

УДК 666.233

**Т.В. Коваленко, С.А. Ивахненко**, д-р. техн. наук,  
**М.А. Серга, В.В. Лысаковский**

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

## **ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА АЛМАЗА В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ МАГНИЯ**

*The opportunity of application of a temperature gradient method for diamond synthesis in Mg-based systems is shown. The parameters which are required for diamond synthesis by a temperature gradient method are determined and ways of a high pressure cell improvement for suppression of spontaneous crystallization during synthesis are considered.*

В настоящее время синтез алмаза в промышленных условиях осуществляется при высоком статическом давлении 5,0–5,4 ГПа и температуре 1300–1400 °С в углеродсодержащих системах преимущественно с переходными металлами (Fe, Co, Ni, Rh, Pt, Ta, Mn, Cr) и сплавами на их основе (Ni–Mn, Fe–Ni, Fe–Co), являющимися растворителями углерода [1]. Новым направлением в этой области является использование нетрадиционных растворителей углерода: соединений щелочных и щелочноземельных металлов, оксидов ртути и свинца, меди, магния, цинка и их сплавов, способных при высоком давлении и высокой температуре растворять углерод и обеспечивать необходимое пересыщение. Результаты работ по изучению спонтанной кристаллизации алмазов в системах с нетрадиционными растворителями углерода [2] показали перспективность для получения монокристаллов высокого структурного совершенства; разработаны способы кристаллизации алмаза с использованием сплавов магния как основы растворителей [3].

Для синтеза алмазов в системах на основе магния характерны более высокое давление и температура по сравнению с переходными металлами, однако образование в этих условиях нитрида магния способствует малому захвату примесей азота в процессе роста, а также захвату кристаллами алмаза неконтролируемой примеси бора, что обуславливает полупроводниковые свойства кристаллов.

В настоящей работе монокристаллы алмаза в сплавах-растворителях углерода на основе магния выращивали методом температурного градиента в аппарате высокого давления типа «тороид» ТС-20 при давлении 7,7 ГПа и температуре ~1800 °С. Затравочная система состояла из одного – пяти монокристаллов алмаза размером ~ 0,3 мм, ориентированных к сплаву-растворителю гранью куба либо помещенных целиком в сплав-растворитель. Продолжительность циклов выращивания составляла 5–30 мин.

Все параметры синтеза подбирались экспериментально в целях обеспечения процесса наращивания алмазного слоя на затравку и предотвращения спонтанного зародышеобразования. В зависимости от исходных параметров оказалось возможным выделить следующие результаты.

1. Температура синтеза была достаточной для перехода графит – алмаз, однако вследствие распределения градиента температуры в ростовом объеме таким образом, что затравка находилась вне области термодинамической стабильности алмаза, наращивание алмазного слоя на затравку не происходило. Процесс характеризовался образованием большого количества спонтанных кристаллов. Градиент температуры изменялся путем смещения затравочной системы относительно оси ростовой ячейки. Спонтанные кристаллы, полученные в данной серии экспериментов, показаны на рис. 1.

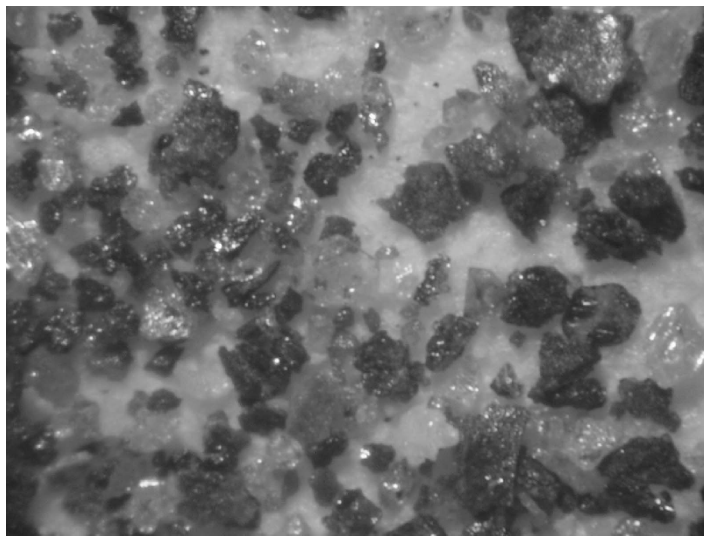


Рис. 1. Смесь двух фаз – алмаза и карбида магния MgC (HP) после химической обработки, полученная при 7,7 ГПа и  $T \sim 1800^\circ\text{C}$ . Светлая фаза – алмаз, темная – карбид магния

После химической обработки полученного образца спонтанные кристаллы алмаза оставались в окружении определенного количества вещества, которое не растворялось после обработки в смеси серной и хромовой кислот. Проведенные рентгеноструктурные исследования полученной смеси показали, что помимо отражений, принадлежащих алмазу, дифракционные картины данной серии содержат пики, которые являются продуктом взаимодействия исходных компонентов, а именно соединением системы Mg–C. Симметрия и значение периода решетки, а также соотношение интенсивностей отражений позволяют предположить, что синтезированный при высоком давлении карбид магния является фазой высокого давления MgC и имеет кристаллическую решетку типа ZnS-сфалерит [4].

