

10. Irifune T., Kurio A., Sakamoto S., Inoue T., Sumiya H. and Funakoshi K. Formation of pure polycrystalline diamond by direct conversion of graphite at high pressure and high temperature // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. – 2004. – 143–144. – P. 593–600.
11. Sumiya H., Harano K. Distinctive mechanical properties of nano-polycrystalline diamond synthesized by direct conversion sintering under HPHT // *Diamond Relat. Mater.* – 2012. – 24. – P. 44–48.
12. Dubrovinskaia N., et al. Superhard nanocomposite of dense polymorphs of boron nitride: noncarbon material has reached diamond hardness // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – 90, 101912.
13. Sumiya H., Uesaka S., Satoh S. Mechanical properties of high purity polycrystalline cBN synthesized by direct conversion sintering method // *J. Mater. Sci.* – 2000. – 35. – P. 1181–1186.
14. Minomura S. (Ed.). High pressure and temperature experiment with sintered diamond anvil // *SolidState Physics under Pressure: Recent Advance with Anvil Devices*, KTK Scientific Publishers, Tokyo, 1985. – P. 19–24.
15. Ito E. Development of the Kawai-type Multi-anvil Apparatus (KMA) and Its Application to High Pressure Earth Science / 23rd Intern. Conf. on High Pressure Science and Technology (AIRAPT-23) IOP Publishing J. of Physics: Conference Series, 377 (2012). 012001 doi:10.1088/1742–6596/377/1/012001.
16. Zhai Shuangmeng, Ito Eiji. Recent advances of high-pressure generation in a multianvil apparatus using sintered diamond anvils // *Geoscience Frontiers*. – 2011. – 2, Is. 1. – P. 101–106.
17. Прихна А. И., Боримский А. И. Многопуансонные аппараты для создания сверхвысокого давления и высокой температуры // *Эксперимент и техника высоких газовых и твердофазовых давлений*. – М.: Наука, 1978. – С. 147–150.
18. Моделювання термомеханічного стану елементів апарата високого тиску для синтезу алмазів з розвинутою питомою поверхнею / М. В. Новіков, О. І. Боримський, О. О. Лещук, С. Б. Полотняк, О. П. Антонюк // *Сверхтв. матеріали*. – 2004. – № 4. – С. 3–15.
19. Полотняк С. Б. Методика чисельного моделювання процесів мартенситних фазових перетворень у малих обсягах матеріалів при деформуванні на алмазних ковадлах // *Сверхтв. матеріали*. – 2008. – № 2. – С. 13–28.
20. Idesman A. V., Levitas V. I. Finite element procedure for solving contact thermoplastic problems at large strain, normal and high pressures // *Comp. Meth. Appl. Mech. Eng.* – 1995. – 126. – P. 39–66.
21. Герасимович А. В., Вишнеvский Э. Б., Ляшенко А. Ф. Ячейка для измерения сверхвысоких давлений // *Синтетические алмазы*. – 1973. – № 3. – С. 4–5.
22. Герасимович А. В. Измерение электросопротивления реперных металлов в установках синтеза без отключения шин от трансформатора нагрева // *Синтетические алмазы*. – 1973. – № 4. – С. 17–19.

Поступила 12.06.15

УДК 62-987:539.89

П. А. Балабанов, канд. техн. наук

*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев
Фирма «SedKrist GmbH», Seddiner See, Германия*

РЕЗУЛЬТАТЫ ПРИМЕНЕНИЯ АППАРАТА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ «GIRDLE-40» ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА МЕТОДОМ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДИЕНТА

Приведены результаты применения аппарата высокого давления цилиндрического типа «Girdle» с диаметром цилиндрического отверстия в матрице 40 мм для выращивания монокристаллов алмаза методом температурного градиента в области их термодинамической стабильности. Показана перспективность применения аппарата такого типа с большим объемом

полости высокого давления для промышленного выращивания монокристаллов алмаза методом температурного градиента.

Ключевые слова: монокристалл алмаза, метод температурного градиента, аппарат высокого давления.

Метод температурного градиента [1] при высоком давлении и температуре в области термодинамической стабильности алмаза (НРНТ-метод) и метод химического осаждения из газовой фазы [2] при низком давлении (CVD-метод) являются основными для выращивания крупных монокристаллов алмаза, предназначенных для использования при суперпрецизионной обработке материалов, в электронике, оптике, лазерной технике, технике высокого давления, компьютерной и информационной технологиях, ювелирной промышленности, а также других областях науки и техники. Поскольку их получают в контролируемых условиях, они обладают преимуществами перед природными алмазами относительно возможности задания и корректировки их морфологии, примесного состава и свойств (теплопроводности, электропроводности и др.).

