

УДК 548.55

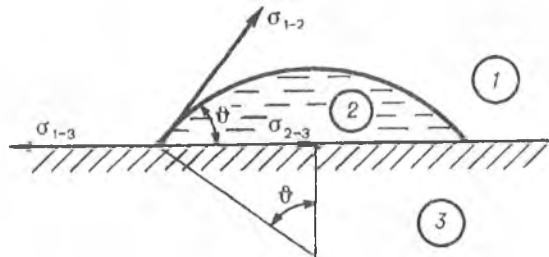
Л.О. МЕЛЕШКО

ГЕТЕРОГЕННОЕ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ АЛМАЗА В ОБЛАСТИ ЕГО МЕТАСТАБИЛЬНОСТИ

Theoretical analysis of the heterogeneous nucleation centers formation at strong, average and weak inter-action of a base with a precipitate was made. On the basis of the analysis results and formation works of the two-dimensional nucleation centres calculations it was made the conclusion that at the small oversaturations the structure inhomogeneity has a control effect on the diamond crystal growth. Two-dimensional nucleation centres formation has a control effect on that at the high oversaturations.

В работе [1] показано, что в области малых пересыщений, при которых на практике осуществляется синтез эпитаксиальных алмазных пленок из газовой фазы, работа гомогенного зародышеобразования необычайно велика, а вероятность их возникновения ничтожно мала. Это обуславливается большой поверхностной энергией граней кристалла алмаза. Увеличить скорость образования зародышей можно посредством введения твердой подложки, поскольку поверхностная энергия кристалла по отношению к пару обычно больше, чем на фазовой границе кристалл – твердая подложка. Поэтому присутствие твердой подложки, на которой происходит наращивание пленки, в ряде случаев позволяет существенно уменьшить работу образования зародышей новой фазы по сравнению с гомогенным зародышеобразованием.

В настоящей работе представлены результаты теоретических исследований, проведенных с целью выяснения роли твердой подложки в формировании алмазной пленки на начальной стадии фазового превращения. Глубокое понимание этих процессов поможет осуществлять направленное регулирование синтеза и получать алмазные пленки различных структур и свойств.



Схематическое изображение куполообразного зародыша

Наиболее вероятной формой первичного зародыша является сфера, поскольку из всех возможных форм для данного объема она обладает наименьшей свободной энергией. При наличии твердой подложки этому условию удовлетворяет шаровой сегмент – подобие куполообразной капельки, находящейся на поверхности твердой фазы, граничащей с парообразной фазой (рисунок). В этом случае изменение термодинамического потенциала ΔZ_{zm} системы при возникновении зародыша новой фазы B в объеме старой A на поверхности твердой подложки может быть представлено выражением

$$\Delta Z_{zm} = n_3(\mu_B - \mu_A) + S_1\sigma_{1-2} + S_2(\sigma_{2-3} - \sigma_{1-3}), \quad (1)$$

где n_3 – число частиц в зародыше новой фазы; μ_B, μ_A – химические потенциалы новой и старой фаз соответственно; $S_1=2\rho\vartheta^2(1-\cos\vartheta)$ – внешняя поверхность шарового сегмента; $S_2=\pi r^2\sin^2\vartheta$ – площадь соприкосновения сегмента с твердой подложкой; ϑ – краевой угол; $\sigma_{1-2}, \sigma_{1-3}, \sigma_{2-3}$ – поверхностное натяжение на грани-

цах соответственно: шаровой сегмент – пар, твердая подложка – пар, твердая подложка – шаровой сегмент; r – радиус кривизны шарового сегмента.

Выражая число атомов шарового сегмента через его объем V_B , с учетом уравнения Юнга $\sigma_{1,3} = \sigma_{2,3} + \sigma_{1,2} \cos \vartheta$ из (1) получаем

$$\Delta Z_{\text{ат}} = \left[\frac{\pi r^3}{3V_B} (\mu_B - \mu_A) + \pi r^2 \sigma_{1,2} \right] (2 - 3 \cos \vartheta + \cos^3 \vartheta). \quad (2)$$

Находя максимум уравнения (2) относительно r , определим радиус кривизны критического зародыша r_k в форме шарового сегмента в виде

$$r_k = \frac{2\sigma_{1,2}V_B}{kT \ln \frac{P}{P_0}}, \quad (3)$$

где k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; P – давление пересыщенного пара; P_0 – равновесное давление пара. Подставляя (3) в (2), найдем выражение для работы A_k образования критического зародыша.

