

М.В. Новіков, В.В. Лисаковський, О.О. Заневський, С.О. Івахненко

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, Київ

ІННОВАЦІЙНА ПРИВАБЛИВІСТЬ СТРУКТУРНО ДОСКОНАЛИХ МОНОКРИСТАЛІВ АЛМАЗУ ДЛЯ ЇХ ЦІЛЕСПРЯМОВАНОГО ВИКОРИСТАННЯ В НОВІТНІХ ТЕХНОЛОГІЯХ ХХІ СТОРІЧЧЯ



Наукові дослідження, виконані в Інституті надтвердих матеріалів, дозволили визначити закономірності фазових перетворень та переносу вуглецю в металевих розчинниках і створити методи вирощування великорозмірних структурно досконалих монокристалів алмазу. Отримані результати склали основу технології виробництва алмазної продукції для використання в електроніці, лазерній техніці, прецизійній механічній обробці матеріалів та в буровому інструменті. Застосування 6-пуансонної техніки високих тисків великого об'єму дало можливість створити технологію вирощування монокристалів алмазу із значно підвищеною продуктивністю виробництва.

Ключові слова: алмаз, монокристал, дефекти, домішки, методи вирощування, високі тиски та температури.

Дослідження фізико-хімічного та структурного аспектів фазових перетворень в вуглецевих матеріалах дозволили в останні декілька десятиріч досягти важливих наукових результатів в матеріалознавстві надтвердих матеріалів, у першу чергу для розробки технологій вирощування алмазу. На сьогодні прогресивними є два технологічні рішення вирощування структурно досконалих монокристалів алмазу:

- 1) при високих тисках і температурах (НТНР-метод) в області термодинамічної стабільності;
- 2) шляхом осадження вуглецю з метану (CVD-метод) в метастабільних умовах.

З використанням цих методів можна одержувати кристали алмазу з контрольованим дефектно-домішковим складом розміром 10 мм та більше, властивості яких не гірші від природних зразків. Однак застосування другого із цих методів обмежено через відсутність мож-

ливості використання рівноважних умов протікання процесів утворення алмазу по реакції $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C}_{\text{алмаз}} + 4\text{H}$, в результаті чого на певній стадії росту на поверхні алмазу осаджується вуглець у формі графіту з подальшим ускладненням технологічного процесу. І хоча на сьогоднішній день CVD-методи вирощування алмазу дозволяють одержувати структурно досконали півки та шари алмазу товщиною в декілька міліметрів, одержання масивних зразків є серйозною методичною проблемою, рішення якої може потребувати тривалого часу.

НТНР-метод вирощування алмазів при високих тисках і температурах, на відміну від CVD-методу, використовується в області термодинамічної стабільності алмазу. Основні типи апаратів високого тиску (АВТ), які використовуються для проведення досліджень кристалізації алмазу та вирощування кристалів, наведені на рис. 1 (див. кольорову вклейку).

Нами для проведення досліджень вирощування монокристалів алмазу довгий час вико-

ристовувався АВТ «ковадло з заглибленням» ТС40 (заглиблення у вигляді сфери), який розроблений в Інституті надтвердих матеріалів (ІНМ) НАН України і забезпечує стабільні умови росту алмазу з можливістю тривалості циклів вирощування до 500 год [1]. Конструкція апарату дає можливість здійснювати введення термопар та електроконтактів у реакційну зону для забезпечення *in-situ* контролю параметрів процесів кристалізації. Перевагою АВТ типу «тороїд» перед камерами інших типів є полегшення складання ростових комірок, швидке завантаження контейнерів та більший діапазон варіювання тиску.

Проведення наукових досліджень в ІНМ НАН України дозволили для НТНР-методу вирощування визначити закономірності переносу вуглецю та фазових перетворень в розчинниках, обґрунтувати методи комп'ютерного моделювання і розрахунки розподілу температури у ростовому об'ємі, конфігурації теплових полів для створення необхідних значень градієнтів температури, а також розробити методи прецизійного контролю тиску та температури для вирощування монокристалів. На основі цих результатів створені методи вирощування великорозмірних структурно досконалих монокристалів алмазу типів Ib, IIa і IIb та наукових основ технології їх отримання.

