

Получение, структура, свойства

УДК 548.736

А. В. Бурченя*, **В. В. Лисаковський**, **С. О. Гордєєв**,
С. О. Івахненко, **О. М. Куцай**, **О. М. Супрун**

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України

*burchenia@bigmir.net

Розрахунок розподілу температури при НРНТ-виращуванні монокристалів алмазу в комірках з двома ростовими шарами

Методом скінченних елементів виконано розрахунки розподілу температур в ростових комірках АВТ типу “тороїд” ТС40. Проведено експериментальні дослідження процесу виращування монокристалів алмазу типу Іа в комірках високого тиску з двома ростовими шарами. Показано, що при використанні матеріалів комірки з відповідними властивостями та визначеній конфігурації системи резистивного нагріву градієнти температур складають 5,4–5,6 °С/мм, швидкість росту – 2,46 мг/год. Загальна маса одержаних структурно досконалих монокристалів алмазу типу Іа у верхньому та нижньому ростових шарах складає 1,18 та 1,13 карат відповідно, вміст азоту – 1–3 ppm для усіх виращених кристалів.

Ключові слова: алмаз, метод температурного градієнту, метод скінченних елементів, апарат високого тиску, розподіл температур, ІК-спектроскопія.

Вперше виращування великих структурно досконалих монокристалів алмазу при високих тисках та температурах запропонували Г. Стронг і Р. Венторф [1]. Метод температурного градієнта, розроблений ними [2], дозволяє створювати умови для стабільного росту монокристалів алмазу на спеціально введеній в ростову систему затравці. Рушійною силою кристалізації алмазу на затравці при використанні цього методу є перепад концентрацій розчиненого в металі вуглецю, що зумовлений різницею температур. Для реалізації схеми виращування джерело вуглецю (алмаз чи графіт) розміщують в найбільш гарячій зоні, а алмазну затравку – в області з температурою, що на декілька десятків градусів нижча. Джерело вуглецю поступово розчиняється в металі-розчиннику і приводить до виникнення градієнту

© А. В. БУРЧЕНЯ, В. В. ЛИСАКОВСЬКИЙ, С. О. ГОРДЄЄВ, С. О. ІВАХНЕНКО, О. М. КУЦАЙ, О. М. СУПРУН,

2017

концентрацій вуглецю в сплаві, який, в свою чергу, викликає дифузію вуглецю від джерела до затравочних кристалів.

Реалізація такого методу вирощування потребує використання апаратури, що дозволяє створювати тиски 6–7 ГПа. Для одержання великих структурно досконалих монокристалів алмазу найчастіше використовують апарати високого тиску (АВТ) БЕЛТ [3], БАРС [4], типу “тороїд” [5] та шестипуансонні апарати китайського виробництва [6, 7]. Принцип роботи таких АВТ полягає у створенні високих тисків в реакційному об’ємі за рахунок використання ефекту стискуваної прокладки, а високі температури створюються при пропусканні через нагрівальну систему електричного струму.

Доцільним є розробка нових методів вирощування, за допомогою яких можна отримувати більшу кількість монокристалів алмазу без зменшення їх розміру та погіршення якісних характеристик. Одним із шляхів вирішення цієї проблеми є використання більшої кількості ростових шарів.

Розробка принципів вирощування монокристалів алмазу у багат шарових (двох чи більше) ростових комірках є перспективною та актуальною проблемою на даний час, особливо для розвитку промислових методів одержання структурно досконалих монокристалів алмазу.

Для проведення експериментів використовували апарат високого тиску типу “тороїд” ТС40 [8, 9], який є досить розповсюдженим і простим в експлуатації та дозволяє варіювати тиск і температуру вирощування в широких межах. У апараті даного типу реалізована схема одноосного навантаження. АВТ дозволяв створювати тиск до 7 ГПа і більше в реакційному об’ємі 2–3 см³.

Процес вирощування монокристалів алмазу типу Па здійснювали шляхом розчин-розплавної кристалізації у системі Fe–4 % (за масою) Al–C.

Для визначення розподілу температури у ростовій комірці було застосовано розрахунки з використанням методу скінченних елементів [10–12]. Такі розрахунки дозволяють отримувати значення температур у ростовому об’ємі з урахуванням різних умов, у першу чергу конфігурації реального деформованого тіла та властивостей використаних матеріалів. Виконані розрахунки контролювали прямим експериментальним вимірюванням температури вирощування за допомогою термопар платина-родій PR30/6.

