

позволяет избежать их перегрева. Для схемы нагрева с использованием графитовых нагревателей (см. рис. 3) при применении электроизоляции реакционного объема (см. рис. 3, а), наблюдается перегрев на нагревателе на ~ 350 °С по сравнению с конструкцией без использования изоляции (см. рис. 3, б). По-видимому, для равномерного распределения температуры в ростовом объеме необходимо применять комбинированные нагревательные элементы, выполненные из графита и смеси на основе стабилизированного диоксида циркония с графитом, размещенные в резистивной цепи нагрева последовательно.

Проведенные исследования позволяют выбирать материалы, пригодные для изготовления деталей ячейки, а также оптимизировать конструкцию ячейки АД для выращивания монокристаллов алмаза в ростовых системах на основе магния в области термодинамической стабильности.

Розраховано розподіл температурних полів у ростовій комірці з метою визначення температури на деталях конструкції та можливості досягнення температури для створення умов, що забезпечують зародкоутворення алмазу в системах на основі магнію.

Ключові слова: монокристали алмаза, комірка високого тиску, системи на основі магнію, розподіл температур.

The calculations of the distribution of temperature fields in the growth cell in order to determine the temperature on the details of the assembly and possibility of achieving temperatures to create conditions for the nucleation of diamond in magnesium-based systems are realized.

Key words: diamond single crystals, high pressure cell, magnesium-based systems, temperature distribution.

Литература

1. Лещук А.А., Новиков Н.В., Левитас В.И. Компьютерное моделирование физико-механических процессов в реакционной ячейке аппаратов высокого давления при синтезе алмазов // Пробл. прочности. – 2001. – № 3. – С. 108–128.
2. Лещук А.А. Компьютерное моделирование областей кристаллизации алмаза в аппаратах высокого давления // Прикладная механика. – 2001. – 37, № 7. – С. 121–127.

Поступила 25.06.11

УДК 539.89:669.018.45

С. Н. Шевчук, канд. техн. наук, **О. А. Заневский**, канд. хим. наук, **А. Н. Катруша**, канд. техн. наук,
С. А. Ивахненко, д-р техн. наук

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

ДВУХСТАДИЙНОЕ ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ

Установлено, что при выращивании монокристаллов алмаза на затравке использование термоциклирования, заключающееся в снижении ростовой температуры до уровня, обеспечивающего затвердевание металлического растворителя углерода на основе Fe-Co-Ti-Al, с выдержкой при этом в течение 0,5 – 3,0 часов и последующего повышения температуры до значений, соответствующих первоначальному уровню, приводит к возрастанию массовой скорости роста кристаллов в 1,5 – 2,0 раза.

Ключевые слова: алмаз, выращивание, температурный градиент, затравка, скорость роста, термоциклирование.

Уникальные физические свойства алмаза обеспечивают его применение в различных областях научных исследований и высокотехнологичных производствах. Потребность в монокристаллах алмаза, выращенных в области термодинамической стабильности при высоких давлениях и

обладающих требуемыми характеристиками, делают необходимым разработку новых способов и технологических приемов выращивания. Основными приоритетными задачами в этом направлении являются возможность получения образцов монокристаллов алмаза максимальной массы для используемого ростового объема, оптимизация морфологии полученных кристаллов в зависимости от требований к их последующей обработке, обеспечение постоянства и повторяемости дефектно-примесного состава кристаллов и других характеристик монокристаллов алмаза.

С помощью существующих в настоящее время технологий и применением различных типов аппаратов высокого давления (АВД), возможно выращивать структурно совершенные монокристаллы алмаза с высоким содержанием примесного азота со скоростями, обеспечивающими получение кристаллов массой до ~2 карат за 100 часов продолжительности процесса роста. Однако, для выращивания высококачественных монокристаллов алмаза можно задавать только сравнительно невысокие скорости роста (~0,5 – 2,0 мг/час), в зависимости от особенностей конструкции ростовой ячейки, и потому в настоящее время актуальной задачей является увеличение значений массовых скоростей роста кристаллов при сохранении их структурного совершенства и качества.