В настоящее время метод температурного градиента применяют для промышленного выращивания структурно совершенных монокристаллов алмаза массой до 60 карат [3]. Выращивают такие монокристаллы в аппаратах высокого давления (АВД), позволяющих длительное время (десятки и сотни часов) поддерживать в реакционном объеме необходимые условия выращивания (давление 5,5–6,5 ГПа и температуру 1350–1550 °С). Для промышленного выращивания монокристаллов алмаза методом температурного градиента используют АВД различных типов: наковальни с углублениями (модификация «Toroid» [4]), цилиндрического типа («Belt» различных модификаций [5]), двухступенчатый многопуансонный с гидростатическим приводом «БАРС» [6]. В последнее время для промышленного выращивания монокристаллов алмаза все чаще применяют шестипуансонный кубический АВД китайского производства («Chine-type cubic press» [7]) с приводом пуансонов от индивидуальных гидроцилиндров. Благодаря относительно простой, но очень удачной конструкции [8] такие АВД могут создавать усилие 36 МН на каждый пуансон, что позволяет создавать высокое давление в объеме, имеющем форму куба со стороной 70 мм.

При промышленном выращивании монокристаллов алмаза методом температурного градиента благодаря компактности и отсутствию тяжелого прессового оборудования наиболее широко применяют АВД «БАРС», ростовой объем ячейки высокого давления которого позволяет выращивать за цикл монокристаллы алмаза массой 2–4 карата [9].

Аналогичную по ростовому объему и способу создания температурного градиента ячейку высокого давления имеет АВД «Toroid-40» с диаметром центрального углубления в матрице 40 мм.



Рис 1. Монокристалл алмаза типа II b массой около 3 карат в ростовом объеме ячейки высокого давления АВД «Toroid-40»

Отметим, что для создания в этом АВД необходимых для выращивания параметров требуется прессовая установка усилием не менее 20 МН. Разработанная в Институте сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины опытно-промышленная технология, позволяющая выращивать монокристаллы алмаза с общим выходом за цикл до 5 карат [10] в ячейке высокого давления АВД «Toroid-40», стала основой для промышленного применения таких АВД фирмой «SedKrist GmbH» (Seddiner See, Германия). В настоящее время фирма освоила выпуск единичных структурно совершенных монокристаллов алмаза типа II a и II b массой около 3 карат (рис. 1), что, по видимому, является пределом для ростового объема ячейки высокого давления АВД «Toroid-40».

Главным достоинством АВД цилиндрического типа, также широко применяемых для выращивания монокристаллов алмаза методом температурного градиента, является большой рабочий объем, достигающий десятков кубических сантиметров [10]. Благодаря конструктивным особенностям такие АВД способны создавать давление в значительно

большем, чем в АД типа «Toroïd», рабочем объеме при сравнимом рабочем усилии нагружения обоих аппаратов.

Как видно из приведенных в литературе данных, при выращивании монокристаллов алмаза методом температурного градиента в АД цилиндрического типа основное внимание уделяется использованию различных модификаций АД «Belt». В этой связи результаты применения в этих целях фирмой «SedKrist GmbH» АД цилиндрического типа «Girdle» [11] представляют научно-практический интерес.

Эксперименты проводили в АД «Girdle» с диаметром цилиндрического отверстия в матрице 40 мм на прессовой установке с максимальным усилием 10 МН.

Из-за конструктивных особенностей АД «Girdle» имеет меньший сжимающий ход, чем аналогичный по объему АД «Belt», и поэтому не может обеспечить давление, необходимое для роста алмаза в области его термодинамической стабильности при использовании традиционно применяемой в мировой практике конструкции ростовой ячейки в АД «Belt». Кроме того, для создания температурного градиента в ростовом объеме в АД «Belt» и «Chine-type cubic press» обычно применяют метод смещения [12], который заключается в том, что градиент температуры задается путем смещения ростового объема по оси симметрии относительно первоначального симметричного положения в центре ячейки вниз по направлению к более холодному краю графитового трубчатого нагревателя. Таким образом, источник углерода и алмазная затравка располагаются в различных температурных областях. Однако такой метод предполагает размещение ростового объема лишь в нижней части ячейки высокого давления (рис. 2) и, следовательно, недостаточно эффективное использование в этой ячейке основного преимущества такого типа АД – большого рабочего объема.