Вирощування структурно досконалих НТНР-монокристалів алмазу із контрольованим домішковим складом має також науковий інтерес і дозволяє визначати ряд важливих функціональних властивостей, в тому числі їх колір. З наукової точки зору актуальними є питання впливу пересичення вуглецем, величин температури та тиску на кінетику росту кристалів на затравці з розчинів вуглецю [2, 3]. Такі монокристали алмазу, які отримані в умовах, що контролюються у часі по Р,Т-параметрах та складу ростового середовища, мають великий прикладний інтерес та перспективні для використання в електроніці, лазерній техніці, прецизійній механічній обробці матеріалів та в буровому інструменті. Вони переважають за ря-

дом характеристик природні кристали передусім тим, що в процесі їх масового виробництва можна зберігати стабільність домішкового складу, а відповідно і теплопровідність, електропровідність та необхідну габітусну форму.

Дослідження, проведенні в ІНМ НАН України, дали можливість вивчити основні закономірності процесу вирощування однорідних структурно досконалих кристалів та створити апаратуру і методики, що забезпечують їх отримання в заданій кількості. Головною методичною основою для цього є створення апаратів високого тиску та комірок для вирощування алмазу.

Досвід роботи з використанням АВТ типу «тороїд» ТС40 дозволив для вирощування монокристалів алмазу на затравці використовувати метод температурного градієнту Стронга—Венторфа [4], який передбачає розміщення джерела вуглецю та затравочного кристала в розчиннику вуглецю із забезпеченням різниці температури між ними $\sim 50 \text{ K}$ ($T_{\text{дж}} > T_{\text{затр}}$). Розчинниками вуглецю слугують сплави на основі Fe-Ni-Co з добавками Cu, Sn, Ti, Zr, Al; вирощування алмазу здійснюється при температурі 1300–1700 °С в залежності від складу ростової системи шляхом перекристалізації вуглецю з джерела на затравку. Цей процес є розчин-розплавною кристалізацією алмазу. Для одержання великорозмірних структурно досконалих монокристалів необхідно забезпечити стабільність процесу — постійність температури, необхідний розподіл осьових та радіальних значень градієнтів температури, концентрації вуглецю та їх співвідношення [5, 6].

Розроблені методи вирощування дозволили одержувати структурно досконалі великорозмірні монокристали типів Ib і IIa, (рис. 2, 3, див. кольорову вклейку) та IIb (рис. 4, див. кольорову вклейку).

Крім апарату типу «тороїд» у світі широко використовують для вирощування монокристалів алмазу НТНР-методом АВТ типу «белт» та «барс» (див. рис. 1). Однак в останні декілька років спостерігається значний інтерес до

6-пуансонних апаратів китайського виробництва з реакційним об'ємом до 1 дм³ та більше. Для спонтанної кристалізації ці апарати за продуктивністю стали поза конкуренцією, вони стрімко витіснюють інші типи АВТ. Це дало можливість Китаю довести щорічний випуск алмазних шліфпорошків та похідних з них полікристалів до рівня 12 млрд. карат. Однак для вирощування структурно досконалих великорозмірних монокристалів алмазу потрібні науково-технологічні розробки нових конструкцій контейнеру АВТ, методів контролю та керування і алгоритмів процесу вирощування. Вирішення цього завдання привабливе з точки зору використання значно більшого реакційного об'єму, що відкриває перспективу великомасштабного промислового виробництва.

Як експериментальний зразок 6-пуансонного пресу була вибрана модель CS-VII виробництва заводу Гуалінь (КНР) з діаметром та зусиллям плунжера 560 мм та 25 МН відповідно (рис. 5, див. кольорову вклейку). Преси такого типу добре зарекомендували себе для випуску алмазних шліфпорошків і мають високу надійність гідравлічних вузлів та механізмів, добру жорсткість конструкції та привабливу стійкість твердосплавних стискаючих елементів (пуансонів) — $(5\div 10) \cdot 10^3$ навантажень.