Для монокристаллов алмаза, выращиваемых с помощью метода температурного градиента, скорость роста кристаллов в большей степени определяется величиной растворимости углерода для конкретно выбранной раствор-расплавной системы при требуемых значениях давления и температуры. Величины градиентов температуры и их распределение в ростовом объеме, которые определяют массоперенос от источника углерода к растущему кристаллу, определялись конструктивными особенностями резистивной схемы нагрева ростовой ячейки и являлись неизменными на протяжении всего цикла выращивания. Однако, в процессе роста кристалла, вследствие увеличения его размеров, тепловые и концентрационные характеристики ростового пространства претерпевают существенные изменения, которые меняют условия роста кристалла и, соответственно, определяют его конечные морфологию и дефектно-примесный состав. Выращивание кристаллов алмаза в данном случае подчиняется общим закономерностям кристаллизации алмаза в раствор-расплавных системах в области его термодинамической стабильности.

В использованных в работе аппаратах высокого давления типа «тороид» ТС40 величина ростового пространства составляет ~1 см³; для таких небольших ростовых объемов, в которых диффузионный путь углерода до затравочного кристалла составляет около 4 мм величина необходимого температурного перепада находится в пределах 10 – 25 °С. Оптимальные средние массовые скорости роста высококачественных монокристаллов алмаза типа IIa массой ~1 карата с низким содержанием примесного азота для раствор-расплавных систем на основе Fe-Co-Ti-Al при этом составляют 0,8÷1,2 мг/час. Конструкционные особенности ростовой ячейки, рис.1, использованной для выращивания алмаза, не позволяют путем увеличения температуры осуществлять изменение скорости роста кристаллов на протяжении ростового цикла из-за того, что область термодинамической стабильности алмаза для растворителей этого типа является сравнительно узкой, из-за чего повышение температуры выращивания может привести к созданию условий, при которых растворимость алмаза в зоне источника и в зоне затравки может достичь значений, соответствующих чрезвычайно низким градиентам температуры, что в свою очередь, приведет к существенному снижению скоростей роста кристаллов. В таких условиях становится более выгодным перекристаллизация алмаза в объеме источника углерода, что и происходит реально на практике, рис. 2.

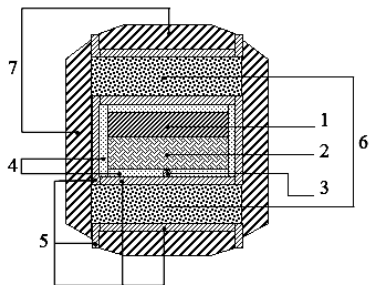


Рис.1. Ячейка для выращивания монокристаллов алмаза методом температурного градиента: 1– источник углерода; 2 – металл-растворитель; 3 – затравочный кристалл; 4 – элементы изоляции ростового объема; 5 – токопроводящие элементы; 6 – нагревательные элементы; 7 – элементы теплоизоляции ростовой системы

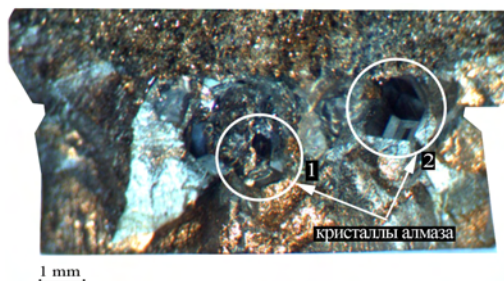


Рис. 2. Перекристаллизация алмаза в зоне источника при снижении величин градиента температуры и уменьшении переноса углерода от источника к растущему кристаллу, 1-монокристалл сложной огранки; 2-монокристалл кубооктаэдрического габитуса

Использование аппаратуры ТС40 для выращивания монокристаллов алмаза типа Па дает возможность выращивать от 1 до 5 монокристаллов общей суммарной массой до 3 – 4 карат; наибольший интерес представляет использование этой аппаратуры для получения образцов массой до 0,3 – 0,5 карат при продолжительности цикла 60 – 80 часов.

