

УДК 538.975

ВЫСОКОСКОРОСТНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МЕДИ НА СОБСТВЕННОЙ ЖИДКОЙ ПОДЛОЖКЕ

К. А. Богонос¹, С. Н. Максимовский^{1,2}

В данной статье описывается явление высокоскоростной кристаллизации металла в низкотемпературной лазерной плазме. В статье описан возможный механизм протекания кристаллизации на поверхности расплава, образованного под действием лазерного излучения. Проанализированы основные факторы, влияющие на процесс кристаллизации.

Ключевые слова: высокоскоростная кристаллизация, лазерная плазма, теплота кристаллизации, ламинарная конвекция.

Одна из проблем современной науки и техники – получение монокристаллов металлов высокой степени чистоты и их сплавов. Чтобы получить такие кристаллы, необходимо сложное дорогостоящее высоковакуумное оборудование или оборудование со специальной газовой средой. Скорость роста монокристаллов при этом достигает лишь нескольких сантиметров в час [1].

Существенно улучшить данную ситуацию может новое явление – высокоскоростная нанокристаллизация в низкотемпературной лазерной плазме.

Данный процесс основан на явлениях, открытых в ФИАНе в семидесятых годах. В их числе – светогидравлический эффект (СГЭ), эффект самофокусировки (ЭСФ), а также эффект светореактивного ускорения ионов.

СГЭ заключается в создании ударного импульса в плазме при воздействии на нее коротким импульсом лазерного излучения. Импульс должен быть очень коротким, чтобы тело не прогревалось на всю толщину в пределах лазерного пятна. При таком воздействии возникает огромное давление, которое вызывает взрывной удар в плазме. Уменьшение диаметра лазерного пятна увеличивает концентрацию энергии лазерного луча, что способствует лучшему проявлению СГЭ. Сжатие пучка лазерного излучения мо-

¹ МГУТУ им. К.Г. Разумовского; Россия, 109004, Москва, ул. Земляной вал, 73;
e-mail: kf@mgutm.ru.

² ФИАН, Россия, 119991, Москва, Ленинский пр-т, 53.

жет способствовать эффект самофокусировки в плазме, образуемой лазерным лучом. В данной работе этот эффект не учитывается.

Эффективность испарения различных веществ зависит от длины волны излучения, теплопроводности материала подложки, скрытой теплоты испарения и плотности мощности излучения. Полупроводники и диэлектрики будут интенсивнее испаряться при использовании ОКГ в режиме миллисекундных импульсов, а металлы – наносекундных импульсов. Данное различие объясняется различием коэффициентов теплопроводности этих веществ.

Для реализации процесса высокоскоростной кристаллизации необходимо предварительно нанести на поверхность подложки медьсодержащий водный раствор химического реагента. Состав раствора является элементом ноу-хау.

При воздействии импульсом лазерного излучения на поверхность подложки, обработанную химическим реагентом, возникает химическая реакция. Процесс взаимодействия имеет взрывной характер и протекает в канале, образованном лазерным лучом в подложке. В ходе реакции из реагента восстанавливается чистая медь, находящаяся в атмосфере атомарного водорода, которая препятствует ее окислению.

Атомы меди формируют кластеры размерами 5–15 атомов. Сфокусированное лазерное излучение ускоряет эти кластеры, которые при таком воздействии дробятся на более малые части. Ускоренные частицы меди бомбардируют стенки канала в материале подложки, частично проникая в него. Это приводит к образованию высоких концентраций метастабильных частиц меди. Из-за больших концентраций зародышей процесс кристаллизации имеет взрывной характер.

В случае наноразмерных структур в теле подложки наблюдается явление понижения температуры плавления кристаллизуемого материала. В некоторых случаях температура плавления может уменьшаться в два и более раза [2, 3].

Из-за описанного выше эффекта происходит расплавление зародышей и образование жидкого слоя. При понижении температуры на поверхности данного расплава начинает возникать кристаллизационный слой. Затем по поверхности жидкого расплава идет процесс кристаллизации.