Загальний вигляд комплектації виробничої ділянки, оснащеної пресами CS-VII, наведено на рис. 6 (див. кольорову вклейку). Такий прес було придбано в рамках контракту і використано для розробки ростової комірки при вирощуванні монокристалів типів Ib, IIa і IIb методом температурного градієнта на затравці.

Використання основних методичних основ, які були розроблені раніше спеціально для апарату типу «тороїд», дозволили визначити конфігурацію системи нагрівання, розрахувати розподіл температур та величини необхідних значень температурних градієнтів для використання в контейнері АВТ CS-VII (рис. 7, див. кольорову вклейку).

Оптимізація розмірів ростової комірки та параметрів вирощування кристалів дала мож-

ливість розробити алгоритми вирощування структурно досконалих монокристалів алмазу різних типів зі значно підвищеним виходом на протязі одного циклу вирощування (рис. 8, див. кольорову вклейку).

Слід відмітити, що в процесі виконання проекту по використанню 6-пуансонного пресу типу CS-VII для вирощування монокристалів алмазу на затравці методом температурного градієнта були розроблені матеріали теплоізоляції та електричних нагрівачів, методи та способи вирощування, які дозволяють створити технологію для промислового виробництва такої продукції у великих об'ємах. На сьогодні для спонтанної кристалізації і виробництва шліфпорошків алмазу існують 6-пуансонні АВТ з об'ємом ростової комірки, яка в 2,5–5 разів перевищує об'єм апарату CS-VII-моделі пресів типу CS-XII та CS-XIII з діаметром плунжера до 1 м. Використання такої апаратури дозволить отримувати за один цикл вирощування 100 каратів та більш структурно досконалих монокристалів алмазу. Організація виробництва монокристалів алмазу із застосуванням 6-пуансонної апаратури високого тиску нових типів дає можливість при капітальних вкладаннях близько 10–20 млн. дол. США випускати не менше 10 тис. карат на рік структурно досконалих кристалів необхідного типу для різноманітного застосування. Інвестиційна привабливість реалізації такого проекту базується на терміні окупності протягом 2–3-х років.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Ивахненко С.А.* Закономерности направленного роста монокристаллов алмаза в области термодинамической стабильности: Дис. на соиск. уч. ст. д-ра техн. наук. — Киев, 1998. — 299 с.
2. *Ивахненко С.А., Новиков Н.В.* Выращивание крупных монокристаллов алмаза в области термодинамической стабильности // В кн. «Сверхтвердые материалы. Получение и применение». Под общей ред. акад. НАН Украины Н.В. Новикова. Том 1 «Синтез алмаза и подобных материалов». — К.: ИСМ НАН Украины, 2003. — С. 179–199.
3. *Новиков М.В., Ивахненко С.О.* Вирощування та термобарична обробка монокристалів алмазу при надвисо-

ких тисках з контрольованим домішковим складом / Фізико-технічні проблеми сучасного матеріалознавства. В 2-х т. — Т. 2. / Ред. кол.: І.К. Походня (предс.) і др.; НАН України. — К.: Академперіодика. — 2013. — С. 33–53.

4. *Strong H.M., Wentorf R.H.* The growth of large diamond crystals // *J. Naturwissenschaften*. — 1972. — **59**, № 1. — P. 1–7.
5. *Ивахненко С.А., Будяк А.А.* К модели массо-переноса углерода при выращивании монокристаллов алмаза на затравке / *Сверхтвердые материалы*. — 1990. — № 4. — С. 11–17.
6. *Ivakhnenko S.A., Novikov N.V., Katsay M.Y.* Kinetics of diamond crystals growth at high static pressure / *New diamond science and technology*. — Proc. Int. Conf. Washington, USA. — 1991. — P. 71–90.