Для проведення розрахунків температурних полів у ростовому об’ємі враховували такі властивості матеріалів, як теплопровідність, електроопір, а також умови охолодження АВТ конвекцією повітря, що його оточує. Встановлено, що основні лімітуючі умови проведення процесу вирощування мають бути наступними: температура в ростовому об’ємі повинна бути в межах 1350–1500 °C; температура нагрівальних елементів не повинна перевищувати 1700 °C; в ростових шарах потрібно створювати температурні градієнти, що мають значення 2–6 °C/мм.

При використанні моделей комірок, схема яких представлена на рис. 1, затравочні системи розміщували на дисках, виготовлених з мілкодисперсних сумішей CsCl. Затравочну систему, що складалася з трьох кристалів алмазу розміром 0,5×0,5×0,5 мм, орієнтованих до металу розчинника гранями кубу, розташовували у зоні низької температури (див. рис. 1). Джерело вуглецю, виготовлене з графіту, розміщували у зоні, де температура була вище ніж в зоні розміщення затравочних кристалів на 20–30 °C; між затравочним диском та джерелом вуглецю розташовувався метал-розчинник, виготовлений зі сплаву Fe–Al. Нагрівання здійснювали за допомогою двох дисперсно-композиційних нагрівачів (ДКН), виготовлених на основі суміші порошку ZrO₂ з графітом. Термоізоляцію ростових шарів здійснювали за допомогою CsCl.

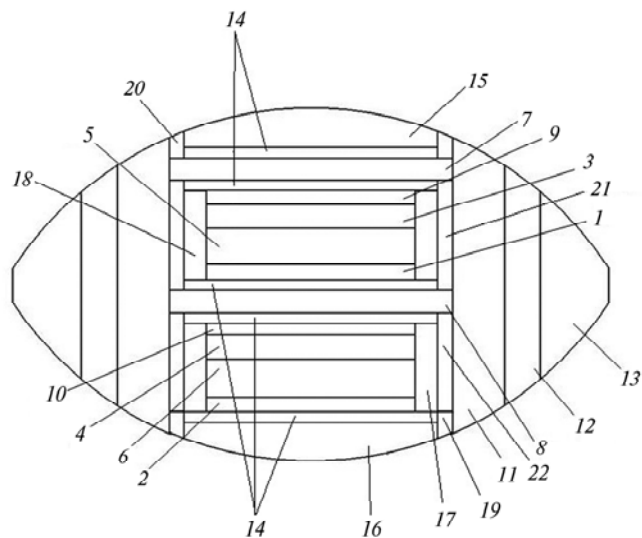


Рис. 1. Схема двошарової ростової комірки для апарату високого тиску типу "тороїд" ТС40 у стиснутому стані: 1, 2 – диск для розміщення затравочної системи з трьома затравочними кристалами верхнього та нижнього шарів; 3, 4 – джерело вуглецю верхнього та нижнього шарів; 5, 6 – метал-розчинник верхнього та нижнього шарів; 7, 8 – нагрівальні елементи; 9, 10 – термоізолюючі диски; 11 – термоізолююча втулка на основі CsCl; 12 – пірофілітвта втулка; 13 – доломітова втулка; 14 – токопідвідні диски, виготовлені з графіту; 15, 16 – торцевий термоізолюючий елемент на основі CsCl; 17, 18 – термоізолююча втулка ростового об'єму на основі CsCl; 19, 20 – зовнішній токопідвідний елемент, виготовлений з графіту; 21, 22 – боковий графітовий нагрівач.

Для створення температурних умов, необхідних для вирощування кристалів, було використано два способи розташування нагрівачів з ДКН. Згідно першого способу, ці нагрівачі розміщували над верхнім та під нижнім ростовими шарами (рис. 2, а); для другого способу вони знаходились над верхнім та над нижнім шарами (проміж ростовими об'ємами, рис. 2, б).