Исходя из имеющихся данных о кинетических особенностях роста кристаллов таких размеров в системах на основе Fe–Co–Ti–Al, было сделано предположение о возможности увеличения скорости роста структурно совершенных монокристаллов алмаза путем прерывания процесса роста за счет снижения температуры ниже уровня, определяющего плавление растворителя с последующим возобновлением его через определенное время [1]. Для осуществления этого процесса при выращивании алмаза после выдержки 48 – 50 часов производили снижение температуры путем уменьшения мощности нагрева до уровня, при котором растворитель затвердевает и рост прекращается; величина давления при этом поддерживается на начальном уровне. Таким образом производится фиксация «замороженного» состояния ростовой системы, после чего через некоторое время следует возобновление температурных условий роста и начинается вторая стадия выращивания. Кинетические условия массопереноса и кристаллизации алмаза на затравке во второй стадии выращивания существенно отличаются от первоначальных, которые соответствовали первой фазе. Как показали наши эксперименты, продолжение роста или, точнее, наращивание присутствующих уже в ростовом объеме кристаллов происходит со скоростями, которые в 1,5 – 2 раза выше, чем в первой стадии. Можно предположить, что это происходит вследствие увеличенной площади затравочных граней кристаллов, полученных в течение первой стадии выращивания, на которые во второй стадии производится перенос углерода от источника. Таким образом, выращивание монокристаллов алмаза в нашем случае происходит двухстадийным методом, при котором первые и вторые стадии процесса представляют собой отдельные ростовые циклы, в каждом из которых массовые скорости роста кристаллов различны из-за значительного увеличения площади граней, на которые происходит перенос углерода, а также из-за увеличения значения температурного градиента, определяющего этот перенос, т.к. длина пути от источника к растущим граням уменьшается.

В нашей работе для выращивания монокристаллов алмаза использовался метод температурного градиента Стронга-Венторфа [2]. В качестве затравочных использовались кристаллы размером 0,3 – 0,4 мм, полученные путем спонтанного зародышеобразования. Для выращивания в каждом эксперименте использовалась одна затравка. Для обеспечения необходимых ростовых условий по давлению и температуре применялась автоматизированная система управлением мощностью нагрева, которая позволяла поддерживать величины давления в гидросистеме прессы и мощности нагрева с точностью ± 5 атм и $\pm 5 \div 10$ Вт, соответственно.

Для увеличения скорости роста монокристаллов алмаза с помощью метода температурного градиента, которые не содержат существенных ростовых дефектов, был применен способ двухстадийного выращивания алмаза. Характеристики 1 и 2 стадий роста приведены в таблице.

Характеристики стадий выращивания монокристаллов алмаза

| № п/п | 1 стадии время роста, час. | Время выдержки, час. | 2 стадии время роста, час. | Параметры процесса: давление, ГПа/ температура, °С | Скорость роста, мг/час | Масса выращенного кристалла, карат |
|-------|-------------------------------|----------------------|-------------------------------|---|------------------------|------------------------------------|
| 1 | 161 | - | - | 5,7/1550°С | 0,99 | 0,79 |
| 2 | 48 | 0,5 | 113 | 5,7/1550°С ÷ 1595°С | 1,01 | 0,81 |
| 3 | 48 | 1 | 118 | 5,7/1550°С ÷ 1595°С | 1,3 | 1,07 |
| 4 | 72 | 2 | 92 | 5,7/1550 ÷ 1600°С | 1,29 | 1,46 |
| 5 | 72 | 3 | 81 | 5,7/1550 ÷ 1600 °С | 1,96 | 1,59 |

На первой стадии роста было произведено выращивание кристаллов алмаза на затравке при постоянном градиенте температуры в течение 48 – 72 часов со скоростями около 1 мг/час. В таких условиях возможно получить совершенные монокристаллы алмаза массой до 0,5 карат, рис 3.

