

## Mikroepitaksjalna technika rozrostu diamentu w piecu optycznym

### WPROWADZENIE

Proces epitaksji służy do otrzymywania skondensowanej warstwy fazy stałej naniesionej na odpowiednio dobrane podłoże. Metoda określana skrótowo CVD (Chemical Vapour Deposition) może wykorzystywać dla osadzenia warstwy ciała stałego reakcję chemiczną zachodzącą między gazowymi reagentami. Siłą napędową procesu jest nadmiar entalpii swobodnej konieczny dla pokonania szeregu barier kinetycznych takich jak: dyfuzja reagentów do podłoża, reakcje chemiczne i inne procesy powierzchniowe. Proces CVD wymaga wystąpienia reakcji chemicznej dla otrzymania na międzypowierzchni pożądanego produktu. Nadmiar entalpii swobodnej osadzanego materiału oraz rodzaj podłoża określają, czy zarodkowanie i rozrost określonej fazy są zabronione, czy też rośnie warstwa amorficzna, polikrystaliczna lub monokrystaliczna [1, 21]. Proces epitaksji diamentu na zarodkach jest procesem homogenym a kinetyka reakcji chemicznych, związanych ze stworzeniem nowej fazy, zależy zarówno od możliwości reagowania gazowych molekuł jak i charakteru powierzchni podłoża [3].

### APARATURA

W latach sześćdziesiątych opracowano koncepcję elektrycznych pieców optycznych, w których energię koncentruje się za pomocą odpowiednio ukształtowanych zwierciadeł. Idea pracy takiego pieca polega na stworzeniu zamkniętej komory z dwóch połączonych współśrodkowo wycinków paraboloid lub elipsoid obrotowych o lustrzanych powierzchniach wewnętrznych i jednakowych lub różnych ogniskowych. Umożliwia to punktową transmisję energii ze źródła światła do miejsca roboczego, w jednym ognisku umieszcza się punktowe źródło promieniowania o liniowo zmierianej intensywności, a w drugim wsad piecowy.

Piece takie zastosowano do konstrukcji mikroskopu grzewczego [4], dilatometru [5] oraz pieców do wzrostu monokryształów metodą FZ w warunkach nieważkości w programie Spacelab [6] i w typowych laboratoriach [7, 8, 9].

W ramach pracy dyplomowej z zakresu inżynierii materiałowej realizowanej w ITME i Politechnice Warszawskiej wykonano konstrukcję pieca optycznego przystosowanego do epitaksji fazy diamentowej na zarodkach diamentowych [10]. W pracy tej określono, że w trakcie procesu syntezy CVD diament/diament urządzenie musi spełniać następujące warunki:

- najwyższa temperatura odpowiadająca danemu procesowi powinna panować w okolicy zarodki stanowiących podłoże,
- ściany urządzenia powinny posiadać temperaturę niższą od temperatury wsadu (stolika roboczego),
- w urządzeniu powinien panować staży, określony gradient temperatury,
- urządzenie powinno mieć wyposażenie umożliwiające cykliczną zmianę środowiska gazowego.

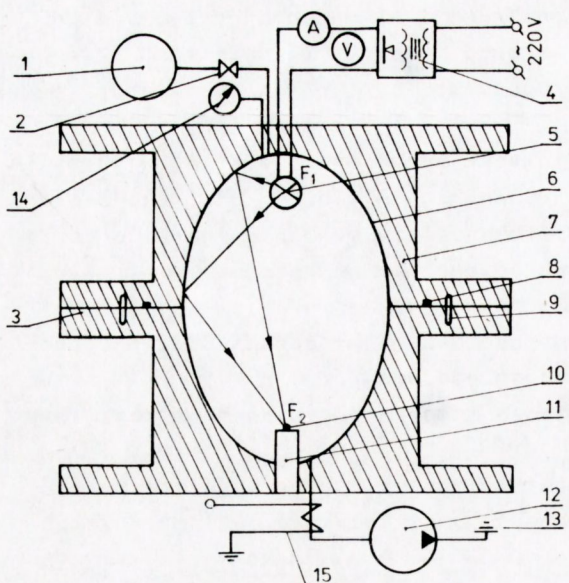
W konstrukcji (rys. 1.) zastosowano kształt wyprowadzony z elipsoidy obrotowej opisanej równaniem:

$$\frac{x^2}{1600} + \frac{y^2}{1600} + \frac{z^2}{3600} = 1$$

Jest to powierzchnia elipsoidy obrotowej dającej w przekroju ZY(2X) elipsę o osiach 80 mm i 120 mm. W przekroju XY otrzymujemy okrąg o promieniu 40 mm. Ogniska znajdują się w odległości 47,7 mm od środka elipsy.