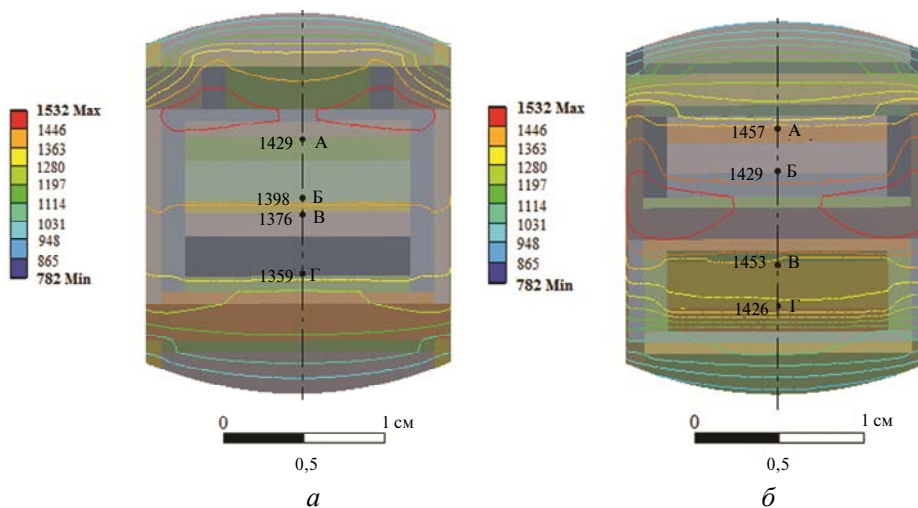


Рис. 2. Розподіл температури в ростових шарах комірки високого тиску з розміщенням нагрівальних елементів над верхнім та під нижнім (а) і над верхнім та над нижнім (б) ростовими шарами.

В результаті проведення розрахунків була оптимізована конфігурація двох моделей робочих експериментальних ростових комірок, які дозволяють забезпечити необхідні умови вирощування монокристалів алмазу типу Па (див. рис. 2).

При проведенні розрахунку температурних полів контролювали температуру над джерелом вуглецю (див. рис. 2, характеристичні точки А, В) та над затравочним диском (див. рис. 2, характеристичні точки Б, Г). Відображена поряд шкала зміни кольорів ізоліній має крок у 83 °С. При розміщенні нагрівальних елементів у верхній та нижній частинах ростової комірки (див. рис. 2, а) створюються необхідні значення температур (1359–1429 °С) і температурних перепадів: для верхнього ростового шару ΔT складає 31 °С, для нижнього – 17 °С, а значення градієнтів – 6 і 3,4 °С/мм відповідно. Проте разом з цим утворюється різниця температур вирощування у ростових шарах між характеристичними точками А (1429 °С) та В (1376 °С), яка складає 53 °С. Як показали дослідження, значення цієї різниці температур суттєво впливає на якість отримуваних кристалів – перевищення цього значення (більш ніж 50–65 °С) призводить до зниження якісних характеристик монокристалів алмазу, що вирощуються.

При розміщенні нагрівальних елементів згідно другого способу – у верхній частині комірки високого тиску та між двома ростовими шарами (рис. 2, б) – різниця температур між характеристичними точками А (1457 °С) та В (1453 °С) складає 4 °С; перепади температур у верхньому та нижньому ростових об'ємах досягають 28 та 27 °С, а градієнти температур мають значення 5,6 та 5,4 °С/мм відповідно.

Експерименти по вирощуванню монокристалів алмазу було виконано при тиску $6 \pm 0,2$ ГПа; тривалість циклу вирощування складала 96 год при проведенні всіх експериментів.

На рис. 3, а зображено результати експерименту з вирощування монокристалів алмазу при розміщенні нагрівальних елементів над верхнім та під нижнім ростовими шарами (див. рис. 2, а), в яких отримано по три кристали у верхньому та нижньому шарах. На рис. 3, б зображено результати експерименту при використанні схеми ростової комірки, представленої на рис. 2, б, видно, що у верхньому шарі отримано три кристали, а у нижньому – два. Ріст одного з кристалів нижнього шару не був ініційований.