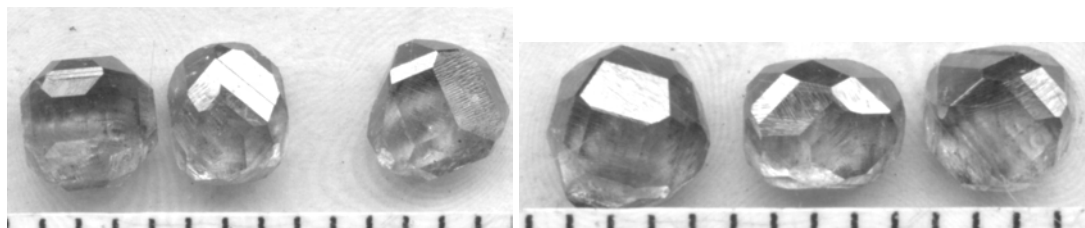


Рис. 3. Монокристаллы алмаза массой от 0,3 до 0,5 карат, каждый из которых был получен в течение 48-72 часов роста в первой стадии цикла выращивания.

После этого температура выращивания алмаза понижалась до значений, соответствующих выходу системы из области стабильности алмаза. После выдержки 0,5 – 3,0 часа при температуре ~1000 оС и давлении 5,7 ГПа ростовую систему возвращали к исходным параметрам роста, соответствующим 1 стадии, путем пропускания электрического тока через резистивную систему нагрева ячейки высокого давления. Однако, с целью растворения возможно образовавшихся центров кристаллизации при снижении температуры в конце 1 стадии выращивания, температура в начале 2 цикла превышала температуру роста в 1 стадии на 45 – 50 °С, рис. 4, после чего такая ростовая температура поддерживалась еще на протяжении 80 –100 часов. Таким образом, производилось наращивание полученных на первом этапе роста кристаллов. Как показали результаты, проведения такого двухстадийного выращивания позволило увеличить средние массовые скорости роста почти в 2 раза до величин равных приблизительно 2 мг/час, за счет проведения наращивания на кристаллах большого объема, таблице.

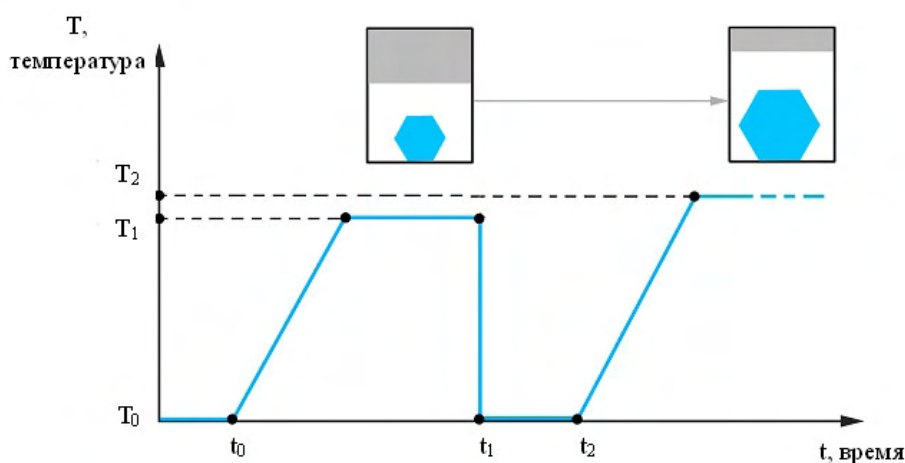


Рис. 4. Схема проведения двухстадийного выращивания монокристаллов алмаза..

Анализ полученных данных позволяет заключить следующее. Масса кристаллов, полученных с использованием двухстадийного выращивания с общей продолжительностью цикла 153 – 167 часов, табл. 1, пп. 2 – 5, в зависимости от времени выдержки при низких температурах (0,5 – 2,0 часа), позволяет получить образцы с массой 0,81 – 1, 59 карат, в то время как обычный цикл без термоциклирования позволяет получать обычно кристаллы меньшей массы, п. 1, табл. 1.

Таким образом, использование двухстадийного выращивания позволило увеличить средние массовые скорости роста почти в 2 раза до величин равных приблизительно 2 мг/час за счет проведения наращивания на кристаллах большого объема.