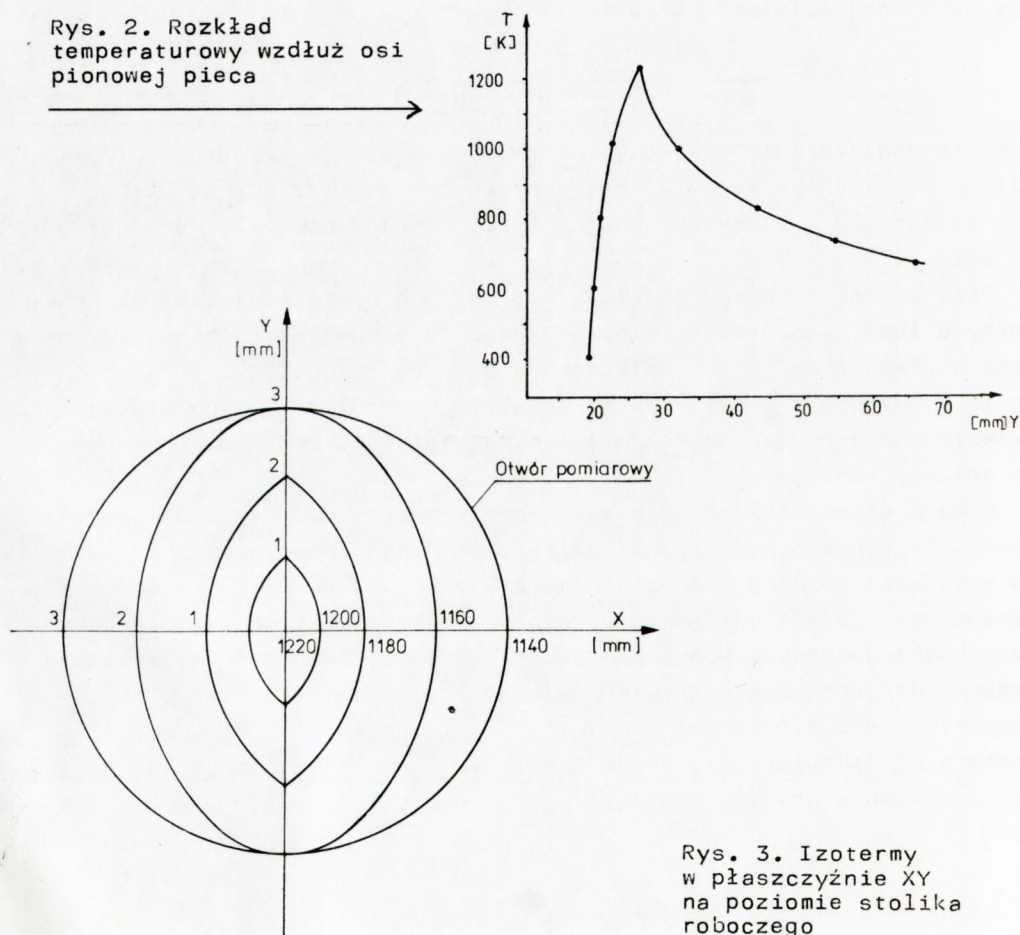
Piec został wykonany ze stali ST5, a jego wewnętrzną powierzchnię pokryto lustrzaną warstwą złota. Jako źródło energii cieplnej zastosowano żarówkę o mocy 55 W umieszczoną w jednym z ognisk. W drugim ognisku znajdował się stolik wykonany z ceramiki  $Al_2O_3$ , na którym umieszczono zarodki do rozrostu epitaksjalnego. Urządzenie zapewniało próżnię roboczą rzędu 10 Pa.

Komorę pieca dokładnie wyskalowano temperaturowo (rys. 2). Stwierdzono, że ognisko, tj. obszar najwyższych temperatur, znajduje się na wysokości od 27 do 28 mm od postawy pieca. Dla tej wysokości opracowano mapę rozkładu temperatur w płaszczyźnie XY (rys. 3). Na podstawie wyników powyższych pomiarów stwierdzono, że obszar najwyższych temperatur jest odzwierciedleniem kształtu żarnika żarówki. Jest to obszar o szerokości 2 mm, długości 3 mm i wysokości 1 mm. Powyższe pomiary są niezbędne dla doboru kształtu i wielkości zarodki oraz umiejscowienia próbki.