*Н.В. Новиков, В.В. Лысаковский,
О.А. Заневский, С.А. Ивахненко*

Институт сверхтвердых материалов
им. В.Н. Бакуля НАН Украины, Киев

ИННОВАЦИОННАЯ ПРИВЛЕКАТЕЛЬНОСТЬ
ПРОИЗВОДСТВА
СТРУКТУРНО СОВЕРШЕННЫХ
МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА ДЛЯ ИХ
ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
В НОВЕЙШИХ ТЕХНОЛОГИЯХ XXI ВЕКА

Научные исследования, выполненные в Институте сверхтвердых материалов, позволили определить закономерности фазовых превращений и переноса углерода в металлических растворителях и создать методы выращивания крупноразмерных структурно совершенных монокристаллов алмаза. Полученные результаты создали основу технологии производства алмазной продукции для

использования в электронике, лазерной технике, прецизионной механической обработке материалов и в буровом инструменте. Применение 6-пуансонной техники высоких давлений большого объема позволило разработать технологию выращивания монокристаллов алмаза с более высокой производительностью производства.

Ключевые слова: алмаз, монокристалл, дефекты, добавки, методы выращивания, высокие давления и температуры.

*N.V. Novikov, V.V. Lisakovskiy,
O.A. Zanevskiy, S.A. Ivakhnenko*

V. N. Bakul Institute for Superhard Materials,
NAS of Ukraine, Kyiv

INNOVATIVE APPEAL OF THE STRUCTURALLY
PERFECT DIAMOND MONOCRYSTAL
PRODUCTION TO THEIR PURPOSEFUL USE
IN THE NEWEST TECHNOLOGIES
OF THE 21 CENTURY

Scientific research executed at the Institute for Superhard Materials allowed to determine regularities of carbon phase transformations and transfer in metal solvents and to create methods for growing of large-size structurally perfect diamond monocrystals. The received results created a basis of the diamond production technology to be used in electronics, laser equipment, precision machining, boring tool. Use of 6-punch equipment of high pressures of large volume allowed to develop technology of diamond monocrystal growing with higher production efficiency.

Key words: diamond, monocrystal, defects, additives, growing methods, high pressures and temperatures.

Стаття надійшла до редакції 18.11.14

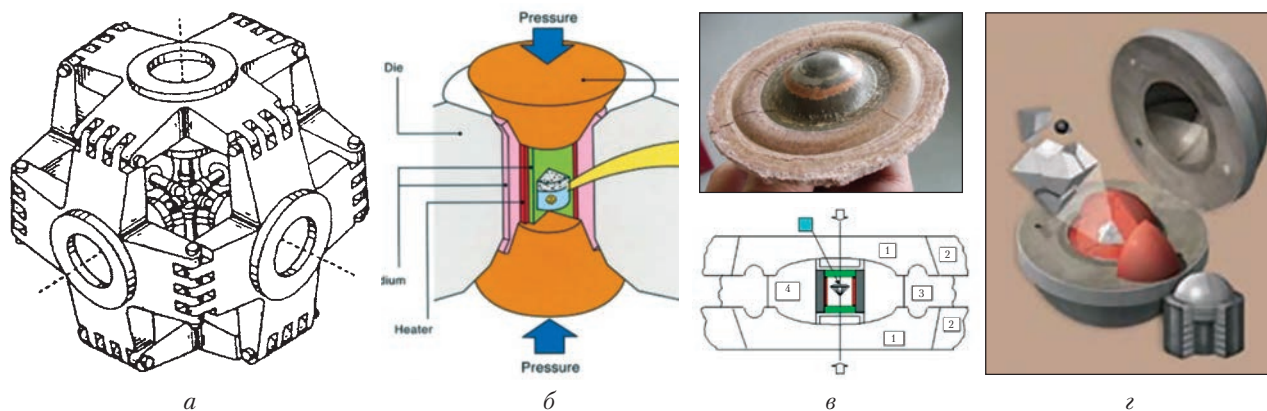


Рис. 1. Основні типи апаратів високого тиску для вирощування монокристалів алмазу при високих тисках і температурах: *a* – 6-пуансонний апарат високого тиску (Китай); *б* – апарат типу «белт» (США, ПАР, Ірландія); *в* – апарат типу «тороїд» (розробка Інституту надтвердих матеріалів НАН України); *г* – апарат типу «барс» (розробка Інституту геології і геохімії мінералів СВ РАН)