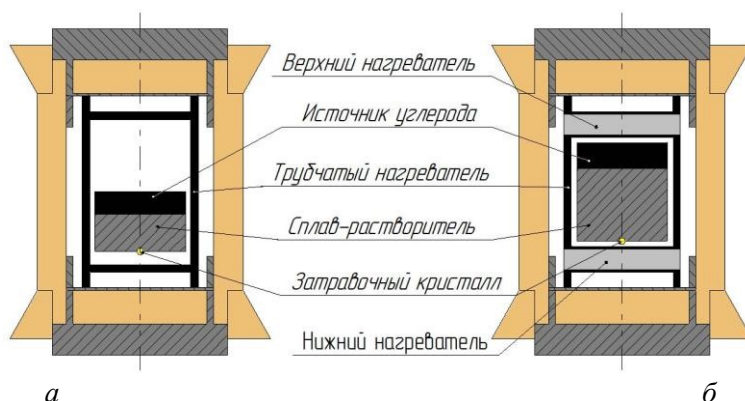


Рис. 2. Схемы ячеек высокого давления АД «Girdle», в которых для создания температурного градиента используют метод смещения (а) и дифференциально-резистивный метод (б)



Рис. 3. Ростовые объемы АД «Girdle 40» (слева) и «Toroid 40» (справа)

Ранее была сконструирована и прокалибрована по давлению и температуре ростовая ячейка АД «Girdle-40» [13], предназначенная для выращивания монокристаллов алмаза, в которой для создания температурного градиента использовали применяемый в АД «Toroïd» и «БАРС» дифференциально-резистивный метод [14], позволяющий использовать для размещения ростового объема большую часть ячейки высокого давления (см. рис. 2). Этот метод предполагает использование в качестве нагревателей двух резистивных элементов (верхнего и нижнего нагревателей на рис. 2), позволяющих обеспечить необходимый осевой градиент температуры в зависимости от электросопротивления

этих элементов. Обычно эти резистивные элементы изготовляют в виде дисков из дисперсно-

композиционных материалов, содержащих электропроводящую и электроизолирующую компоненты. Введение в конструкцию ростовой ячейки массивных композиционных нагревателей, которые помимо своей основной функции также играют роль дополнительной повышающей давление ступени, позволило также повысить давление в ячейке до требуемого уровня. В результате в АД «Girdle-40» был получен стабильный рост кристаллов алмаза на затравках.

В дальнейшем в результате оптимизации конструкции ячейки высокого давления АД «Girdle-40» разработали ее усовершенствованную версию с существенно большим (~ в 3 раза) по сравнению с АД «Toroid-40» ростовым объемом (рис. 3, таблица).

Характеристика АД «Toroid-40», «Girdle-40» и «Girdle-60»

Характеристика АД	«Toroid»	«Girdle»	
Диаметр полости высокого давления, мм	40 (сейчас)	40 (сейчас)	60 (перспектива)
Требуемое усилие прессы, МН	18	8	20
Диаметр ростового объема, мм	14	20	40
Количество кристаллов массой 1 карат в ростовом объеме	3	9	21
Количество кристаллов массой 2–3 карата в ростовом объеме	1	3	7
Количество кристаллов массой 5–7 карат в ростовом объеме	–	1	3

Благодаря этому при использовании АД «Girdle-40» с ячейкой высокого давления новой конструкции оказалось возможным увеличить приблизительно в 3 раза по сравнению с АД «Toroid-40» количество выращиваемых за один цикл монокристаллов алмаза аналогичной массы и качества при той же длительности цикла выращивания (рис. 4).



Рис. 4. Монокристаллы алмаза типа IIb, каждый массой около 3 карат в ростовом объеме ячейки высокого давления АД «Girdle 40»

Полученные результаты свидетельствуют о принципиальной применимости АД «Girdle» для промышленного выращивания монокристаллов алмаза методом температурного градиента, возможности повышения производительности этого производства при использовании АД «Girdle-40», а также перспективности применения в данном производстве АД «Girdle» с большим диаметром цилиндрического отверстия в матрице (см. таблицу).

