

PACS: 06.30.-k, 07.35.+k

С.Н. Шевчук, И.С. Белоусов, С.А. Ивахненко

## ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА НА ЗАТРАВКЕ

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины  
04074, г. Киев, ул. Автозаводская, 2

Статья поступила в редакцию 4 ноября 2002 года

*Исследована термическая стабильность различных изоляционных материалов, применяемых для изоляции термодинамических проводов при выращивании монокристаллов алмаза в области термодинамической стабильности. Показано, что использование солей NaCl и CsCl для электроизоляции позволяет при выдержках в течение 50 h и более сохранять сопротивление электроизоляции в пределах нескольких килоом при температурах до 1850 °C. Методика измерения температуры с помощью термодинамических датчиков, изолированных хлористым цезием, дает возможность надежно обеспечить контроль процесса выращивания структурно совершенных монокристаллов алмаза в течение 100 h и более.*

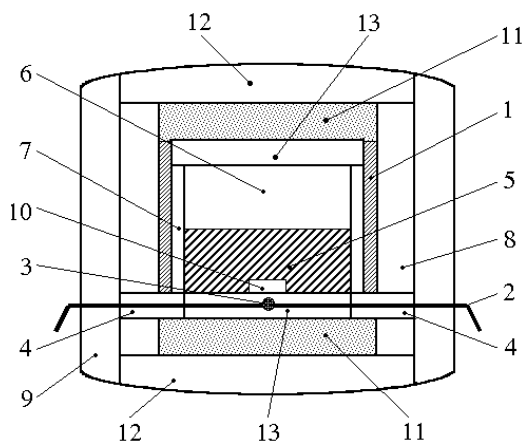
Для выращивания структурно совершенных монокристаллов необходимо точное поддержание температуры в течение длительного промежутка времени. Выращивание монокристаллов алмаза методом температурного градиента [1] требуется проводить в области термодинамической стабильности алмаза при давлении более 5–5.5 GPa, при котором измерить температуру с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$  методически достаточно затруднительно. Из всех существующих методов измерения температуры наиболее подходящим и используемым в настоящее время является измерение с помощью термопар [2]. Однако и в этом случае существует множество методических трудностей, не позволяющих выполнить этот процесс с достаточной степенью точности. Среди факторов, которые больше всего влияют на точность измерений, можно выделить следующие: воздействие высоких давлений на термоэдс термопар, отвод тепла от измеряемого объекта по термопарным проводам, большие градиенты давления и температуры в зоне измерения, отсутствие надежных реперных данных для калибровки термопар, низкая надежность электроизоляции термопарных проводов. Из всех перечисленных факторов наиболее существенно воздействуют первый и последний.

Высокое давление влияет на абсолютную точность измерения термоэдс с помощью термопар. Применение специальных методов их калибровки [3,4] позволяет достаточно точно контролировать температуру при высоком давлении.

Вопрос временной стабильности термоизоляции проводов на протяжении достаточно длительных (десятки часов) выдержек, необходимых для проведения процесса выращивания монокристаллов, мало изучен. Особенно актуальна эта проблема при выращивании крупных монокристаллов алмаза массой более 1 ст, когда давление и температуру необходимо поддерживать с точностью соответственно  $\pm 0.1$  GPa и  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Электроизоляционные материалы при высоком давлении ведут себя существенно отлично по сравнению с поведением при атмосферном давлении. Например, широко распространенные для этой цели материалы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO в контакте с графитом насыщаются углеродом; их электрическое сопротивление из-за этого уменьшается на много порядков. То же происходит с другими видами оксидной керамики, применяемой в качестве изоляции при высоких давлениях. Проблема измерения температуры усугубляется еще тем, что термопарные провода на границе между высоким давлением и атмосферным оказываются в зоне сильного истечения материала, которое происходит при нагружении аппарата высокого давления (АВД), ввиду чего достаточно сильно деформируются.

В настоящей работе представлены результаты исследований по определению термической стабильности различных изоляционных материалов, применяемых для электроизоляции термопарных проводов, используемых для контроля температуры при выращивании монокристаллов алмаза в области термодинамической стабильности. На рис. 1 приведена схема ячейки для выращивания монокристаллов в АВД типа тороид [5] с диаметром рабочей полости 40 мм. Управление нагревом ячейки можно было осуществлять с использованием:

- высокоточного регулятора температуры, обеспечивающего поддержание необходимого уровня по сигналу термопары;
- высокопрецизионного регулятора мощности.