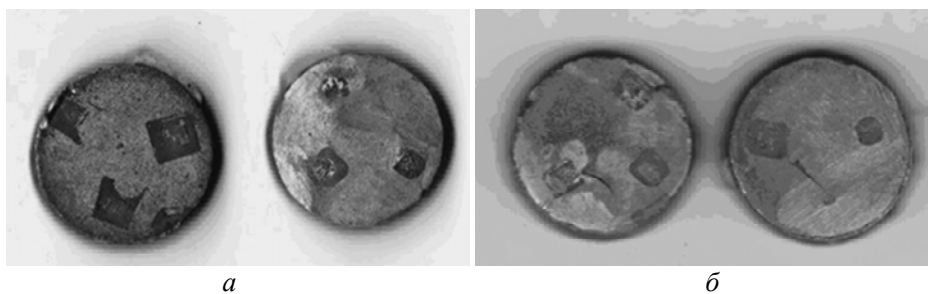


Рис. 3. Зображення ростових шарів після вилучення з комірки високого тиску: з розміщенням нагрівальних елементів над верхнім та під нижнім (а) (див. рис. 2, а) і над верхнім та над нижнім (б) (див. рис. 2, б) ростовими шарами.

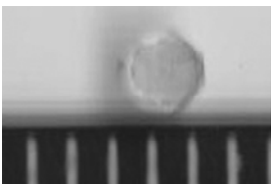
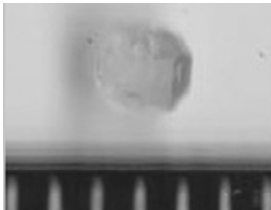

При використанні схеми комірки високого тиску, зображеної на рис. 2, а, отримані зразки мали кубооктаедричний габітус з домінуючим (до 70 %) розвитком граней куба. Загальна маса отриманих монокристалів для нижньо-

го та верхнього шарів становила 1,56 та 1,29 карат відповідно. При використанні моделі ростової комірки згідно рис. 2, *a* спостерігається утворення спонтанних кристалів, які при зменшенні температури вирощування не утворюються, але, водночас, знижується якість отримуваних монокристалів алмазу за рахунок захоплення включень металу-розчиннику розміром до 0,1–0,2 мм, а в окремих випадках ріст кристалів у нижньому ростовому шарі взагалі не спостерігається.

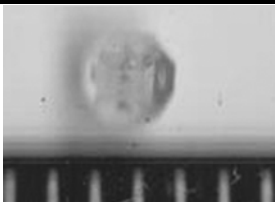

При використанні моделі ростової комірки, зображеної на рис. 2, *б*, спонтанна кристалізація відсутня, оскільки різниця температур ΔT між характеристичними точками А (1457 °С) та В (1453 °С) значно менша, ніж різниця між відповідними точками А (1429 °С) та В (1376 °С) моделі ростової комірки, за схемою, що приведена на рис. 2, *a*. Отримані монокристали алмазу також мали кубооктаедричний габітус з переважуючим розвитком граней {100} та не містили включень в об'ємі кристалів. Характеристики отриманих кристалів представлено в табл. 1.

В результаті розрахунків розподілу температури та проведених експериментів було оптимізовано конструкцію комірки шляхом розміщення нагрівальних елементів над верхнім та над нижнім ростовими шарами і забезпечено необхідні значення температури та її градієнтів у ростових шарах для ініціації росту алмазу (рис. 2, *б*). Запропонована конструкція ростової комірки задовольняє умови вирощування структурно досконалих монокристалів алмазу.

Таблиця 1. Характеристики кристалів, отриманих при вирощуванні монокристалів алмазу типу ІІа у двох ростових шарах при використанні схеми ростової комірки, зображеної на рис. 2, б

Ростовий шар	Номер кристала	Зовнішній вигляд, під фотознімком кристала приведена шкала з рисками через 1 мм	Маса, карат	Швидкість росту, мг/год	Розмір, мм	Вміст азоту, ppm
Верхній	1.1		0,055	0,11	2,30	1
	1.2		0,06	0,12	2,20	2
	1.3		0,07	0,13	2,65	1

Таблиця 1. (Продовження)

Нижній	2.1		0,06	0,12	2,40	3
	2.2		0,045	0,1	2,35	2

Комп'ютерне моделювання температури методом скінченних елементів дозволило розробити модель комірки, використання якої дало можливість експериментально отримати структурно досконалі монокристали алмазу у верхньому та нижньому ростових шарах масою 1,185 та 1,135 карат відповідно. Різниця в масі отримуваних кристалів пов'язана з різницею температурних градієнтів у верхньому та нижньому ростових шарах, які, в свою чергу, призводять до різних швидкостей насичення сплаву-розчинника вуглецем. В зв'язку з цим швидкість росту монокристалів у нижньому шарі дещо нижча за швидкість росту у верхньому шарі. В процесі вирощування всі кристали мали розвиток досконалих граней з домінуючим розвитком площин куба {100} та октаедра {111} у співвідношенні $\sim 70/30$.