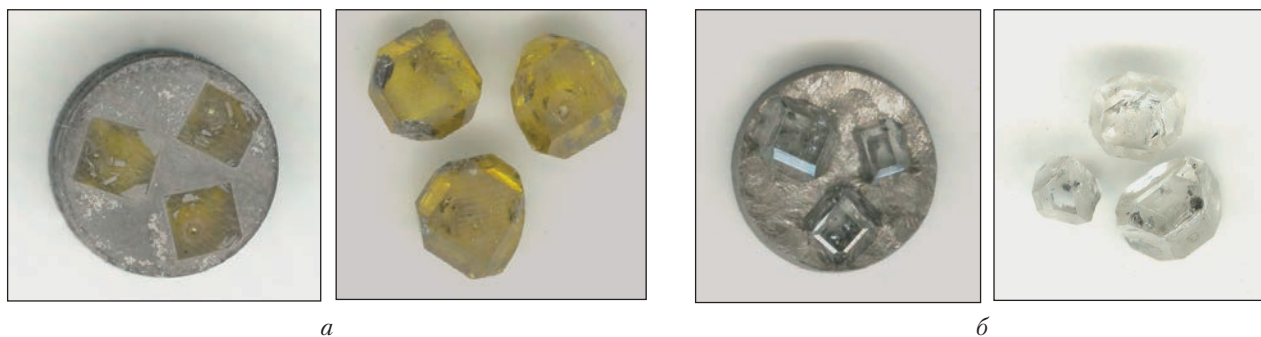


Рис. 2. Загальний вигляд монокристалів типу Ib (*a*) та IIa (*б*) після вирощування в металі-розчиннику та після витравлювання хімічним шляхом

