

20. Пальянов Ю. Н., Малиновский И. Ю., Борздов Ю. М. и др. Выращивание крупных монокристаллов алмаза на беспрессовых аппаратах типа «разрезная сфера» // Докл. АН СССР. – 1990. – **315**, – № 5. – С. 1221–1224.
21. Малиновский И. Ю., Годовиков А. А., Ран Э. Н., Чепуров А. И. Анализ основных параметров и выбор оптимальной конструкции многопуансонного блока аппаратов типа «разрезная сфера» // Сверхтвердые материалы: тез. докл. Междунар. семинара. – К., 1981. – Т. 1. – С. 45–46.
22. Shatskiy A., Borzdov Y. M., Litasov K. D. et al. Pressless split-sphere apparatus equipped with scaled-up Kawai-cell for mineralogical studies at 10–20 GPa // Am. Mineral. – 2011. – **96**(4). – P. 541–548.
23. Pal'yanov Y. N., Sokol A. G., Borzdov Y. M. et al. The diamond growth from  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  solvent-catalysts at  $P = 7$  GPa and  $T = 1700$ – $1750$  °C // Diamond and Related Materials. – 1999. – **8**. – P. 1118–1124.
24. Pal'yanov Y. N., Borzdov Y. M., Khokhryakov, A. F. et al. Effect of nitrogen impurity on diamond crystal growth processes // Crystal Growth and Design. – 2010. – **10**. – P. 3169–3175.
25. Litasov, K. D., Shatskiy, A. F., Pal'yanov Y. N. et al. Hydrogen incorporation into forsterite in  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ – $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ – $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ – $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{C}$  at 7,5–14,0 GPa // Russian Geology and Geophysics. – 2009. – **50**. – P. 1129–1138.

Поступила 17.06.14

УДК 548.736

**В. В. Лысаковский**, канд. техн. наук

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

### **ПРОБЛЕМЫ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА НА ЗАТРАВКАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ШЕСТИПУАНСОННЫХ АППАРАТОВ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ БОЛЬШОГО ОБЪЕМА**

*Проанализирован уровень развития области техники высоких давлений, применяемой для выращивания монокристаллов алмаза в области термодинамической стабильности. С учетом этого рассмотрены вопросы о проведении исследований с использованием шестипуансонного аппарата высокого давления китайского производства. Разработаны система управления и сопряженная с ней система охлаждения. Приведены результаты испытания установки для выращивания монокристаллов алмаза методом температурного градиента.*

**Ключевые слова:** монокристалл, алмаз, аппарат высокого давления, шестипуансонный аппарат.

В настоящее время, метод температурного градиента [1; 2] применяют для выращивания структурно совершенных монокристаллов алмаза массой до 5 карат в области термодинамической стабильности. Для обеспечения необходимых условий выращивания (давления 5,5–7,5 ГПа и температуры 1350–1600 °С) используют аппараты высокого давления (АВД) типов «белт», «БАРС» и «тороид». Применяя АВД типа «белт», зарубежные ученые [1] разработали метод температурного градиента позволивший изучать закономерности зародышеобразования и кинетику роста монокристаллов алмаза типов Ib, Pa и Pb на затравке при высоких давлениях и температурах.

Однако наиболее часто для выращивания монокристаллов алмаза методом температурного градиента используют АД типа «БАРС». Как базовый, этот аппарат применяли для выпуска кристаллов типа Ib массой 2–4 карата на специализированном предприятии «Gemesis» (Флорида, США). Для производства использовали более 100 АД. Такими же установками для выращивания монокристаллов алмаза укомплектованы компании «ВОТ» (Москва, Россия) – более 60 установок, «Адамас» (Минск, Белоруссия) – более 40, Институт геологии и минералогии Сибирского отделения РАН (Новосибирск) – около 20.

Аппарат типа «тороид» разработали и применяют в Институте сверхтвёрдых материалов НАН Украины, а также в компаниях «Sed Krist» (г. Ное Зедин, Германия) и «IRR-Synthesis» (г. Амстердам, Нидерланды). Однако, в силу конструктивных особенностей этих АД высокотехнологичное и высокоэффективное производство монокристаллов алмаза с их применением в настоящее время проблематично. В частности АД типа «белт» имеет сложную конструкцию и высокую стоимость прессовых установок, АД типа «БАРС» и «тороид» – малые объёмы полости высокого давления и ростовой ячейки, увеличить которые чрезвычайно сложно в связи с тем, что это требует значительных конструктивных изменений и АД, и прессовых установок для их нагружения.