2. Температурные параметры были достаточными для перехода графит – алмаз, однако вследствие снижения давления при взаимодействии растворителя с графитовым нагревателем происходило растворение затравки. Возможным способом предотвращения растворения затравочного кристалла может стать изоляция ростового объема от системы нагрева. В первоначальный момент наблюдалось небольшое наращивание на затравку, однако за счет снижения давления в результате фазовых превращений и перехода системы в область стабильности графита происходило небольшое травление граней кристалла; наращенный слой при этом сохранялся. В дальнейшем, после зарождения и кристаллизации спонтанных кристаллов рост затравки прекращался.

Алмазная затравка с образовавшимся на ней в процессе роста слоем показана на рис. 2. Рентгеноструктурные исследования образцов данной серии показали, что дифракционные отражения фазы индицируются в решетку алмаза (табл. 1). Проведенные исследования позволили проанализировать содержание примесей на поверхности кристалла. Распределение

элементов по кристаллу на поверхностях затравочного кристалла (спектр 1) и нарощенного слоя (спектр 2) дано в табл. 2. Электронно-микроскопическое изображение полученного алмазного слоя приведено на рис. 3.

Таким образом, проведенные исследования подтвердили возможность получения алмазов в системах на основе магния не только методом спонтанной кристаллизации, но и методом температурного градиента. Определены параметры, необходимые для синтеза алмазов методом температурного градиента, и показаны пути усовершенствования ячейки высокого давления для подавления спонтанной кристаллизации в процессе синтеза.

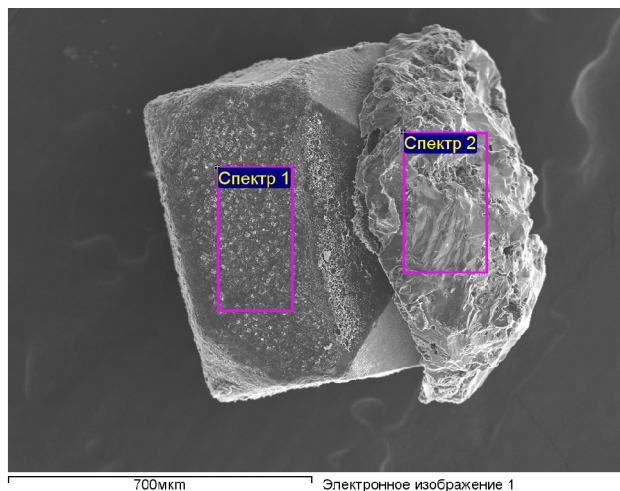


Рис. 2. Затравочный кристалл алмаза с полученным нарощенным слоем.

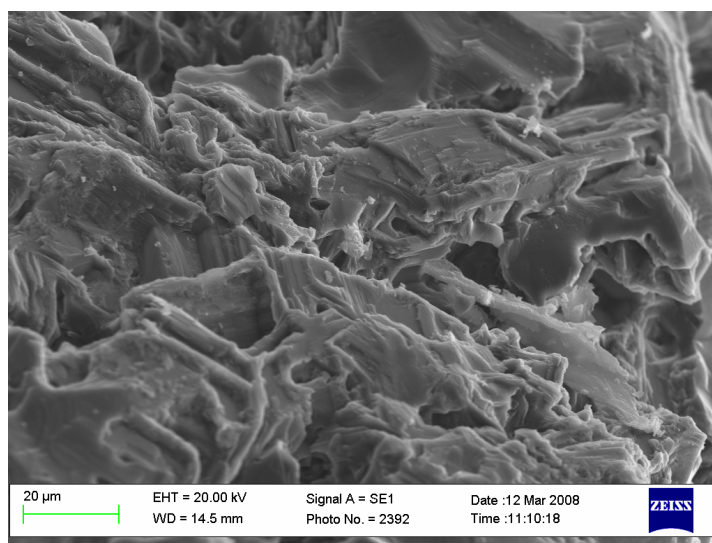


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение полученного алмазного слоя

Таблица 1. Расчет дифрактограммы образца роста слоя алмаза на затравке в растворе на основе карбида магния

$I$ эксп.	2Тета эксп.	$d$ эксп.	Фазовый состав		
			C diamond		
			$I$	$d$ расч.	$h k l$
100.0	43.986	2.0585	100.0	2.0599	1 1 1
.7	75.280	1.2618	39.6	1.2614	0 2 2
.3	91.483	1.0758	24.8	1.0757	1 1 3
.9	96.874	1.0297	1.0	1.0299	2 2 2

Таблица 2. Распределение элементов на поверхностях затравочного кристалла (спектр 1) и нарощенного слоя (спектр 2). Все результаты приведены в весовых %

Спектр	С	О	Са	Всего
Спектр 1	97,40	2,60		100,00
Спектр 2	94,42	5,48	0,10	100,00
Макс.	97,40	5,48	0,10	
Мин.	94,42	2,60	0,10	

#### Литература

1. Сверхтвердые материалы. Получение и применение: В 6 т. / Под ред. А. А. Шульженко. К.:Изд-во ИПЦ «Алкон» НАН Украины, 2003. – Т. 1. – 320 с.
2. Патент 3890430, США. Method of producing diamond materials / В. Н. Бакуль, А. А. Шульженко, А. Ф. Гетьман. – Опубл. 28.01.74.
3. Патент 2226550, ФРГ. Способ синтеза алмазов / В. Н. Бакуль, А. А. Шульженко, А. Ф. Гетьман. – Опубл. 22.09.77.
4. Дослідження спонтанної кристалізації алмаза в системах на основі магнію / Коваленко Т.В., Івахненко С.О., Білявина Н.М., Шульженко О.О. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология изготовления и применения. — 2007. — Вып. 10. — С. 280—284.

*Поступила 04.06.08*