$$A_k = \frac{\pi}{3} \sigma_{1,2} r_k^2 (2 - 3 \cos \vartheta + \cos^3 \vartheta). \quad (4)$$

В реальных условиях взаимодействие подложки с осадком может быть слабым, средним и сильным [2]. В первом предельном случае очаг новой фазы будет определяться условием $\nu = \pi$, при котором уравнение (2) примет вид

$$\Delta Z = \frac{4\pi r^3}{3V_B} (\mu_B - \mu_A) + 4\pi r^2 \sigma_{1,2}. \quad (5)$$

Это выражение соответствует гомогенному зародышеобразованию, при котором работа образования зародышей критических размеров равна [1]

$$A_k = \frac{4}{3} \pi r_k^2 \sigma_{1,2}. \quad (6)$$

Во втором предельном случае, соответствующем условию $\vartheta = 0$, $A_k = 0$, происходит затравление кристалла паром этого же вещества. Однако в реальных условиях угол ϑ (не может быть равным нулю, так как минимальная высота зародыша в виде шарового сегмента не бывает меньше одного параметра решетки. Таким образом, при $0 < \vartheta < \pi$ возникновение зародышей новой фазы облегчается, поскольку работа по их образованию меньше той, которая требуется для гомогенного зародышеобразования.

Особый интерес представляет случай, когда угол $\vartheta \rightarrow 0$. В этих условиях на грани кристалла могут возникать двумерные зародыши одноатомной толщины. В соответствии с представлениями Гиббса [3] возникновение двумерного зародыша подобно трехмерному описывается похожими уравнениями и вывод их аналогичен.

Согласно адсорбционной теории Фольмера [4], частицы кристаллизующегося вещества, осаждаясь на грани растущего кристалла, теряют только часть своей энергии и, следовательно, сохраняют некоторую свободу движения по поверхности. Соударяясь между собой, частицы адсорбированного слоя могут образовать группировки в форме двумерных зародышей, которые, разрастаясь, образуют новый кристаллический слой. При этом полагается, что скорость роста кристалла лимитируется скоростью образования двумерных зародышей, так как их рост до завершения грани протекает очень быстро. При образовании двумерного зародыша круглой формы изменение термодинамического потенциала системы может быть представлено выражением

$$\Delta Z = \frac{\pi r^2}{S_B} (\mu_B - \mu_A) + 2\pi r \xi, \quad (7)$$

где S_B – площадь, занимаемая одним атомом (молекулой); r – радиус зародыша; ξ – периметрическая энергия. Находя максимум выражения (7) относительно r , получим выражение для радиуса двумерного критического зародыша r_{k_2} в виде

$$r_{k_2} = \frac{S_B \xi}{kT \ln \frac{p}{p_0}} \quad (8)$$

Решая совместно (8) и (7), найдем выражение работы A_{k_2} образования зародыша критических размеров

$$A_{k_2} = \pi r_{k_2}^2 \xi \quad (9)$$

Число частиц n_{k_2} , содержащихся в таком зародыше, определим из выражения

$$n_{k_2} = \frac{\pi r_{k_2}^2}{S_B} \quad (10)$$

Результаты приведенных нами расчетов по определению r_{k_2} , A_{k_2} и n_{k_2} при $T=1273\text{K}$ представлены в таблице. Данные таблицы показывают, что в области низких пересыщений, где осуществляется синтез эпитаксиальных пленок алмаза, работа образования двумерных зародышей критических размеров весьма велика, вероятность их возникновения соответственно мала. Однако по мере увеличения пересыщения работа образования зародышей уменьшается, а вероятность их возникновения соответственно растет. Таким образом, классическая теория роста бездефектных кристаллов, основанная на предположении об определяющей роли двумерного зарождения, для области низких пересыщений не подтверждается опытом. Тогда как для достаточно больших пересыщений роль двумерного зарождения может оказаться значительной.