Привлекателен для использования в целях выращивания высококачественных монокристаллов алмаза кубический пресс китайского производства (China cubic press – ССР). Аппаратуру этого типа в КНР начали производить в 1961 г. В результате создали высокоэффективный АД, позволяющий надёжно и стабильно создавать давление до 8 ГПа. Последние 10 лет такие аппараты применяют для производства шлифпорошков алмаза. Благодаря достаточно простой конструкции и большому рабочему объёму, в котором кристаллизуются алмазные порошки, эта аппаратура позволила совершить гигантский количественный скачок в производстве алмазных порошков и поликристаллов из них. Согласно данным китайских источников в 2012 г. с использованием таких аппаратов в Китае было выпущено более 12 миллиардов карат алмазной продукции. Китайская промышленность освоила производство ССР-аппаратов с диаметром плунжера 500–850 мм, что позволило проводить нагружение с до 60 МН (рис. 1).



*Рис. 1. Общий вид шестипуансонного пресса высокого давления ССР с маслостанцией, гидравлическим шкафом и панелью управления; габариты пресса – высота 3,1 м, максимальные поперечные размеры 2,7×2,7 м, общая масса 42 т, производство специализированного завода, г. Гулинь, КНР*

Достаточно простая технология создания высокого давления и обслуживания ССР, а также высокая стойкость твердосплавных деталей, обеспечивающих сжатие контейнеров в полости высокого давления, сравнительно низкая стоимость АДВ этого типа привлекательны для применения в целях выращивания монокристаллов алмаза в области термодинамической стабильности методом температурного градиента.

Для развития технологии выращивания алмазов на затравках с использованием ССР следует решить две первостепенные методические задачи:

- осуществить высокоточное управление температурой нагрева ростового объема с точностью  $\pm 5$  °С;
- создать специальные методы охлаждения пуансонов, позволяющих с достаточно высокой точностью изменять их температуру и поддерживать ее на заданном уровне.

Эти две проблемы взаимосвязаны и можно говорить о необходимости создания одной общей системы контроля и управления нагревом, сопряженной с системой охлаждения.

Для поддержания заданной температуры в реакционном объеме при использовании ССР необходимо создать такую систему, которая будет обеспечивать поддержание и стабилизацию заданной мощности с точностью  $\pm 0,1\%$ , осуществлять контроль и регулирование параметров процесса выращивания (тока нагрева, напряжения и мощности) в течение 100 ч и более, а также предупреждать аварийные ситуации путем автоматического отключения при достижении граничных значений с оповещением персонала и записью истории выращивания.

Для определения особенностей применения ССР для выращивания монокристаллов алмаза на затравке испытали прессовую установку CS-VII (см. рис. 1) с диаметром плунжера 560 мм и усилием нагружения до 27,5 МН. Этот АДВ до 2008 г был основным для производства алмазных порошков в КНР и с учетом опыта работы с ним были разработаны последующие его конфигурации – CS-VIII, CS-IX ... CS-XIII с диаметром плунжеров 650, 750 ... 850 мм и т. д. и максимальным усилием нагружения 37, 42 ... 55 МН соответственно.

Контейнер, разработанный для аппарата ССР типа CS-VII, который используют в производстве алмазных шлифпорошков (рис. 2 а), можно условно разделить на три составляющие относительно применения конструкционных материалов: обеспечение, поддержание и стабилизация давления, теплоизоляционные материалы ростового объема, резистивная система нагревания реакционной шихты.