Rys. 1. Elipsoidalny piec wysokotemperaturowy  
 1 - zbiornik gazów, 2 - nastawny zawór redukcyjny, 3 - połączenie śrubowe, 4 - zasilacz stabilizowany, 5 - źródło ciepła (żarówka o mocy 55 W), 6 - powierzchnia lustrzana, 7 - korpus pieca, 8 - pierścień uszczelniający, 9 - kołek centrujący, 10 - wsad piecowy, 11 - stolik korundowy, 12 - pompa próżniowa, 13 - odprowadzenie gazów poreakcyjnych, 14 - sonda próżniowa, 15 - chłodnica

Rys. 2. Rozkład temperaturowy wzdłuż osi pionowej pieca



Rys. 3. Izotermy w płaszczyźnie XY na poziomie stolika roboczego

Jako gaz roboczy stosowano w trakcie procesu mieszaninę propanu i butanu w stosunku 1:1 oraz mieszaninę propanu, butanu i wodoru w stosunku 1:1:2. Temperatura procesu wynosiła 1120 K. W zależności od eksperymentu, stosowano ciśnienie w granicach 40–150 Pa. Również czas procesu zmieniano dla różnych prób od 1 do 3 godzin.

Na zarodzie wykorzystano diamenty syntetyczne produkcji polskiej (CNPME) oraz amerykańskiej (General Electric). Wstępne badania kryształów przed procesem pozwoliły stwierdzić, że diamenty produkcji amerykańskiej zawierały mniej zanieczyszczeń oraz gładszą powierzchnię w porównaniu z diamentami produkowanymi w Polsce (rys. 4 i rys. 5). Jako zarodek epitaksjalną przygotowano również preparat wieloziarnowy prasowany z diamentów frakcji poniżej 45  $\mu\text{m}$  [10].

Badania materiału po syntezie zrealizowane w ramach pracy dyplomowej z mineralogii [11] pozwoliły stwierdzić, że na diamentach produkcji polskiej, zawierających dużą ilość zanieczyszczeń i nierówną chropowatą powierzchnię osadził się grafit (rys. 6). Natomiast na kryształach nie zawierających zanieczyszczeń o gładkiej powierzchni wytraściła się warstwa diamentowa (rys. 7), która w przypadku preparatu prasowanego z drobnych ziarn diamentu utworzyła warstewkę łączącą ze sobą mikroziarna szybkowym mostkiem z fazy diamentowej [10]. Charakter otrzymanej warstwy diamentowej (rys. 7) nie odbiega wyglądem od warstw otrzymywanych w procesie CVD z udziałem plazmy mikrofalowej [12].

#### PODSUMOWANIE

Wykonany piec i wyniki eksperymentów wykazały przydatność tego typu konstrukcji do otrzymywania epitaksjalnych warstw diamentu.

Stwierdzono, że zastosowanie jako zarodków zanieczyszczonych kryształów diamentu nie daje pożądanych efektów w postaci warstwy diamentowej lecz jedynie epitaksjalną warstwę grafitową. Do rozrostu epitaksjalnego zarodki diamentowych najlepiej nadają się kryształy nie zawierające zanieczyszczeń i inkluzji, o gładkiej powierzchni. Ponadto stwierdzono, że odpowiednio dopracowany i zoptymalizowany proces prowadzony w opisanym urządzeniu może stworzyć warunki do "semispiekania" mikroziarna diamentowego w kształtce kompozytowe przydatne do zastosowań w koronkach wiertniczych.

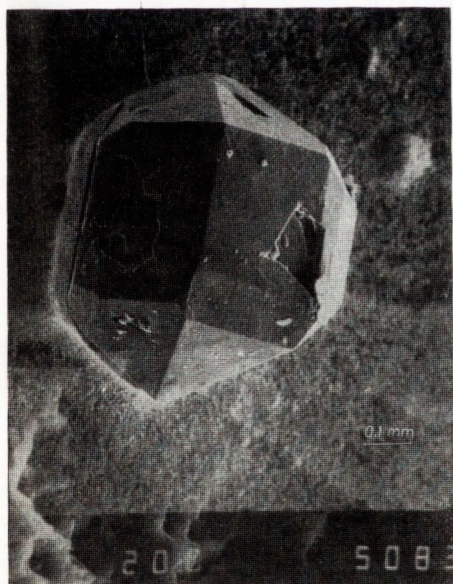
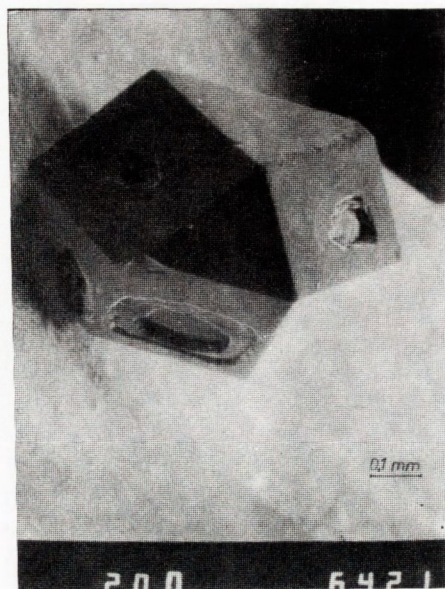
---