Таким образом, АД цилиндрического типа «Girdle» с диаметром цилиндрического отверстия в матрице 40 мм при использовании ячейки высокого давления разработанной в работе новой конструкции позволяет создавать необходимые для выращивания монокристаллов алмаза методом температурного градиента параметры (давление, температуру и градиент температуры) в реакционном объеме, значительно превышающем (~ в 3 раза) реакционный объем АД «Toroid-40». Это позволило приблизительно в 3 раза повысить производительность промышленного выращивания монокристаллов алмаза.

Наведено результати застосування апарата високого тиску циліндричного типу «Girdle» з діаметром циліндричного отвору в матриці 40 мм для вирощування монокристалів алмазу методом температурного градієнта в області їх термодинамічної стабільності. Показана перспективність використання апарата такого типу з більшим об'ємом порожнини високого тиску для промислового вирощування монокристалів алмазу методом температурного градієнта.

Ключові слова: монокристал алмазу, метод температурного градієнта, апарат високого тиску.

The results of application of the cylindrical type high pressure apparatus «Girdle» with 40 mm diameter of the cylindrical hole in the matrix for diamond single crystals growing by the temperature gradient method in the field of their thermodynamic stability are considered. The prospects of use of this type apparatus with large volume of high pressure chamber for the industrial growth of diamond single crystals by the temperature gradient method are shown.

Key words: diamond single crystals, temperature gradient method, high pressure apparatus.

Литература

1. The growth of large diamond crystals / H. M. Strong, R. H. Wentorf // J. Naturwissenschaften. – 1972. – V. 59. – N 1. – P. 1–7.
2. Diamond Synthesis from Gas Phase in Micro-wave Plasma / M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, N. Setaka // J. Cryst. Growth. – 1983. – V. 62. – P. 642–644.
3. NDT breaking the 10 carat barrier: World record faceted and gem-quality synthetic diamonds investigated / B. Deljanin, M. Alessandri, A. Peretti, M. Åström, A. Katruscha // Contributions to Gemology – 2015. – No. 15. – P. 1-7.
4. Pat. 4290741 USA, 103 B 30 B 11/32. Device for building up high pressure / A. K. Kolchin, V. I. Vepintsev, L. I. Klachko. – Publ. 22.09.81.
5. Pat. 2941248 USA, 18 16.5. High temperature high pressure apparatus / H. T. Hall. – Publ. 21.06.60.
6. Выращивание крупных монокристаллов алмаза на беспрессовых аппаратах типа «разрезная сфера» / Ю. Н. Пальянов, И. Ю. Малиновский, Ю. М. Борздов и др. // Докл. АН СССР. – 1990. – 315. – № 5. – С. 1221–1224.
7. Лысаковский В. В. Проблемы выращивания монокристаллов алмаза на затравках с использованием шестипуансонных аппаратов высокого давления большого объема // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения : сб. науч. тр. – К. : ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2014. – Вып. 17. – С. 204–208.
8. Pat. 2968837 USA, 18 16. Super-high pressure apparatus / A. Zeitlin, H. Herman, J. Brayman. – Publ. 24.01.61.
9. Effect of nitrogen impurity on diamond crystal growth processes / Y. N. Pal'yanov, Y. M. Borzdov, A. F. Khokhryakov et al. // Crystal Growth and Design. – 2010. – 10. – P. 3169–3175.
10. Сверхтвердые материалы. Получение и применение : в 6 т. / под общ. ред. Н. В. Новикова ; отв. ред. А. А. Шульженко. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, ИПЦ «АЛКОН» НАН Украины, 2003. – Т. 1 : Синтез алмаза и подобных материалов. – 320 с.
11. Pat. 3137896 USA, 18 16.5. Apparatus for subjecting matter to ultra-high pressure / W. B. Deniels. – Publ. 23.06.64.
12. Пат. 4322396 США, МКИ С 01 В 31/06. Реакционная камера для выращивания алмаза на алмазной затравке и способ выращивания алмаза / Х. Стронг. – Оpubл. 20.05.82.
13. Применение аппарата высокого давления «Belt-40» для выращивания монокристаллов алмаза на затравках / Н. В. Новиков, П. А. Балабанов, В. В. Лысаковский, С. Н. Шевчук // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения : сб. науч. тр. – К. : ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2012. – Вып. 15. – С. 227–231
14. Пат. № 200512707 Україна МПК В01J 3/06 Н05В 3/12. Шихта для виготовлення нагрівача комірки високого тиску / В. В. Лисаковський, С. О. Івахненко, І. С. Білоусов, А. І. Марков. – Оpubл. 15.01.2007, Бюл. № 1.

Поступила 13.07.15