Hague, 1995. -P. 238.

Островською Л.Ю. проведено аналіз комплексу даних щодо адгезійних та капілярних властивостей розчин-розплавів, які вміщують модифікуючі домішки, та їх впливу на габітус кристалів Ge та алмазу.

12. Perevertailo V.M., Ostrovskaya L.Yu., Ivakhnenko S.A., Loginova O.B., Smekhov A.A. Effect of interfacial energy anisotropy on the diamond crystal habit/ // Abstr. XV AIRAPT Int. Conf. on High Pressure Science and Technology. -Warsaw, 1995. -218/TuP-R1.

Островською Л.Ю. запропоновані критерії для вибору домішки в середовищі росту з метою одержання кристалів алмазу певного габітусу.

ref

Островская Л. Ю. Влияние капиллярных свойств границы раздела кристалл-маточный расплав на габитус кристаллов структурного типа алмаза. Рукопись. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия. Национальный технический университет Украины (КПИ), Киев, 1996 г.

Защищаются 12 научных работ, которые содержат результаты комплексного физико-химического исследования взаимосвязи между формой кристаллов структурного типа алмаза, растущих из расплав-расплавов и капиллярными характеристиками (смачиваемостью, адгезией, межфазной энергией) границы раздела кристалл-ростовая среда для модельных систем (Ge-Sn, Ge-Bi, Ge-Ag, Ge-Ga) в вакууме и систем, используемых для выращивания алмазов (Ni-C, Ni-Ge-C, Ni-Mn-C, Ni-Mn-B-C, Ni-Mn-Cu-C, Ni-Cr-C, Ni-Cr-Sn-C) при высоких давлениях (до 7,0 ГПа) и температурах (до 2000 К).

Показана возможность управления габитусом выращиваемых кристаллов структурного типа алмаза путем изменения капиллярных свойств растворителя за счет введения в ростовую среду модифицирующих примесей, удовлетворяющих определенным критериям.

Ostrovskaya L. Yu. Effect of capillary properties of the crystal-mother melt interface on the habit of diamond structure crystals. Manuscript.

Cand.Sc. Thesis in speciality 02.00.04 - physical chemistry, National Technical University of Ukraine (KPI), Kiev, 1996.

12 scientific works which contains the results of the comprehensive physico-chemical investigations of the interrelation between the crystal forms of Ge and diamond grown from a solution-melt and capillary properties of the crystal-melt system (wettability, adhesion, interfacial energy) for the model systems (Ge-Sn, Ge-Bi, Ge-Ag, Ge-Ga) in vacuum and a number of growth media used for diamond synthesis (Ni-C, Ni-Ge-C, Ni-Mn-C, Ni-Mn-B-C, Ni-Mn-Cu-C, Ni-Cr-C, Ni-Cr-Sn-C) under high pressures (up to 7.0 GPa) and temperatures (up to 2000 K) are defended. The possibility is shown of controlling the habit of crystals of diamond structure being grown from a melt solution by variation of capillary properties of the crystal-melt interface due to the introduction of modifying impurities which satisfy specified criteria.

Ключові слова: габітус кристалу, анізотропія змочування, міжфазова енергія, алмаз, графіт, германіймісні сплави, металвуглецеві сплави, адсорбція, модифікуюча домішка, розчинник.

АВ 34.240

Підп. до друку 22.02.96. Формат 60х90/16. Папір пис. № 1.
Друк офс. Ум. друк. арк. 1,0. Ум.ф-відб. 1,0. Обл.-вид. арк. 0,9.
Тираж 100 екз. Зам. № 214. Безплатно.

Інститут надтвердих матеріалів НАН України
254074, Київ-74, вул. Автозаводська, 2

Ротапринт ІНМ НАН України