

УДК 548.736.15

В. В. Лысаковский, канд. техн. наук, **О. Г. Гавриленко**, **Т. В. Коваленко**,
С. Н. Шевчук, канд. техн. наук

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

НАПРАВЛЕННОЕ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МЕТОДА ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДИЕНТА

Исследован процесс кристаллизации алмаза, происходящий в результате изменения прессыщения в раствор-расплавных системах на основе Fe–Al и Fe–Co при давлении $6 \pm 0,1$ ГПа за счет изменения температуры и позволяющий осуществлять направленное зародышеобразование и рост. Исследовано влияние переохлаждения, которое является необходимым условием образования спонтанных зародышей, на количество кристаллов алмаза и их распределение в реакционном объеме. Определена зависимость количества выращенных кристаллов от изменения p, T -условий кристаллизации алмаза.

Ключевые слова: алмаз, зародыш, кристаллизация, температура переохлаждения, металл-растворитель.

В настоящее время для кристаллизации алмаза в области термодинамической стабильности используют спонтанную кристаллизацию и направленный рост на затравке [1]. Как правило, при использовании метода спонтанной кристаллизации [2] выращиваемые кристаллы могут существенно различаться по дефектно-примесному составу и иметь небольшие размеры. При использовании метода температурного градиента получаются довольно крупные кристаллы заданного дефектно-примесного состава, однако при выращивании большего количества алмазов в одном цикле затруднительно собирать ростовые ячейки с использованием множества затравок. Цель настоящей работы исследовать процесс создания термобарических условий кристаллизации алмаза, позволяющий при постоянном давлении путем изменения температуры проводить направленное зародышеобразование и рост до 60 кристаллов размером 1–3 мм в одном цикле выращивания.

В экспериментах использовали аппарат высокого давления типа «тороид» (ТС-40), позволяющий создавать условия кристаллизации при давлении $6 \pm 0,1$ ГПа и температуре 1350–1600 °С. Длительность циклов выращивания составляла 15–55 ч. Нагревали ростовой объем путем пропускания переменного электрического тока через резистивную систему, состоящую из графитовых токоподводящих и тепловыделяющих элементов. В качестве металла-растворителя применяли сплавы на основе Fe–Al, Fe–Co, Fe–Co–Ti и Fe–Co–(Zr–Al). Затравочными кристаллами служили синтетические алмазы размером 0,3–0,5 мм, которые были ориентированы гранью куба к металлу-растворителю. Для защиты затравок от преждевременного растворения использовали барьерный слой из платиновой фольги толщиной 25–30 мкм [3; 4].

Выращивали кристаллы алмаза в температурном градиенте следующим образом. В ростовой ячейке создавали давление, соответствующее области термодинамической стабильности алмаза, после чего нагревали ее до необходимой температуры (1350–1600 °С). В отличие от обычной схемы выращивания алмаза на затравке, когда происходит направленный перенос углерода от алмазного источника к затравочным кристаллам (рис. 1, а), для получения спонтанных кристаллов в металле-растворителе использовали переохлаждение системы, достигаемое путем выключения тока нагревания от значения соответствующего выращиванию до $T_n \approx 200\text{--}300$ °С с выдержкой в течении 5–60 мин. При температуре $T_n \approx 200\text{--}300$ °С и высоком давлении кристаллизуется металл и выделяется избыточный углерод в виде алмаза

(рис. 1, б); последующее нагревание, после выдержки при пониженной температуре приводит к росту образовавшихся алмазов в температурном градиенте за счет перенесения углерода от источника к сформировавшимся зародышам критических размеров.