Встановлено, що при вирощуванні монокристалів алмазу на затравці використання термоциклування, яке полягає в зниженні ростової температури до рівня, що забезпечує затвердіння металічного розчинника вуглецю на основі Fe-Co-Ti-Al, з витримкою при цьому на протязі 0,5 – 3,0 ча-

сів та послідуєчого підвищення температури до значень, які відповідають початковому рівню, приводить до зростання масової швидкості росту кристалів в 1,5 – 2,0 разів.

Ключові слова: алмаз, вирощування, температурний градієнт, затравка, швидкість росту, термоцикування.

It is established that at growing diamond monocrystals on a seed use thermocycling, consisting in decrease growth temperatures to the level providing hardening of metal solvent of carbon on the basis of Fe-Co-Ti-Al, with endurance thus during 0,5 – 3,0 hours and the subsequent temperature rise to the values corresponding to initial level, leads to increase of mass crystals growth rate in 1,5 – 2,0 times.

Key words: diamond, growing, temperature gradient, seed crystal, rate of growth, thermocycling.

Литература

1. Шевчук С.Н. Закономерности роста монокристаллов алмаза в области термодинамической стабильности при изменении температурного режима кристаллизации: Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Киев, ИСМ НАН Украины. – 2006. – 171 с.
2. Strong H.M., Wentorf R.H. The growth of large diamond crystals // J. Naturwissenschaften. – 1972. – 59, N 1. – P. 1–7.

Поступила 28.06.11

УДК 539.26:548.4:666.233

А. Н. Катруша, канд. техн. наук, **С. А. Ивахненко**, д-р техн. наук, **О. А. Заневский**, канд. хим. наук, **Т. В. Коваленко**; **В. В. Лысаковский**, канд. техн. наук

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

ЯЧЕЙКА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ДО 3000 °С В ОБЛАСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ АЛМАЗА

Представлена экспериментальная методика формирования резистивно-реакционных частей ячейки высокого давления для термобарической обработки при давлении до 10 ГПа и температуре до 3000 °С в аппарате высокого давления типа «тороид», в результате чего осуществлена градуировка ячейки по температуре.

Ключевые слова: высокие температуры, высокие давления, термобарическая обработка, резистометрия, датчик давления, алмаз.

В настоящее время диапазон высокого давления – 2–8 ГПа – освоен при проведении исследовательских и прикладных работ. В квазигидростатических условиях давление можно определять при использовании нагрузочных характеристик аппаратов высокого давления (АВД), построенных с помощью резистометрии по реперным точкам фиксированных фазовых превращений в Вi (2,55±0,006 ГПа; 7,677±0,3 ГПа), Та (3,67±0,03 ГПа), Ва (5,5±0,2 ГПа) [1], а также в полупроводниках РbSe при 42,3±0,12 ГПа и РbTe при 5,5±0,26 ГПа [2]. Градуировку температуры можно осуществлять с использованием термодатчиков типа хромель–алюмель до 1200 °С, типа платина–платинородий (10 % Rh) и платинородий (30 % Rh)–платинородий (6 % Rh) до температуры 1600–1800 °С с учетом или без учета влияния давления на термо э. д. с. термодатчик [3].

АВД типа «тороид» с малым объемом полости высокого давления при диаметре сферического углубления 8–10 мм позволяют достигать давления 10 ГПа и выше и температуры до 3000 °С, но при этом существуют интервалы неопределенности давления более 7,7 ГПа и температуры более 2000 °С. Неопределенность давления в рабочей ячейке при работе в диапазоне 8–10 ГПа можно устранить с помощью реперной точки структурного превращения Sn I–III (9,4 ГПа) при комнатной температуре [1]. Однако регистрация фазового перехода SnI → SnIII по изменению электросопротивления (менее 5 %) довольно затруднительна из-за его низкой кинетики. Относительно измерения температуры в интервале 2000–3000 °С, как показывает опыт работы с термодатчиками из тугоплавких металлов W, Re,