Дефектно-домішковий склад кристалів було вивчено за допомогою інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії по ІЧ-спектрам поглинання, отриманих на спектрофотометричній установці фірми "Bruker Optic" [13]. Установка включала ІЧ-Фур'є-спектрометр Vector-22 MIR та ІЧ-мікроскоп Bruker IRscope I A590 з детектором (D326), що охолоджувався рідким азотом. Діапазон вимірювань складав $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$. Досліди проводили за кімнатної температури. Концентрацію азоту в домішкових центрах визначали комп'ютерним розкладанням ІЧ-спектрів на відповідні компоненти з наступним розрахунком їх концентрацій по відомих коефіцієнтах поглинання. Результати ІЧ-спектроскопії представлено на рис. 4.

За характером ІЧ-спектрів (див. рис. 4) кристали слід віднести до алмазу типу Па, відсутність поглинання в однофоновій області свідчить про концентрацію домішок азоту менше ніж 10^{17} см^{-3} .

ВИСНОВКИ

Розрахунки методом скінченних елементів розподілу температур в ростових комірках АВТ типу "тороїд" ТС40 дозволили визначити конфігурацію нагрівальної системи, що забезпечує стабільні умови вирощування монокристалів алмазу в циклах з тривалістю до 100 год.

Оптимізація розміру деталей, способу їх розміщення у ростовому об'ємі комірки високого тиску та експерименти по вирощуванню монокристалів типу Па показали, що при використанні двох ростових шарів градієнт температури складає $5,4\text{--}5,6\text{ }^\circ\text{C}/\text{мм}$, швидкість росту – $2,46\text{ мг}/\text{год}$ при $T = 1350\text{--}1450\text{ }^\circ\text{C}$.

Одержано структурно досконалі монокристали алмазу кубооктаедричного габітусу розміром 2,5–3,2 мм з вмістом азоту 1–3 ppm, загальна маса вирощених кристалів у верхньому та нижньому ростових шарах досягала 1,18 та 1,13 карат відповідно.

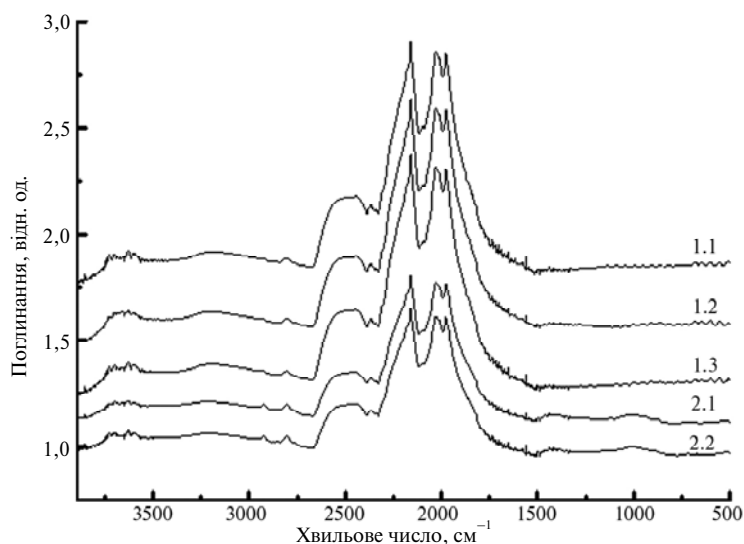


Рис. 4. Результати ІЧ-спектроскопії для комірки, зображеної на рис. 2, б: кристали верхнього (1.1, 1.2, 1.3) і нижнього (2.1, 2.2) ростових шарів (табл. 1).

Експериментально показано, що вирощування у двох ростових шарах можливе при використанні матеріалів комірки з відповідними властивостями та визначеній конфігурації системи резистивного нагріву.

Одержані результати розрахунків та проведених експериментів вказують на реальну перспективу використання комірок з двома ростовими шарами у промислового виробництва з метою значного підвищення його ефективності.

