

Письма в редакцию

УДК 620.178

О. М. Супрун*, Г. Д. Ільницька, В. М. Ткач,

С. О. Івахненко (м. Київ)

*alona_suprun@mail.ru

Методи очистки поверхні кристалів алмазу

Визначено методи поетапної очистки монокристалів алмазу від поверхневого забруднення. Основні етапи обробки полягають у хімічній очистці поверхні, іонному травленні та очистці ультразвуком. Дані методи забезпечили повну очистку поверхні монокристалів алмазу.

Ключові слова: монокристали алмазу, хімічна очистка, поверхня, забруднення.

ВСТУП

Сучасний розвиток вирощування алмазу на затравці методом температурного градієнта дозволяє отримати достатньо досконалі монокристали [1]. Фізичні властивості таких алмазів залежно від умов вирощування можуть дуже різнитися, тому важливим є кількісна ідентифікація їх дефектно-структурного стану та його впливу на фізичні властивості. Зазвичай кристали алмазу, що отримано при синтезі, містять значну кількість точкових, лінійних і планарних дефектів, які визначають основні їхні властивості. Точкові, дефектно-домішкові центри та планарні дефекти для алмазу досліджено достатньо повно. Дислокаційну структуру реальних кристалів алмазу, які одержують шляхом вирощування на затравці при високих тисках і температурах, вивчено мало, хоча вона суттєво впливає на механічні властивості кристалів та їхній напружений стан.

Для проведення досліджень дислокаційної структури реальних монокристалів алмазу необхідно отримувати монокристали алмазу з високою чистотою їхньої поверхні. Чистота поверхні монокристалів алмазу є важливим фактором, який впливає на стабільність результатів досліджень при визначенні фізико-механічних характеристик. Забруднення поверхні сторонніми домішками може призвести до отримання нестабільних результатів.

Щоб підготувати зразки для подальшої роботи доцільно проводити очистку їхньої поверхні. Існуючі способи очищення монокристалів алмазу такі як обробка в автоклавах органічними розчинниками, перекисом водню, сумішшю концентрованих соляної та сірчаної кислот при температурах 250–300 °С і тисках біля 25 атм. [2] не дають можливості очистити їх від забруднень,

© О. М. СУПРУН, Г. Д. ІЛЬНИЦЬКА, В. М. ТКАЧ, С. О. ІВАХНЕНКО, 2015

оскільки кристали для досліджень запресовують в підкладку-утримувач з нітриду алюмінію [3], що призведе до її руйнування. Саме це вимагає точної (локальної) очистки поверхні кристалів.

Метою роботи було визначення локальних методів очистки поверхні кристалів алмазу для їх подальших досліджень.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Монокристали алмазу типу *IIa* і *IIb* для вивчення їхніх фізико-механічних характеристик було отримано в області термодинамічної стабільності алмазу при тисках 5,7–6,1 ГПа і температурі 1420–1450 °С методом температурного градієнта [4] з використанням апаратури високого тиску типу “тороїд” [5]. Вони мали кубооктаедричний габітус, розміри 2–4 мм і масу 0,1–0,16 карат.

Шляхом шліфування паралельно площині (100) з монокристалів алмазу отримували пластини товщиною 1,0–1,1 мм; відхилення від паралельності становило не більше 1°. Перед дослідженнями пластини обробляли сумішшю соляної та сірчаної кислот, після чого відмивали дистильованою водою. Після хімічної очистки їх запресовували у підкладку-утримувач і досліджували на твердість. Індентування проводили трьохгранними пірамідальними інденторами при температурі 900 °С на модернізованій установці ВІМ-1 [6].

Далі поверхню пластин ретельно обробляли іонним травленням та ультразвуком. Контроль результатів обробки поверхні кристалів і ступеня їх чистоти на різних її етапах виконували за допомогою скануючого растрового електронного мікроскопа Zeiss EVO 50 XVP (“Carl Zeiss”, Німеччина).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Результати дослідження поверхні кристалів після індентування представлено на рис. 1. Як видно, на їхніх поверхнях містяться забруднення у вигляді домішок. Для точної очистки було визначено склад забруднень (табл. 1, 2).

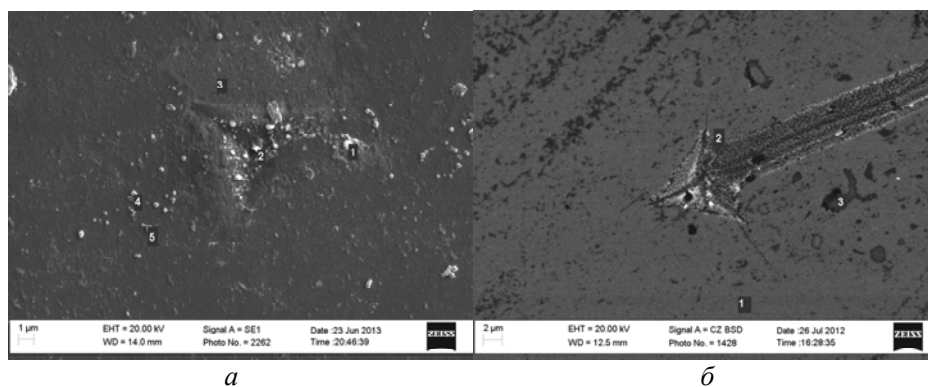


Рис. 1. Поверхня монокристалів алмазу типу *IIa* (а) і типу *IIb* (б) до хімічної обробки.