Praca prezentowana w postaci posteru na XXVI Międzynarodowej Konferencji High Pressure Geosciences and Material Synthesis. Mrągowo 18–22 październik 1988.

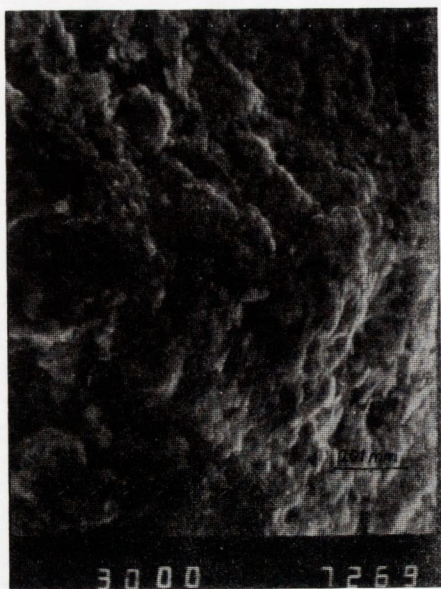
## LITERATURA

1. Korec J.: Modelowanie procesu epitaksji z fazy gazowej, Prace ITME Nr 15, 1985.
2. Sokołowska A.: Krystalizacja diamentu w warunkach jego nietrwałości termodynamicznej, Ceramika Nr 45, AGH Kraków, 1983
3. Dierjagin B., Fiedosiejew D.: Rost ałmaza i grafita iz gazowej fazy, Moskwa 1977.
4. Olsen D.M., Brixner B.B., Smith M.A.: Metal Progr., 81 (6), 1962
5. Szymański A.: Technical Mineralogy and Petrography, PWN/Elsevier 1989.
6. Weiss H.: J. Vac. Sci. Technol., 16 (6), 1976
7. Katalog LPA-Industrie 1980.
8. Single Crystal Production-Using Modified Arcimage Furnace, Japan Pat. IP 7236604-R, 1970.
9. Strontium Niobate Single Crystal Rops - for Piezoelectric Applications, Japan Pat. IP 4721306, 1971.
10. Janusz R.: Praca Dyplomowa, ITME/PW. 1987.
11. Pruszkowska E.: Praca Dyplomowa ITME/UW, 1988.
12. Badzian A., Badzian T., Roy R., Messier R., Spear K.E.: Mat. Res. Bull., Vol. 23, Pergamon Press, 1988.

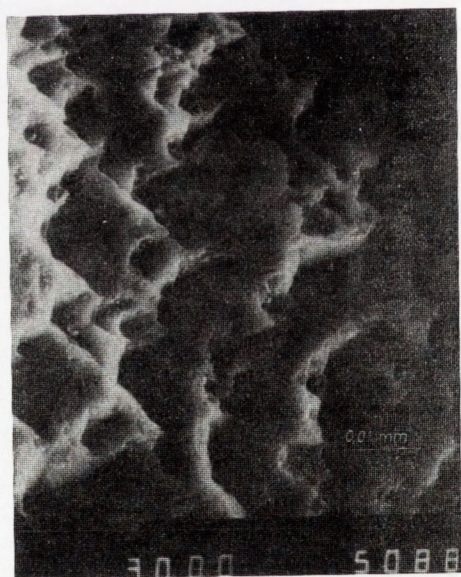
Rys. 4. Syntetyczne ziarno diamentowe produkcji GE przed procesem epitaksji



Rys. 5. Syntetyczne ziarno diamentowe MDS przed procesem epitaksji



Rys. 6. Powierzchnia ziarna diamentowego MDS po procesie epitaksji. Widoczne płytki grafitu



Rys. 7. Powierzchnia ziarna diamentowego GE po procesie epitaksji. Widoczna cienka warstwa fazy diamentowej