**Рис. 1.** Схема ячейки для выращивания монокристаллов алмаза с измерением температуры: 1 – графитовый нагреватель; 2 – термопарные провода ПР30 и ПР6; 3 – спай термопары; 4 – изоляционные трубки; 5 – металлрастворитель; 6 – источник углерода; 7 – цилиндр из соли; 8, 9 – втулки контейнера; 10 – затравочный кристалл; 11 – нагреватель; 12 – торцевой нагреватель; 13 – диск из соли

В первом случае необходимая температура поддерживалась по сигналу термопарного датчика, который одновременно выполнял функции измерения и задания температуры.

Для измерения температуры применялась термопара платинородий (30% Rh)–платинородий (6% Rh) (ПР30/6), которая при атмосферном давлении имеет стандартную калибровку до 1800°C [6]. Эта термопара устойчива против воздействия агрессивных сред. С увеличением давления температура плавления материалов термопарных проводов возрастает и при 5.5 GPa превышает 2000°C [7]. Платинородий является достаточно пластичным сплавом для того, чтобы выдерживать высокие пластические деформации без разрушения в зоне сжимаемой прокладки.

По сравнению с другими термопарами, применяемыми для высокотемпературных измерений, термопара ПР30/6 имеет несомненные преимущества: перед ПП1 – в отношении верхнего предела измерений (он выше более чем на 200°C) и перед вольфрамрениевыми (ВР) – в отношении временной стабильности (ВР-провода из-за способности сплавов W–Re образовывать фазы внедрения при высоких давлениях насыщаются В, N, С и О, вследствие чего при проведении измерений наблюдается дрейф термоэдс. Кроме того, для термопар ВР совершенно не изучен вопрос воздействия высоких давлений на их показания. По этим двум причинам ВР-термопары не используются при измерении высоких температур при высоких давлениях.

Толщина термопарных проводов ПР30 и ПР6 оптимизировалась, исходя из соображений уменьшения теплоотвода из ростовой зоны (сечение термопары должно быть как можно меньше) и способности выдерживать истечение среды, передающей давление, без обрыва (100%-ная гарантия сохранения целостности достигается при толщине не менее 0.3 mm); таким образом, диаметр проволоки 0.3 mm обеспечивал высокую надежность проведения измерения.

Как видно из рис. 1, термопарные провода проходят через графитовый нагреватель, от которого их необходимо изолировать надежной электроизоляцией. В качестве таковой были испытаны различные виды оксидной керамики –  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $MgO$ , а также соли  $NaCl$ ,  $CzCl$  и гексагональный нитрид бора. Алундовая керамика ( $Al_2O_3$ ) имела форму одноканальных трубочек с наружным диаметром 2 mm и внутренним 0.35 mm. Были использованы два вида керамики: производства Харьковского института огнеупоров и германской фирмы «De Gussa»; пористость этой керамики составляла соответственно 6 и 3.5%. На рис. 2 представлено изменение сопротивления изоляции из  $Al_2O_3$  при повышении температуры в ростовой ячейке до 1400°C и выдержке при этой температуре в течение 2 h.

Измерение сопротивления изоляции проводилось контактным методом при разрыве измерительной цепи. При этом один измерительный провод соединялся с металлической деталью АВД, имеющей контакт непосредственно с графитовым нагревателем, а другой – непосредственно с термопарным проводом; для измерений использовался широкодиапазонный измерительный прибор (Ц4317).

Как видно из рис. 2 (кривая 1), при повышении температуры сопротивление алундовой изоляции экспоненциально уменьшается от 40 kΩ при 400°C до 5 kΩ при 900°C и нескольких ом при  $T > 1300°C$ . После выдержки в течение 2 h и дальнейшего снижения температуры сопротивление термопар остается на уровне 2–4 Ω вплоть до комнатной температуры (рис. 2, кривая 1').

Изучение материала изоляции после разборки ячейки высокого давления показало, что уменьшение сопротивления и ухудшение электроизоляционных свойств происходит из-за проникновения углерода в поры термоизоляции  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при контакте с графитовым нагревателем при высоких температурах.