Як видно з табл. 1 і 2, після вимірювання твердості при високих температурах на поверхні пластин осідають різні речовини. Елементний склад поверхні монокристалу алмазу типу *IIa*, виміряний в п’яти точках, складається із основного елементу – вуглецю – у кількості від 100 (чиста поверхня) до 85,75 % і домішок Na, Cl, Fe, Cu у загальній кількості від 2,13 до 14,25 % (див. табл. 1). Для монокристалу алмазу типу *IIb* вміст елементів, виміряний в трьох точках, змінюється для основного елементу – вуглецю – від 97,53 до 93,63 %, а для загальної кількості домішок O і Mo – від 2,47 до 6,37 %.

Таблиця 1. Елементний склад поверхні монокристалу алмазу типу IIa

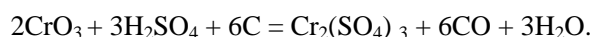
Точка	Елементний склад, % (за масою)					
	основний елемент С	домішка				загальний вміст домішок
		Na	Cl	Fe	Cu	
1	90,22	–	1,84	4,36	3,58	9,78
2	85,75	–	2,79	4,58	6,88	14,25
3	100,00	–	–	–	–	–
4	97,84	1,27	0,89	–	–	2,16
5	94,87	2,74	2,39	–	–	5,13

Таблиця 2. Елементний склад поверхні монокристалу алмазу типу Ib

Точка	Елементний склад, % (за масою)			
	основний елемент С	домішка		загальний вміст домішок
		O	Mo	
1	93,63	1,75	4,62	6,37
2	96,60	–	3,40	3,40
3	97,53	1,67	0,80	2,47

Для вилучення домішок з поверхні пластин, які було запресовано у підкладку, проводили локальну точкову хімічну обробку. Для зняття з поверхні пластинок монокристалів органічних речовин використовували спеціальні розчинники, а потім промивали етиловим спиртом.

Металічні домішки видаляли обробкою в так званій “царській горілці” (суміш соляної і азотної кислот в співвідношенні 3:1). Хімічну очистку поверхні монокристалів від залишків графіту здійснювали хромовою сумішшю. Реакція окиснення графіту описується наступним рівнянням:



Після завершення окиснення графіту монокристали промивали до нейтральної реакції промивних вод. Потім проводили їх промивку та кип'ятіння в дистильованій воді для видалення залишків реакцій, а згодом висушували на повітрі.

Після проведення хімічної обробки кристали знову перевіряли на наявність забруднення на їхніх поверхнях. На рис. 2 представлено електронно-мікроскопічні зображення поверхні монокристалів алмазу типу IIa і Ib.

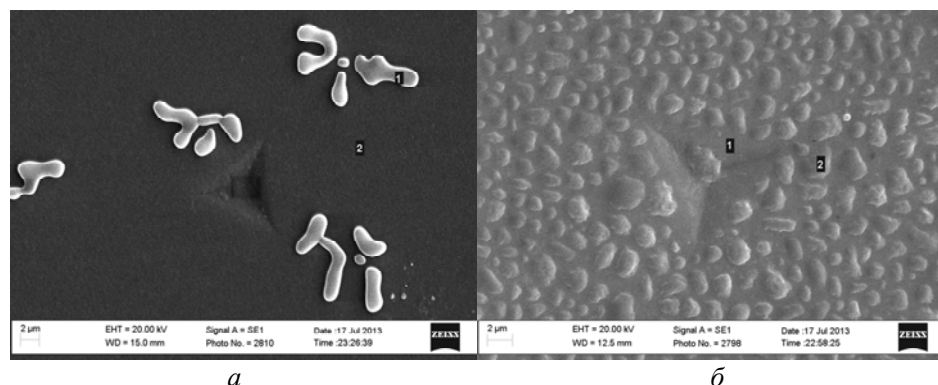


Рис. 2. Поверхня монокристалів алмазу типу IIa (а) і Ib (б) після хімічної обробки.

В табл. 3 наведено елементний склад домішок на поверхні монокристалів алмазу типу *Pa* і *Ib* після хімічної обробки.

Таблиця 3. Елементний склад поверхні монокристалів алмазу типу *Pa* і *Ib* після хімічної обробки

Точка	Елементний склад, % (за масою)	
	основний елемент C	домішка Cl
Монокристали алмазу типу <i>Pa</i>		
1	100,00	–
2	94,74	5,26
Монокристали алмазу типу <i>Ib</i>		
1	97,65	2,35
2	100,00	–

З рис. 2 і табл. 3 видно, що поверхню кристалів було оброблено недостатньо, в окремих точках спостерігається наявність хлору. Щоб отримати більш чисту поверхню монокристалів алмазу використали іонне травлення після чого очищали ультразвуком на диспергаторі УЗДН-А при середній потужності протягом 25 хв.