Результаты расчетов радиусов двумерных критических зародышей r_{k_2} , работы их образования A_{k_2} и числа содержащихся в них атомов n_{k_2} для грани (111) кристалла алмаза (при $T=1273\text{K}$)

$\ln = \frac{p}{p_0}$	$r_{k_2} = 10^3 \text{ м}$	$A_{k_2} \cdot 10^8 \text{ Дж}$	n_{k_2}
0,0953	15,5229	39,8395	23796
0,1823	8,1149	20,8268	6503
0,3365	4,3962	11,2828	1909
0,6931	2,1344	5,4779	450
1,0986	1,3466	3,4560	179
1,6094	0,9192	2,3591	83
2,3026	0,6425	1,6490	41
2,9958	0,4938	1,2674	24
3,9120	0,3781	0,9704	14
6,9078	0,2142	0,5497	4

В реальных кристаллах всегда имеются различного рода дефекты, нарушающие однородность структуры решетки. В этих условиях рост кристалла обычно осуществляется при значительно меньших пересыщениях, чем это следует из формул двумерного зародышеобразования. Учитывая неуниверсальность дислокационного механизма, следует полагать, что на скорость роста реальных кристаллов алмаза в области низких пересыщений лимитирующее влияние могут оказывать нарушения однородности структуры, вызванные примесями и структурными дефектами поверхностного слоя.

1. Мелешко Л. О. Вестн. Белорус. ун-та. Сер.1. 1996. №1.
2. Markov I. N., Kaishev R. // Krist. und Techn. 1976, Bd.11, S.685.
3. Gibbs J. W. Collected works. London, 1928.
4. Volmer M. Z. // Z.Phys. Chem. 1922. T.102. S.267.

Поступила в редакцию 23.10.95.

УДК 669:539.374

В.С. САВЕНКО, А.И. ПИНЧУК, В.Б. ЗЛОТНИК,
С.Д. ШАВРЕЙ, В.В. ПОНАРЯДОВ

ЭЛЕКТРОПЛАСТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ НАЛОЖЕНИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО И МАГНИТНОГО ПОЛЕЙ В ОБЛАСТИ БОЛЬШИХ ПЛОТНОСТЕЙ ТОКА

The main results of studying of electroplastic deformation by twinning using electromagnetic fields with different current density are presented.

Введение

Электропластический эффект (ЭПЭ) – дополнительная пластическая деформация при воздействии электрического тока – впервые обнаружен авторами на двойникоующихся кристаллах висмута и сурьмы [1]. Позднее, в работе [2], показано, что одновременное наложение электрического и магнитного полей в случае $E \perp B$ при деформации металлов приводит к еще большему эффекту пластификации. Измерения проводились в области плотностей тока, не превышающих порогового значения в 50 А/мм^2 , необходимого для возникновения «классического» (т.е. в отсутствие внешнего магнитного поля) ЭПЭ в указанных полуметаллах.

В настоящей работе представлены основные результаты по изучению электропластической деформации (ЭПД) двойникованием с одновременным наложением электромагнитных полей при плотностях тока в импульсе, соответствующих до- и послепороговым значениям.

Материал и методика

Для изучения ЭПЭ двойникованием выбрана методика повторного нагружения в «точке» [1]. С этой целью создана специальная экспериментальная установка как приставка к стандартному микротвердомеру ПМТ-3, которая позволила исключить все инструментальные эффекты, возникающие при подведении магнитного поля к образцу. Измерения величины магнитного поля в зазоре сердечника электромагнита проводились цифровым измерителем индукции поля Т-1. Кристалл закреплялся между массивными медными электрическими контактами в геометрическом центре сердечника, где магнитное поле наиболее однородно. Импульс тока через образец создавался путем разрядки батареи конденсаторов. Длительность импульса имела порядок $t_{\text{имп}} \cong 10^{-4} \text{ с}$, его форма близка к треугольной. Индукция магнитного поля в образце была постоянной и равнялась $B = 0,2 \text{ Т}$.

Измерения проводились на свежесколотой плоскости спайности (111) монокристаллов висмута химической чистоты 99,97%. Двойниковые лучи, возникающие в неоднородном поле механических напряжений при точечном нагружении, могут распространяться по одному из трех направлений $\langle 101 \rangle$ на плоскости (111) [1]. Импульсы тока без механических напряжений дополнительного двойникования не вызывают. Выдержка кристалла в магнитном поле без импульсов тока в течение 20 с (время индентирования) также не приводила к заметной пластической деформации. Спустя 5 с после повторного опускания алмазной пирамидки в индентированное поле через кристалл пропускался импульс тока, приводивший к дополнительной пластической деформации. Поскольку на развитие отдельных двойников в большой степени влияют локальные особенности кристаллической структуры в окрестности двойниковых границ число отпечатков составляло не менее 20.