Температурный режим при этом устанавливается таким образом, чтобы подложкой служила поверхность расплава, т.е. теплоотвод должен производиться через поверхность расплава. При таких условиях фронт кристаллизации имеет вид плоскости и наиболее благоприятные условия для равномерного рассеяния скрытой теплоты кристаллизации в окружающую среду. Это приводит к росту слоев металла в условиях,

близких к идеальным, и отсутствию необходимости кристаллографического соответствия между кристаллизующимся материалом и материалом подложки.

Можно оценить количество теплоты, которое выделяется при кристаллизации, т.е. теплоту кристаллизации.

Для расчета воспользуемся формулой:

$$Q_{\text{кр}} = \lambda_{\text{кр}} \rho h,$$

где $\lambda_{\text{кр}}$ – удельная теплота кристаллизации; ρ – плотность кристаллизующегося материала; h – слой кристалла, кристаллизующийся в единицу времени.

Для оценки данной величины были взяты табличные параметры для объемного образца меди при температуре плавления. В качестве значения h с некоторыми допущениями можно использовать значение, рассчитанное для скорости фронта кристаллизации. В случае с высокоскоростной кристаллизацией меди, данное значение составляет ~ 80 м/с [4].

При таких условиях, поток тепла, выделяемого при кристаллизации, составляет $1.29 \cdot 10^{11}$ Вт/м². Выделяемая в результате кристаллизации теплота более чем на порядок меньше, чем плотность мощности в лазерном пучке (для частоты повторения импульсов $\nu = 3000$ Гц и $Q = 1.67 \cdot 10^{12}$ Вт/м²). Таким образом, теплота кристаллизации не вносит существенного вклада в описываемый механизм кристаллизации.

На скорость роста кристалла и его качество также влияют конвективные потоки, существующие в расплаве кристаллизующегося материала. В условиях существования гравитационного поля материал всегда подвержен конвективному перемешиванию. Однако для установления режима ламинарной конвекции требуется определенное время. Это время зависит от значения ускорений, действующих в данном поле [5].

Чтобы оценить время установления ламинарной конвекции, воспользуемся формулой [5]:

$$\tau = 10 \cdot \frac{x^2}{a R_a^{2/5}},$$

где x – характерный размер, a – коэффициент температуропроводности, R_a – критерий Рэлея.

Рассчитанные оценочные значения времени установления ламинарной конвекции для расплава меди составили порядка 30 секунд. Кристаллизация протекает за время порядка 100 нс, что значительно меньше данной величины. Отсюда следует, что в случае с высокоскоростной кристаллизацией металла конвективное перемешивание не успевает произвести значительный вклад в процесс кристаллизации. Такое явление

было впервые замечено в экспериментах по кристаллизации материалов в условиях невесомости, где было замечено опережение дислокаций фронтом роста кристалла [6].