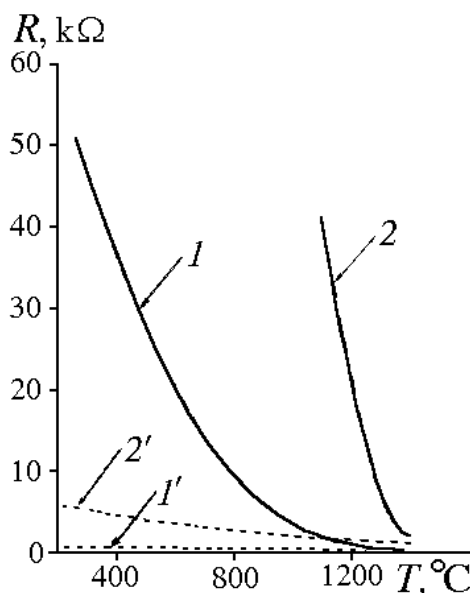


Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления изоляции термодарных проводов: 1 – алунд, 2 –  $\text{NaCl}$

Попытка предотвратить проникновение углерода путем применения молибденовых чехлов (Мо-фольга толщиной 0.05 mm в два-три слоя) приводит к некоторому улучшению изоляционных свойств. Однако достичь уровня сопротивления выше, чем 20  $\Omega$ , не удалось.

Кроме алундовой керамики отечественного производства из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и керамики «De Gussa», в качестве электроизоляции термодарных проводов использовались трубочки из  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{MgO}$ , которые изготавливались на Харьковском заводе огнеупоров. Эти материалы ведут себя при высоких температурах подобно  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Представляло интерес испытать гексагональный нитрид бора в качестве электроизоляции. Результаты резистометрии электроизоляции из гексагонального нитрида бора свидетельствуют, что даже при 1400 °C ( $P = 5.2$  GPa) сопротивление изоляции остается равным нескольким килоомам, однако, начиная с температуры 1430 °C, наблюдается дрейф значений термодары ПР30/6 в сторону уменьшения при одной и той же мощности нагрева, поддерживаемого высокопрецизионным регулятором мощности. Исследование термодарных проводов показало, что причиной этому служит загрязнение их свободным бором, содержащимся в гексагональном нитриде бора. Избежать этого можно путем предварительного отжига  $h\text{BN}$  при  $T \approx 800$  °C на воздухе в течение 8–10 h; при этом происходит окисление бора до  $\text{B}_2\text{O}_3$ . После такой

процедуры гексагональный нитрид бора можно применять для изоляции термопар при температурах до 1500°C. При температуре выше этого значения при  $P > 5$  GPa происходит переход  $hBN \rightarrow cBN$ .

Представляло интерес испытать в качестве изоляции термопарных проводов соли NaCl и CzCl. Эти вещества имеют большую величину  $dT/dP$  кривых плавления, и при давлении 5.5 GPa температура плавления составляет 1600 и 1800°C соответственно для NaCl и CzCl [8].

Для испытания NaCl и CzCl в качестве электроизоляции термопарных проводов были изготовлены специальные пресс-формы, позволяющие формировать из них трубочки ( $d_{ext} = 2$  mm,  $d_{int} = 0.5$  mm,  $l = 6$  mm), которые изготавливались путем прессования. Прессование этих трубочек при давлении 0.25 GPa позволяет уплотнить их до практически нулевой пористости (достигается плотность, соответствующая плотности монокристаллов NaCl и CzCl). Измерение сопротивления изоляции термопарных проводов, изготовленных из NaCl, показано на рис. 2 (кривая 2).

Сопротивление изоляции при атмосферном давлении очень высокое (более 100 kΩ). Повышение температуры приводит к его уменьшению: при 1200°C оно составляет 28 kΩ, при 1400°C – 2.3 kΩ. Выдержка в течение 50 h вызывает небольшое изменение сопротивления электроизоляции до  $R \approx 1.5$  kΩ, уменьшение температуры после выдержки при  $P = 5.7$  GPa приводит к возрастанию сопротивления изоляции до  $R \approx 6$  kΩ. Совершенно аналогичным образом ведет себя CzCl, отличаясь лишь тем, что предел измеряемых температур повышается до 1850°C ( $P = 7.7$  GPa).

Следует отметить, что использование солей NaCl и CzCl для электроизоляции термопарных проводов, кроме улучшения электроизоляционных свойств (по сравнению с оксидной керамикой) и повышения верхнего предела измеряемых температур, значительно улучшает надежность проведения измерений за счет отсутствия случаев перекусывания термопарных проводов при быстром нагружении АД. По сравнению с оксидной керамикой соли NaCl и CzCl являются мягкими и пластичными материалами, обеспечивающими хорошие гидростатические условия нагружения.