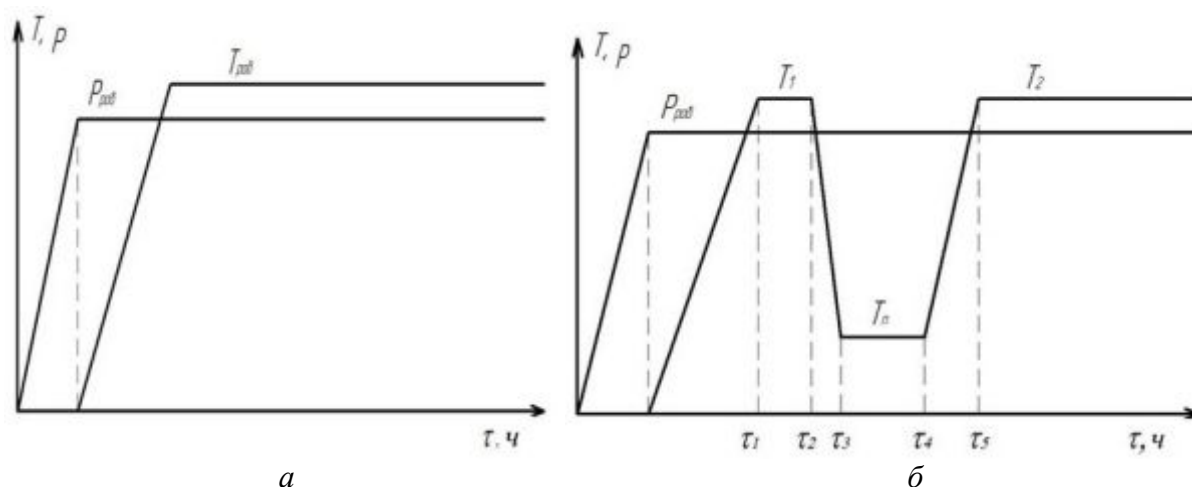


Рис. 1. Схемы выращивания монокристаллов алмаза в поле температурного градиента: а – стандартный метод температурного градиента; б – предложенная для инициации зародышеобразования: $P_{раб}$ – рабочее давление, соответствующее области термодинамической стабильности алмаза ($6 \pm 0,1$ ГПа); τ_1 – время необходимое для нагрева и плавления ростовой системы; τ_1 – τ_2 – время, необходимое для насыщения сплава углеродом; τ_2 – τ_3 – время, необходимое для охлаждения системы до заданного уровня переохлаждения; τ_3 – τ_4 – длительность выдержки при температуре переохлаждения; τ_4 – τ_5 – время выхода системы на заданный уровень температуры T_2 для дальнейшего роста полученных зародышей; T_1 – температура при которой идет насыщения сплава углеродом 1350–1600 °С; T_n – температура переохлаждения, необходимая для образования спонтанных кристаллов; T_2 – конечная температура роста спонтанных кристаллов (1350–1600 °С)

Результаты исследований по направленному росту алмазов в ростовых системах на основе растворителей Fe–Al, Fe–Co (см. таблицу) показывают возможность использования такого метода выращивания для получения структурно-совершенных монокристаллов алмаза. Хотя эксперименты проводились с использованием различных металлов-растворителей: Fe–Al, Fe–Co, Fe–Co–(Al–Zr), Fe–Co–Ti; в большинстве случаев использовали сплав Fe–Co; это обуславливалось возможностью выращивания монокристаллов с достаточно высокой скоростью роста и варьирования температуры кристаллизации в широких пределах – 1450–1600 °С [5].

Отсутствие зародышеобразования и роста (1 в таблице) обусловлено недостаточной температурой нагрева $T_2 = 1350$ °С повторного выращивания. В экспериментах 3 и 9–11 (см. таблицу) при – переохлаждении дольше 30 минут наблюдался рост на затравках, однако без зародышеобразования и роста кристаллов. Наименьшее количество образовавшихся кристаллов получили в экспериментах 4, 5 и 12, когда продолжительность выдержки при температуре переохлаждения T_n составила 20–25 мин.; было выращено соответственно 5, 12 и 9 кристаллов, линейных размеров 0,5–2 мм. В экспериментах 6 и 7 за один цикл было выращено соответственно 23 и 28 монокристаллов. Следует отметить, что в этом случае длительность выдержки при температуре переохлаждения T_n составила 10–15 мин; если длительность выдержки при температуре переохлаждения T_n сократить до 5 мин (2 и 8 в таблице), количество спонтанных кристаллов увеличится соответственно до 63 и 47.