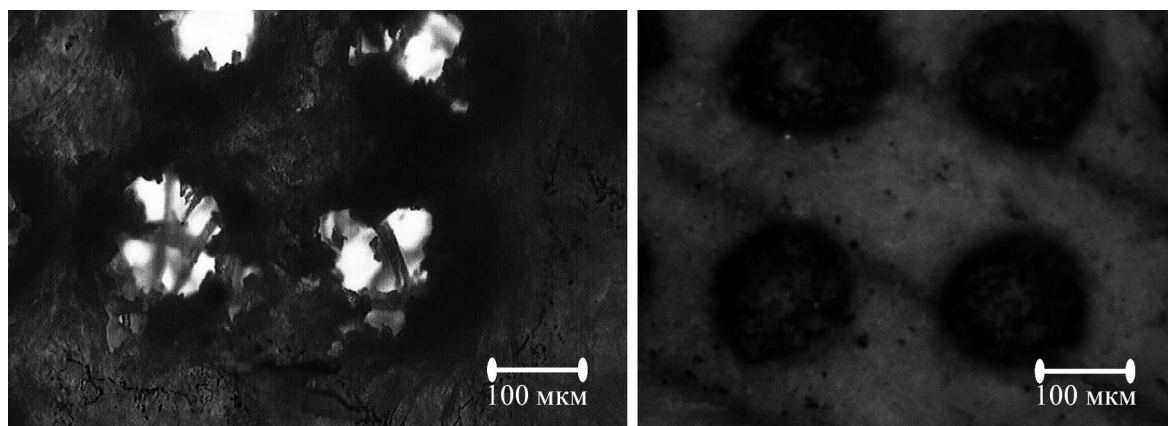


Рис. 1: Изображения кристаллитов меди в проходящем (справа) и отраженном (слева) свете, полученные с помощью оптического микроскопа.

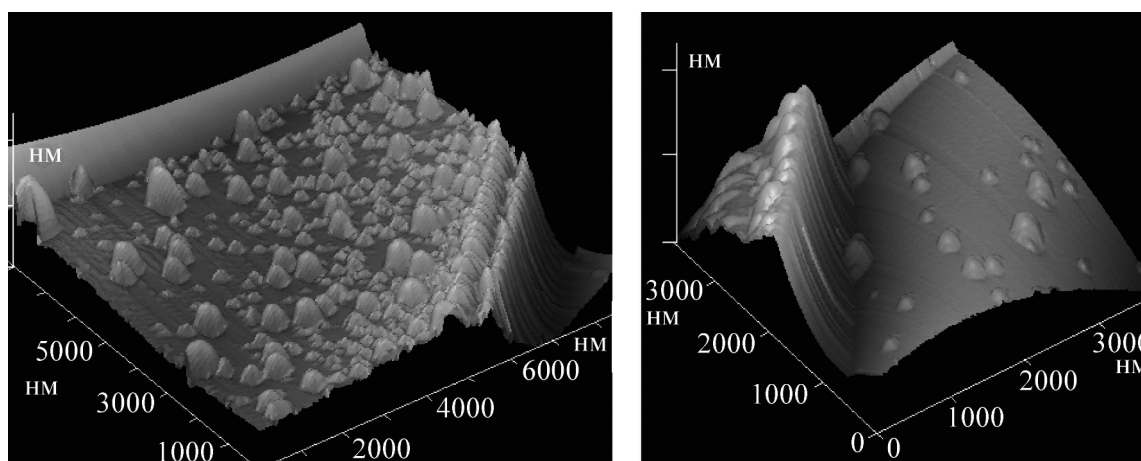


Рис. 2: Изображение поверхности кристаллитов меди в атомном микроскопе.

На приведенных рисунках представлены результаты экспериментов по выращиванию монокристаллов меди методом высокоскоростной нанокристаллизации (рис. 1, рис. 2).

С учетом вышеописанных свойств, метод высокоскоростной нанокристаллизации позволяет получать монокристаллы высокой степени чистоты вне установок глубокого вакуума. Размеры кристаллов могут быть в пределах от десятков нанометров до десятков микрон, причем для их роста не требуется кристаллографическое соответствие между подложкой и кристаллом.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] О. Г. Козлова, *Рост и морфология кристаллов* (МГУ, Москва, 1980).
- [2] В. П. Коверда, Н. М. Богданов, В. П. Скрипов, в сб.: *Рост кристаллов*, т. 17 (Наука, Москва, 1989), С. 87.
- [3] *Nanoparticle Technology Handbook*, Ed. by M. Hosokawa, N. Kiyoshi, N. Makio, et al. (Elsevier Science, Amsterdam, 2007).
- [4] К. А. Богоносков, С. Н. Максимовский, ДАН **439**(5), 605 (2011).
- [5] В. И. Полежаев, М. С. Белло, Н. А. Везуб и др., *Конвективные процессы в невесомости* (Наука, Москва, 1991).
- [6] А. А. Чернов, С. Н. Максимовский, Л. А. Власенко и др., ДАН **271**, 106 (1983).

Поступила в редакцию 28 июня 2012 г.