Після іонного травлення і ультразвукової обробки монокристали ще раз перевірили на наявність забруднення поверхні. На рис. 3 і в табл. 4 відповідно представлено зображення поверхні монокристалу алмазу типу *Pa* (а) і *Ib* (б) та елементний склад домішок після іонного травлення та ультразвукової обробки.

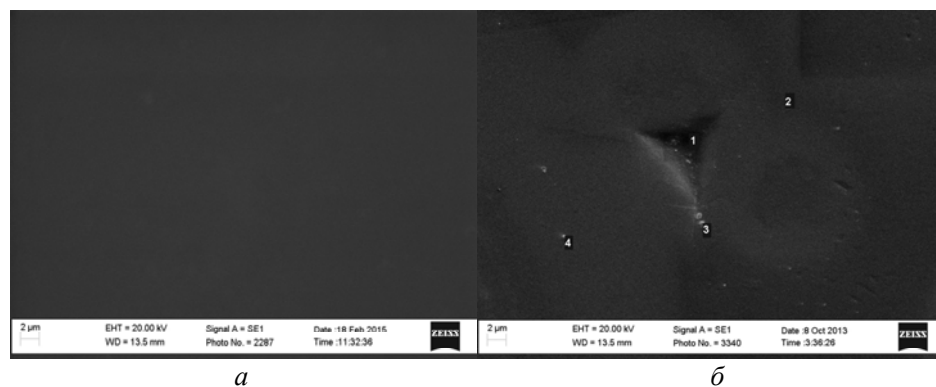


Рис. 3. Поверхня монокристалів алмазу типу *Pa* (а) і *Ib* (б) після іонного травлення та ультразвукової обробки.

Таблиця 4. Елементний поверхні монокристалу алмазу типу *Ib* після іонного травлення та ультразвукової обробки

Точка	Елементний склад, % (за масою)	
	основний елемент C	домішка Au
1	98,82	1,18
2	99,06	0,94
3	98,41	1,59
4	98,18	1,82

Наявність на поверхні алмазу золота (див. табл. 4) пов'язана з застосуванням його для зняття статистичного заряду на поверхні монокристалу алмазу типу Ib. Поверхня пластини монокристалу алмазу типу Pa після іонного травлення та ультразвукової обробки чиста (див. рис. 3, a). Тобто після проведення іонного травлення та ультразвукової обробки було досягнуто повну очистку поверхні монокристалів алмазів.

Таким чином, визначено методи поетапної очистки монокристалів алмазу, які включають хімічну локальну точкову очистку від органічних і неорганічних з'єднань, іонне травлення та ультразвукову обробку, для їх подальшого дослідження. За допомогою даних методів можна забезпечити очистку монокристалів алмазу від змішаних забруднень у вигляді різних домішок.

Определены методы поэтапной очистки монокристаллов алмаза от поверхностного загрязнения. Основные этапы обработки заключаются в химической очистке поверхности, ионном травлении и очистке ультразвуком. Данные методы обеспечили полную очистку поверхности монокристаллов алмаза.

Ключевые слова: монокристаллы алмаза, химическая очистка, поверхность, загрязнение.

Methods of step-by-step cleaning of contamination from diamond single crystals surfaces have been developed. The main stages of the cleaning: chemical cleaning of the surface, ion etching, and ultrasound cleaning have been discussed. It has been shown that these methods offer a complete cleaning the surfaces of diamond single crystals.

Keywords: diamond single crystals, chemical cleaning, surface, contamination.

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. Н. Бакуля. – ИПЦ “Алкон” НАНУ, 2003. – 318 с.*
2. *Пат. РФ, RU2285070, МПК С30В33/04, С30В29/04, С01В31/06. Способ очистки алмаза / О. А. Козьменко. – Заяв. 27.04.2006; Опубл. 10.10.2006.*
3. *Сутрун О. М., Білоусов І. С., Катруша А. М., Заневський О. О. Підбір матеріалу підложки для закріплення монокристалів алмазу при вимірюванні високотемпературної твердості // Фізика і техніка високих давлень. – 2013. – 23, № 4. – С. 61–66.*
4. *Strong H. M., Wentorf R. H. The grow of large diamond crystals // J. Naturwissenschaften. – 1972. – 59, N 1. – P. 1–7.*
5. *Pat. GB 1360281, IC² B01J 3/00. Apparatus for developing high pressures and high temperatures / L. F. Vererschagin, V. N. Bakul, A. A. Semerchan et al. – Publ.17.07.74.*
6. *Гудцов Н. Т., Лозинский М. Г. Изучение старения металлов и сплавов измерением твердости при нагреве в вакууме // Журнал технической физики. – 1952. – 22, вып. 8. – С. 1249–1255.*

Ін-т надтвердих матеріалів
ім. В. М. Бакуля НАН України

Надійшло 05.05.15