Calculation of temperature distribution in the growth cells of high pressure apparatus type “toroid” TC40 was held with using finite element method. Experimental study of the process of growing single diamond crystals type IIa in high pressure was held with using two growth layers. It was shown that for the growing cell that was fabricated with using materials of appropriate properties and imposing a system configuration of resistive heating, the temperature gradients were been 5.4 and 5.6 °C/mm, the rate of growth of 2.46 mg/hour. Total mass of structurally perfect single diamond crystals of type IIa, that were obtained, in the upper and lower layers of growth cell were 1.18 and 1.13 ct, in accordance with a nitrogen content of 1–3 ppm in all of diamond crystals.

Keywords: diamond, temperature gradient method, finite element method, high-pressure apparatus, temperature distribution, IR spectroscopy.

Методом конечных элементов проведены расчеты распределения температур в ростовых ячейки АД типа “тороид” TC40. Проведены экспериментальные исследования процесса выращивания монокристаллов алмаза типа IIa в ячейках высокого давления с двумя ростовыми слоями. Показано, что при использовании материалов ячейки с соответствующими свойствами и определенной системой резистивного нагрева градиенты температур составляют 5,4–5,6 °C/мм, скорость роста – 2,46 мг/ч. Общая масса полученных структурно совершенных монокристаллов алмаза типа IIa в верхнем и нижнем ростовых слоях составляет 1,18 и 1,13 карат соответственно, содержание азота – 1–3 ppm во всех полученных кристаллах.

Ключевые слова: алмаз, метод температурного градиента, метод конечных элементов, аппарат высокого давления, распределение температур, ИК-спектроскопия.

1. Strong H. M., Wentorf R. H. The growth of large diamond crystals // J. Naturwissenschaften. – 1972. – N 1. – P. 1–7.
2. Пат. 4034066 США, МКИ С 01 В 31/06. Способ качественного контроля выращивания алмаза на алмазной затравке и реакционный сосуд высокого давления для осуществления этого способа / Х. Стронг, Р. Тафт. – Оpubл. 05.07.77.
3. Пат. 2252066 РФ, МКИ С 01 В 31/06. Способы получения цветных алмазов в условиях высоких давлений и температур / Э. Т. Ричард, Б. С. Шанкарапа. – Оpubл. 25.08.99.
4. Пальянов Ю. Н., Малиновский И. Ю., Борздов Ю. М. и др. Выращивание крупных кристаллов алмаза на беспресовых аппаратах типа “разрезная сфера” // Докл. АН СССР. – 1990. – 315, № 5. – С. 1221–1224.
5. Новиков Н. В. Развитие синтеза сверхтвердых материалов и расширение их применения // Сверхтвердые материалы: синтез, свойства, применение. – К.: Наук. думка, 1983. – 236 с.
6. 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. – 2015. – Вып. 17. – С. 191–203.
7. Лысаковский В. В., Новиков Н. В., Нагорный В. В. и др. Кинетика роста монокристаллов алмаза в шестипуансонном аппарате высокого давления // Там же. – 2015. – Вып. 17. – С. 209–213.
8. Разработать и освоить выпуск аппаратов высокого давления цилиндрического типа объемом 25 см³ для синтеза монокристаллов алмазов с использованием лицензии на производство твердого сплава // Отчет по теме 0107. – К.: ИСМ АН УССР, 1986 г. – № гос. регистрации 0186004708.
9. Безруков В. А., Безруков Г. Н., Бутузов В. П. и др. Морфология кристаллов алмаза, синтезированного в широком интервале температур и давлений // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. – 1996. – Вып. 1. – С. 33–36.
10. Зинкевич О. В. Метод конечных элементов в технике. – М.: Мир, 1976. – 536 с.
11. Новиков Н. В., Левитас В. И., Шестаков С. И. и др. Моделирование электрических, температурных полей и полей термонапряжения в АД методом конечных элементов // Сверхтв. материалы. – 1983. – № 3. – С. 3–8.
12. Lyeschuk O. Computational modeling of superhard materials synthesis // Comp. Mater. Sci. – 2010. – 49, N 1S. – P. 85–94.
13. Boyd S. R., Kiflawi I., Woods G. S. The relationship between infrared absorption and A defect concentration in diamond // Phil. Mag. B. – 1994. – 69, N 6. – P. 1149–1153.

Поступила 25.10.16