**Результаты влияния длительности выдержки при различной температуре
переохлаждения на спонтанную кристаллизацию алмаза при давлении $6 \pm 0,1$ ГПа**

№ п/п	Металл-растворитель	Температура T_1 , °С	Длительность выдержки, мин	Переохлаждение			Повторное нагревание			Описание результата
				Мощность нагрева, Вт	Продолж. снижения мощности, мин	Длительность выдержки, мин	Температура T_2 , °С	Продолж. мин	Длительность выдержки, ч	
1	Fe–Al	1450	180	0	5	30	1350	5	17	Отсутствие роста
2	Fe–Al	1480	180	0	5	5	1480	5	24	63 кристалла размером 0,5–1,5 мм
3	Fe–Al	1600	180	1650	10	40	1520	5	12	Рост на затравках
4	Fe–Co	1520	180	0	5	25	1520	5	15	5 кристаллов размером 1,0–2,0 мм
5	Fe–Co	1600	180	0	5	20	1520	5	16	12 кристаллов размером 0,5–2,2 мм
6	Fe–Co	1560	180	0	5	10	1480	5	43	23 кристалла размером 1,0–2,5 мм
7	Fe–Co	1600	180	1500	5	15	1520	5	50	28 кристаллов размером 1,2–3,0 мм
8	Fe–Co–Ti	1500	150	0	5	5	1450	5	48	47 кристаллов размером 0,8–2,0 мм
9	Fe–Co–(Al–Zr)	1450	150	0	5	40	1450	5	16	Рост на затравках
10	Fe–Co–(Al–Zr)	1520	150	1700	5	60	1520	5	15	Рост на затравках
11	Fe–Co–(Al–Zr)	1600	100	0	5	50	1450	5	18	–/–
12	Fe–Co–(Al–Zr)	1520	180	0	5	20	1450	5	18	9 кристаллов размером 1,0–1,1 мм

Эксперименты 3, 7 и 10 для достижения переохлаждения выполнялись при снижении температуры до 600–700 °С. Как видно из данных таблицы, такой способ переохлаждения позволяет получать меньше монокристаллов в одном цикле выращивания по сравнению с охлаждением до 200–300 °С. Следует отметить, что в экспериментах 3 и 7 длительность выдержки переохлаждения составляла соответственно 60 и 40 мин, что, по-видимому, и стало причиной отсутствия спонтанной кристаллизации. Цикл выращивания 11 проводили с выдержкой при температуре переохлаждения в течении 15 мин, в результате чего удалось вырастить 28 спонтанных кристаллов размером 1,2–3,0 мм.

В том случае, когда давление и температура выращивания обеспечивали кристаллизацию и рост спонтанных кристаллов, они всегда образовывались на поверхности раздела металла-растворителя с изоляцией реакционного объема.



Рис. 2. Внешний вид боковой поверхности металла-растворителя после выращивания спонтанных кристаллов; длительность выдержки при температуре переохлаждения T_n – 10 мин (6 в таблице)

Общий вид металла-растворителя после выращивания с характерным распределением спонтанно сформированных кристаллов на его боковой поверхности представлен на рис. 2. Для этого образца (6 в таблице) длительность выдержки при температуре переохлаждения T_n составила 10 мин; начальная температура насыщения сплава углеродом $T_1 = 1560$ °С с выдержкой в течении 3 ч; после переохлаждения ростовой процесс возобновили при температуре 1480 °С с выдержкой в течении 43 ч; на боковой поверхности образца сформировались 20

спонтанных кристаллов. Затравочные кристаллы в эксперименте 6, инициировали рост алмазов со скоростью $\approx 2,3$ мг/ч. Следует отметить, что в некоторых случаях кристаллы образовывались на подложке с затравочными кристаллами.

На рис. 3 представлены 19 монокристаллов алмаза, выращенных в системе Fe–Co–C; с использованием метода переохлаждения (выдержка в течении 10 мин при температуре переохлаждения ~ 500 °С); размер кристаллов 1,0–3,0 мм; кристаллы преимущественно октаэдрического габитуса с малоразвитыми гранями куба и тетрагонтриоктаэдра; в некоторых кристаллах присутствуют металлические включения размером меньше 0,1 мм; цвет образцов жёлто-зелёный.