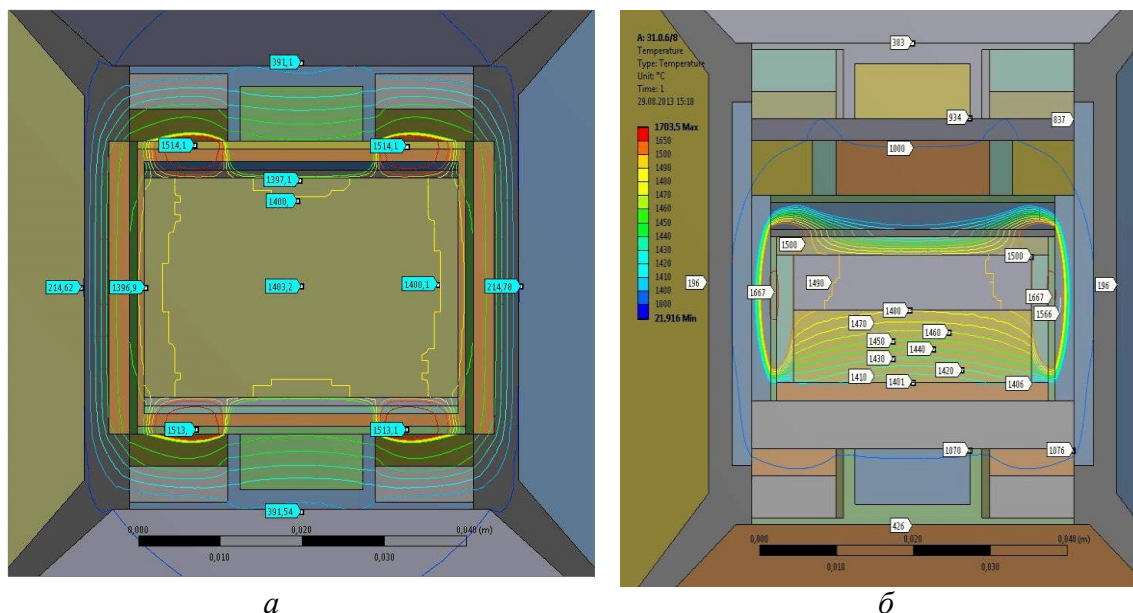


Рис. 2. К расчету температурных полей с использованием метода конечных элементов в ячейке шестипуансонного пресса для выращивания алмазных шлифпорошков (а) и монокристаллов алмаза методом температурного градиента (б)

Контейнеры для ССР изготавливают из прессованного пирофиллита, который хорошо деформируется и за счет фрикционных свойств при сжатии обеспечивает формирование сжимаемой прокладки по контуру полости высокого давления, надежно запирающей рабочий объем и осуществляющей боковую поддержку твердосплавных пуансонов.

В качестве теплоизоляции пирофиллитового контейнера от перегрева при температуре 800–1000 °С в зависимости от температуры в ростовой ячейке и длительности цикла выращивания используют прессованный порошок доломита со связующим на основе силикатного клея. Электроизоляция реакционного объема выполнена из мелкодисперсной окиси магния, которая формируется с добавлением водного раствора SiO<sub>2</sub>.

Резистивная система электронагрева ростового объема пирофиллитового контейнера составлена из колец и дисков заданной конфигурации, изготовленных из графита (природного чешуйчатого и терморасширенного прокатанного) с токовводами из стали, предотвращающими контакт графита с твердым сплавом.

Результаты анализа распределения температуры в контейнере, предназначенного для производства шлифпорошков, и экспериментов по выращиванию монокристаллов алмаза на затравке показали, что применяемые для его изготовления материалы (рис. 2 а), не выдерживают длительных циклов выращивания.

Для выращивания монокристаллов алмаза методом температурного градиента разработали ячейку улучшенной теплоизоляции и конструкции системы нагрева в целях обеспечения необходимого градиента в ростовом объеме (рис. 2 б). Усовершенствования ростовой ячейки, примененные в работе с прессом CS-VII, позволили осуществлять выращивание при высоком давлении и высокой температуре в течение 100 ч и более и получать монокристаллы алмаза. Однако длительные циклы выращивания структурно совершенных образцов возможны при условии использования специальной системы контроля и управления параметрами электрического нагрева. Кроме того, в функции управления температурой необходимо предусмотреть учет данных по охлаждению пуансонов, температуры и величины протоков охлаждающей жидкости.

Комплектация стандартной установки типа ССР, которую обеспечивает завод-изготовитель, не пригодна для контроля и управления температурой ростовой ячейки, поскольку не обеспечивает необходимого теплового режима пуансонов и других деталей пресса. Для прецизионного управления выращиванием разработали систему, из логико-исполнительных блоков, обеспечивающих контроль и управление:

- мощностью нагрева с точностью 0,1%;
- давлением масла в плунжерах с точностью ±0,1 атм;
- температурой хладагента с точностью ±0,5 °С и возможностью нагрева/охлаждения ростовой ячейки со скоростью 0,2–0,5 °С/с.

Разработанные ростовые ячейки и систему контроля-управления температурой использовали для экспериментальных работ по выращиванию оптимального количества кристаллов за один цикл. Образцы выращенных монокристаллов алмаза типов Па и Пб показаны на рис. 3. Как видим, все полученные кристаллы довольно высокого структурного совершенства.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности разработки новых методов и способов выращивания монокристаллов алмаза в области термодинамической стабильности для различных технологических целей.