Проведенная работа позволила сделать следующие выводы:

1. Для измерения температуры при выращивании монокристаллов на заправке использование термопары ПР30/6 имеет преимущество перед другими типами термопар в первую очередь благодаря самому высокому пределу измерений (1850°C), высокой временной стабильности и высокой стойкости в агрессивных средах.

2. Для аппарата высокого давления типа тороид с диаметром рабочей полости 40 mm оптимальная толщина термопарных проводов составляет 0.3 mm. Эта толщина позволяет максимально уменьшить теплоотвод из зоны выращивания и обеспечивает сохранность целостности их при нагружении камеры.

3. Широко распространенные материалы для высокотемпературной электроизоляции термопары при атмосферном давлении ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) мало пригодны для применения при длительных (50 h и более) выдержках, так как из-за насыщения углеродом эти материалы теряют свои электроизоляционные свойства. Термопара шунтируется элементами электронагрева, что приводит к искажению сигнала термоэДС.

4. Наиболее подходящими материалами для электроизоляции термопарных проводов при высоких температурах являются соли  $\text{NaCl}$  и  $\text{CsCl}$ . Они позволяют при выдержках в течение десятков часов сохранить сопротивление электроизоляции на уровне более  $1 \text{ k}\Omega$  при  $T = 1400^\circ\text{C}$  и выше. Использование соли  $\text{CsCl}$  предпочтительно по сравнению с  $\text{NaCl}$  ввиду более высокого (1800–1850°C) предела температуры.

5. Применение методики измерения температуры с помощью термопарных датчиков, изолированных хлористым цезием, позволяет надежно обеспечить контроль процесса выращивания структурно совершенных монокристаллов алмаза.

1. *H.M. Strong, R.H. Wentorf*, J. Naturwissenschaften **59**, <sup>1</sup> 1, 1 (1972).
2. *Приборы и методы физического металловедения*, Ф. Вейнберг (ред.), Мир, Москва (1973), вып. 1.
3. *J. Akella, G.C. Kennedy*, J. Geophys. Res. **76**, 4969 (1971).
4. *Н.В. Новиков, С.А. Ивахненко, Г.В. Чипенко, И.С. Белоусов*, ДАН СССР **311**, 1368 (1990).
5. *О.О. Шульженко, А.Ф. Гетьман*, Пат. 7325 Украина, МПК 2В 01 J 3/06, Пристрій для створення високого тиску і температури, Бюл. № 3, Опубл. 29.09.95.
6. ГОСТ 8.338–78. Термопреобразователи технических термоэлектрических термометров, Изд-во стандартов, Москва (1979).
7. *Е.Ю. Тонков*, Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении, Наука, Москва (1979).
8. *Е.Ю. Тонков*, Фазовые превращения соединений при высоком давлении, Metallургия, Москва (1988).

*S.N. Shevchuk, I.S. Belousov, S.A. Ivakhnenko*

#### TEMPERATURE MEASUREMENTS AT GROWING THE DIAMOND SINGLE CRYSTALS ON SEED

The thermal stability of different materials used for insulation of thermocouple wires at growing the diamond single crystals in the field of thermodynamic stability has been investigated. It is presented that usage of salts  $\text{NaCl}$  and  $\text{CsCl}$  for electrical insulation allows maintaining the resistance of electrical insulation within the limits of several kilohm at temperatures up to  $1850^\circ\text{C}$  during 50 h and more. The technique of temperature measuring by applying thermocouple sensors insulated by caesium chloride, provides a sufficient control over the growing of structurally perfect diamond single crystals during 100 h and more.

**Fig. 1.** Scheme of a cell for growing the diamond single crystals with temperature measurement: *1* – graphite heater; *2* – thermocouple wire of platinum-rhodium (30% Rh)–platinum-rhodium (6% Rh); *3* – thermojunction; *4* – insulation tubes; *5* – solvent metal; *6* – source of carbon; *7* – cylinder of salt; *8, 9* – container bushes; *10* – seed crystal; *11* – heater; *12* – front heater; *13* – disk of salt

**Fig. 2.** Temperature dependence for thermocouple-wire insulation resistance: *1* – alundum, *2* – NaCl