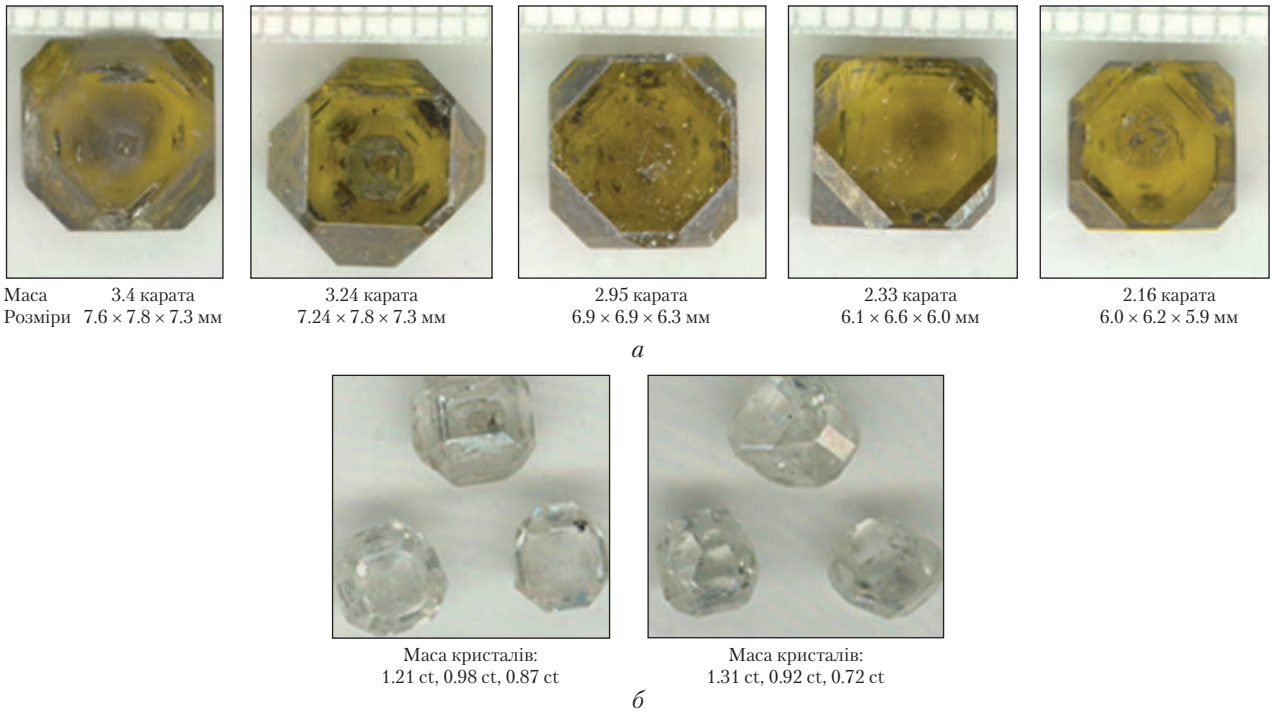


Рис. 3. Зразки монокристалів типу Ib масою 2–3,5 карата (а) та IIa масою 0,7–1,3 карата (б)

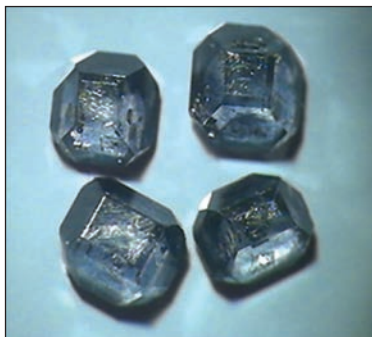


Рис. 4. Загальний вигляд монокристалів алмазу типу IIb, вирощених на затравці в системі Fe–Al–B–C вагової групи 2,0–2,5 карата

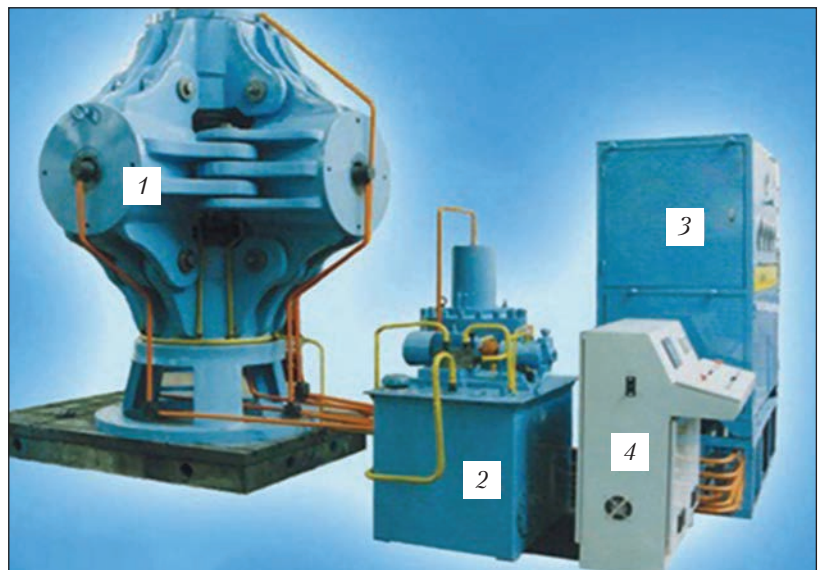


Рис. 5. 6-пуансонний прес CS-VII (діаметр плунжера 560 мм, зусилля 25 МН): 1 – 6-плунжерна станина, габарити 3,4 × 3,4 × 3,7 м; 2 – блок гідравлічних насосів; 3 – блок керування гідросистемою з маслобаком; 4 – електронний блок контролю та керування параметрами нагріву та навантаження ростової комірки



Рис. 6. Загальний вигляд виробничої ділянки для випуску алмазів при комплектуванні 6-пуансонним пресовим обладнанням CS-VII з діаметром плунжера 560 мм і зусиллям 25 МН