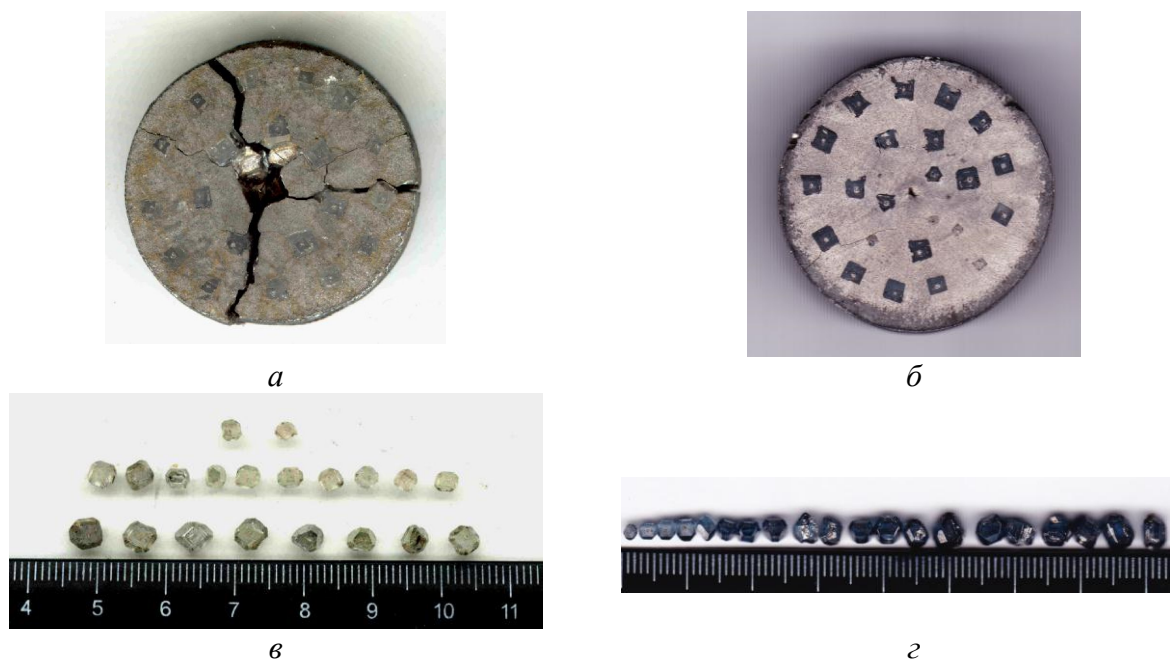


Рис. 3. Общий вид монокристаллов алмаза, выращенных в шестипуансонном АД (пресс CS-VII) в раствор-расплавных системах Fe–Al–C (а, в) и Fe–Al–B–C при давлении  $5,7 \pm 0,1$  ГПа, температуре 1450 °С, длительность циклов выращивания 72 ч: а, б – типа Ia и Ib соответственно в сплаве-растворителе; в – типа Ia после извлечения из сплава-растворителя (общая масса – 8,32 карата); з – типа Ib (общая масса – 7,11 карата)

Проаналізовано сучасний рівень розвитку галузі техніки високих тисків застосовуваної для вирощування монокристалів алмазу і в області термодинамічної стабільності. З урахуванням цього розглянуто питання про виконання досліджень з використанням шестипуансонного апарату китайського виробництва. Розроблено систему управління і поєднану з нею систему охолодження. Наведено результати випробування устаткування для вирощування монокристалів алмазу методом температурного градієнта.

**Ключові слова:** монокристал, алмаз, апарат високого тиску, шестипуансонний апарат

*The analysis of the current level of the art high pressure used for growing single crystals of diamond and in the region of thermodynamic stability. With this in mind for research was selected the most used and common six anvil apparatus made in China. Management system designed conjugate with the cooling system and its testing in growing single crystals of diamond by the temperature gradient method.*

**Key words:** single crystal diamond, high-pressure apparatus, six anvil apparatus

#### Литература

1. Strong H. M., Wentorf R. H. The growth of large diamond crystals // J. Naturwissenschaften. – 1972. – V. 59. – N 1. – P. 1–7.
2. Wentorf R. H. Some studies of diamond growth rates // J. Phys. Chem. – 1971. – V. 75. – N 12. – P. 1833–1837.

Поступила 26.06.14