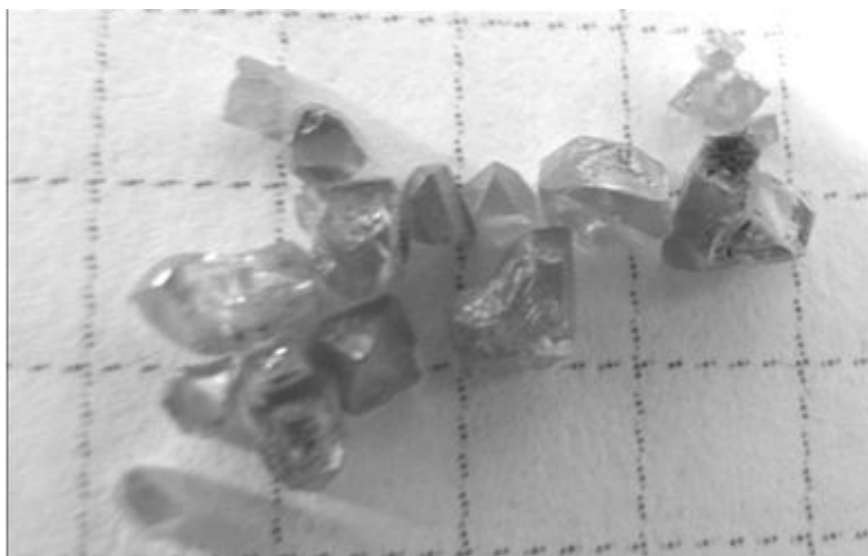


Рис. 3. Общий вид монокристаллов алмаза, выращенных в металле-растворителе Fe–Co методом переохлаждения

Таким образом, при использовании метода переохлаждения, можно получать структурно совершенные монокристаллы алмаза разных типов по содержанию азота, что позволяет использовать их для различного применения.

Выводы

1. Установлено, что при использовании переохлаждения на поверхности раздела растворителя с термоизоляцией стимулируется образование и рост структурно совершенных монокристаллов алмаза.

2. Количество и масса образовавшихся монокристаллов алмаза зависят от длительности выдержки при переохлаждении и длительности процесса роста на конечной стадии процесса выращивания.

3. Представленные результаты можно использовать для разработки методов получения структурно совершенных монокристаллов алмаза без инициирования начала роста от затравочных кристаллов.

Досліджено процес кристалізації алмазу, що відбувається в результаті зміни пересичення в розчин-растворних системах на основі Fe–Al і Fe–Co при тиску $6 \pm 0,1$ ГПа за рахунок зміни температури і дозволяє здійснювати спрямоване зародкоутворення і зростання. Досліджено вплив величини переохладження, що є необхідною умовою утворення спонтанних зародків, на кількість кристалів алмазу та їх розподіл у реакційному середовищі. Визначено залежність кількості вирощених кристалів від зміни p, T -умов кристалізації алмазу.

Ключові слова: алмаз, зародок, кристалізація, температура переохладження, метал-розчинник.

The process of diamond crystallization that occurs due to changes satiety in solution-melt systems on the basis Fe–Al and Fe–Co at the pressure $6 \pm 0,1$ GPa by changing the temperature and allowing to carry out directed seeds formation and growth was investigated. The effect of supercooling temperature, which is a necessary condition for the formation of spontaneous seeds, the number of diamond crystals and their distribution in the reaction volume was investigated. The dependence of crystals grown with variation of p, T -conditions on diamond crystallization was defined.

Key words: diamond, seed, crystallization, temperature of supercooling, the metal-solvent.

Литература

1. Novikov N. V, Ivakhnenko S. A., Terentiev S. A. Effect of diffusion and kinetic factors on diamond single-crystal growth when using the temperature gradient method // J. Hard Mater. – 1994. – N 5. – P. 133–139.
2. Робертсон Д., Паунд Г. И. Гетерогенное образование зародышей и рост пленок / Новое в исследовании поверхности твердого тела. – М.: Мир, 1977. – С. 64–129.
3. Strong H. M., Hanneman R. E. Crystallization of diamond and graphite // J. Chem. Phys. – 1967. – **46**, – N 9. – P. 3668–3676.
4. Strong H. M., Wentorf R. H. The growth of large diamond crystals // J. Naturwissenschaften. – 1972. – **59**. – N 1. – P. 1–7.
5. Лысаковский В. В. Закономерности кристаллизации алмаза на затравку в раствор расплавных системах Fe–Co–Ti(Zr)–C. – Дис. канд. техн. наук: 05.02.01. – К., 2008. – 132 с.

Поступила 20.06.12