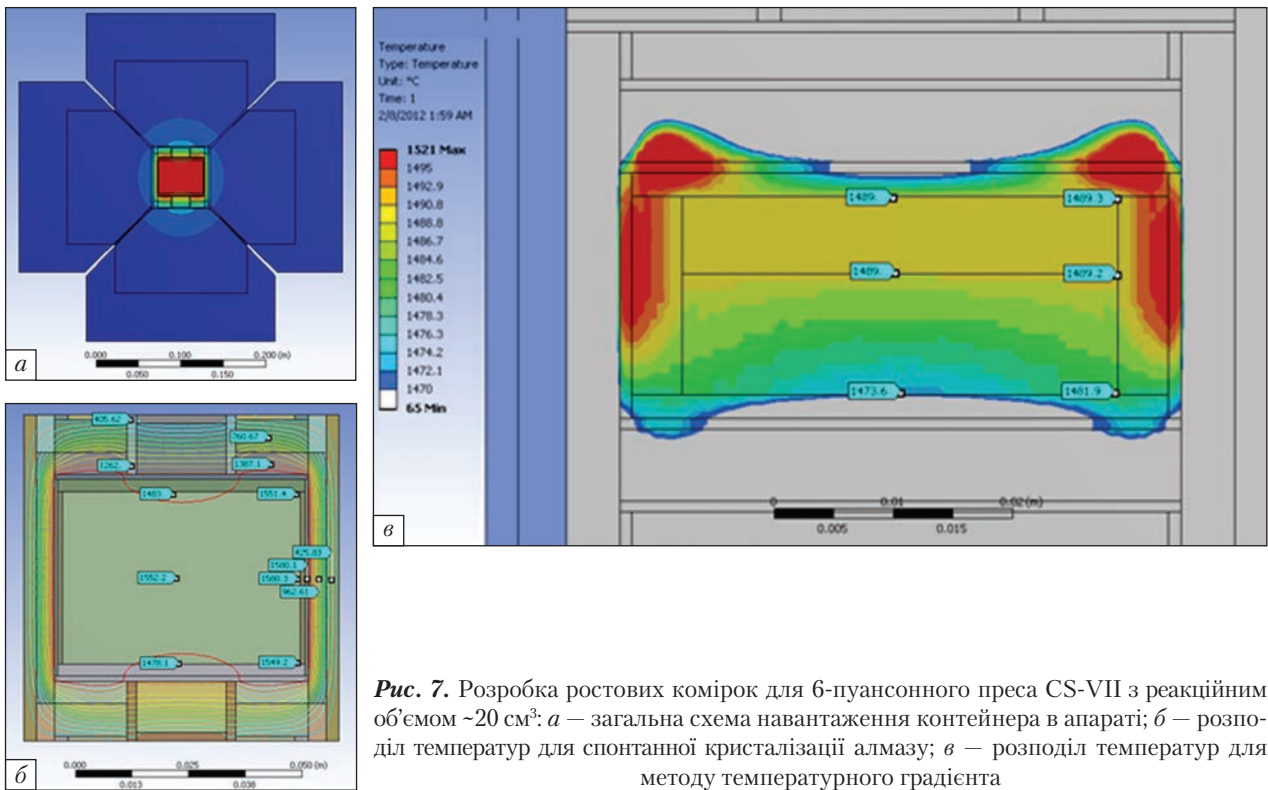


Рис. 7. Розробка ростових комірок для 6-пуансонного преса CS-VII з реакційним об'ємом $\sim 20 \text{ см}^3$: *а* – загальна схема навантаження контейнера в апараті; *б* – розподіл температур для спонтанної кристалізації алмазу; *в* – розподіл температур для методу температурного градієнта

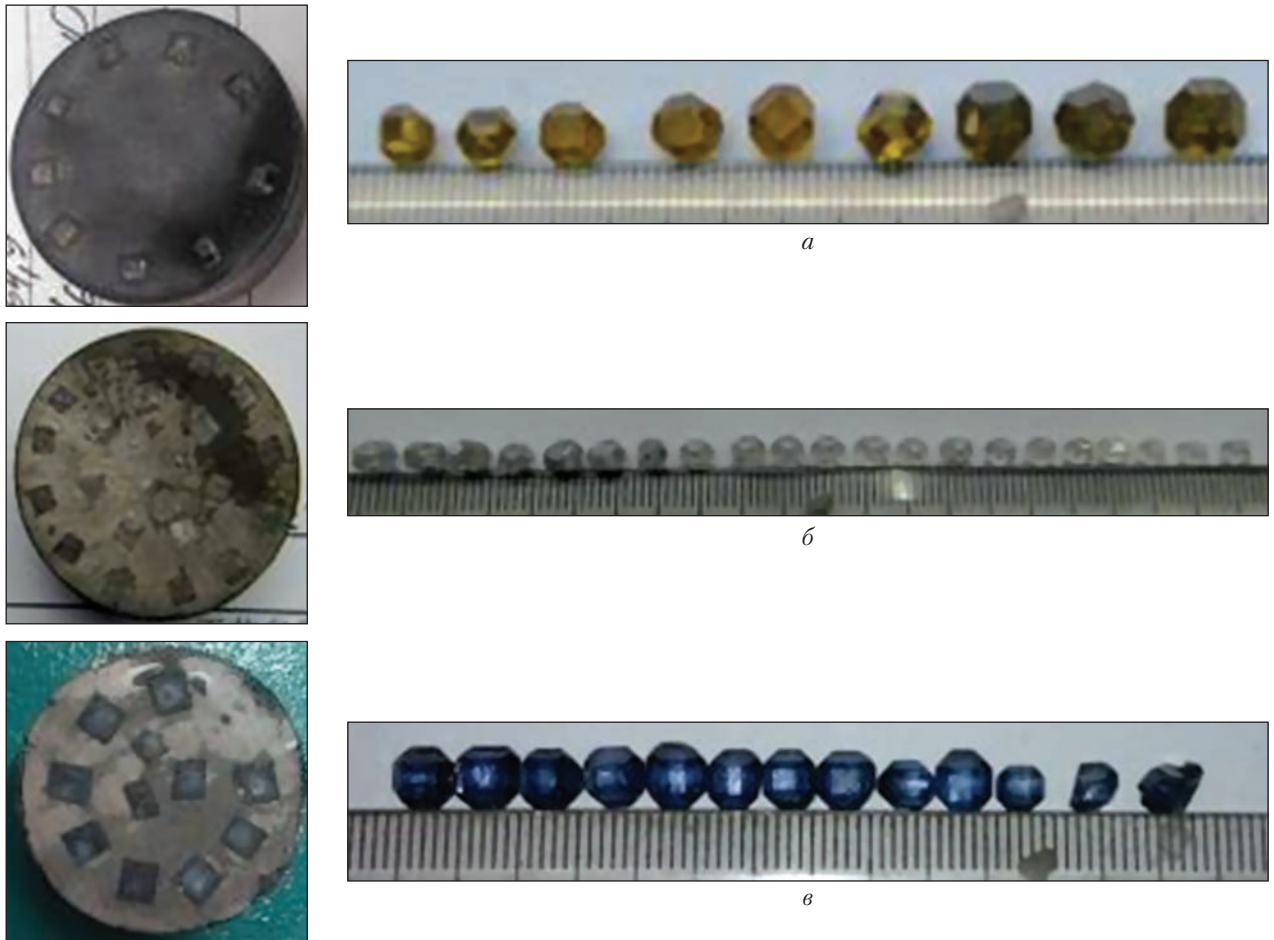


Рис. 8. Загальний вигляд структурно досконалих монокристалів алмазу різних типів, одержаних методом температурного градієнта на затравці у 6-пуансонному АВТ типу CS-VII: *a* – тип Ib, *б* – IIa, *в* – IIb. Зліва – сплав-розчинник з вирощеними кристалами, справа – загальний вигляд кристалів після витравлення з розчинника