ОДЕРЖАННЯ СТРУКТУРНО ДОСКОНАЛИХ МОНОКРИСТАЛІВ АЛМАЗУ ТИПУ Ib МАСОЮ ВІД 5 ДО 10 КАРАТІВ В ШЕСТИПУАНСОННИХ ПРЕСАХ

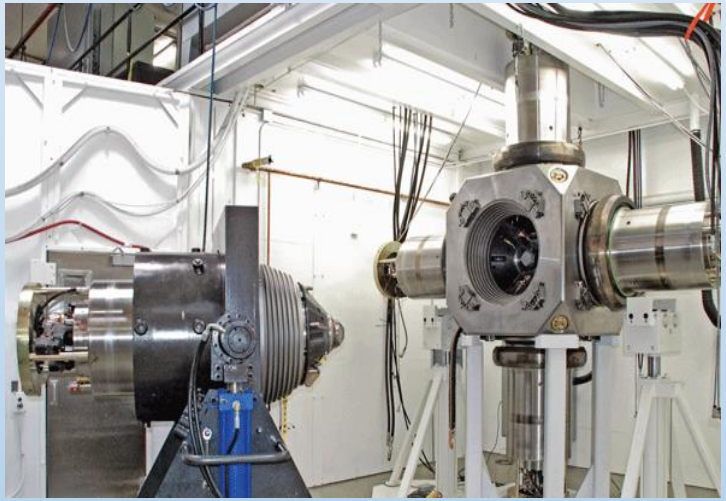
Науково-технічна робота на здобуття щорічної премії Президента України для молодих вчених 2020 року

Бурченя Андрій Віталійович
кандидат технічних наук
молодший науковий співробітник
Інституту Надтвердих матеріалів
ім. В. М. Бакуля НАН України

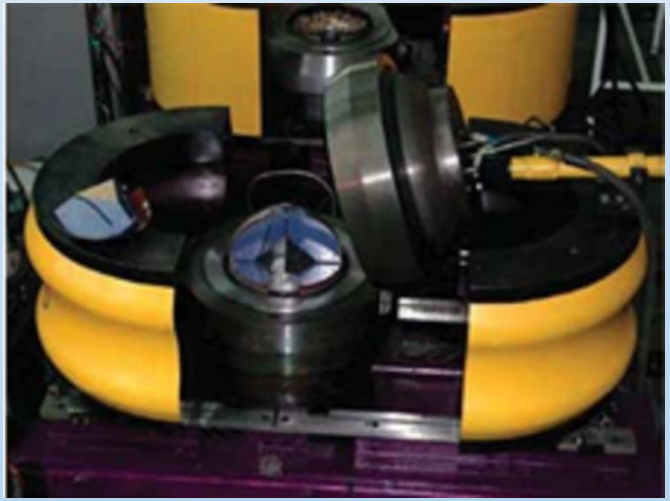
Савіцький Олександр Володимирович
Інженер першої категорії
Інституту Надтвердих матеріалів
ім. В. М. Бакуля НАН України

ЗГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи: Найбільш перспективними з точки зору експлуатаційних, економічних показників та ростового об'єму є використання шестипуансонних (кубічних) апаратів високого тиску (АВТ), які знайшли широке застосування для промислового одержання алмазних шліфпорошків. Однак, для вирощування структурно досконалих монокристалів алмазу на затравці апарати кубічного типу майже не використовувались по причинах існування великих труднощів по вибору матеріалів контейнеру, що забезпечують стиснення і створення необхідних величин квазігідростатичних тисків та ефективної теплоізоляції ростової комірки. До того ж, не вирішені проблеми вимірювання високих тисків та керування температурою, які виникають при дослідженнях процесу вирощування, визначення величин пересичень вуглецем в ростовій комірці, що створюються на фронті кристалізації для забезпечення росту досконалих гранних форм монокристалів алмаза масою до 10 каратів при вирощуванні на одиничній затравці.



Шестипуансонний АВТ, розроблений під керівництвом Т. Холла компанією "Новотек": справа – станинна у формі куба (1,2 х 1,2 м), виготовлена з високолегованої сталі з трьома взаємно перпендикулярними отворами для розміщення шести плунжерів зусиллям 30 МН, які мають різьбове кріплення; станина закріплена на спеціальних опорах; зліва – апарат для монтажу та демонтажу плунжерів при заміні твердосплавних пуансонів.



Безпресовий апарат високого тиску типу розрізна сфера («БАРС») розроблений в 1970 роках в інституті мінералогії та петрології Сибірського відділення Російської Академії Наук, габаритні розміри – 2,2х1,0х1,2 м, маса – 2,8 т.

Установка високого тиску типу «наковадло з лункою» з зусиллям 500 т, що дозволяє досягати тисків 6-8 ГПа та температур до 2000 °С.

Шестипуансонний апарат високого тиску кубічного типу китайського виробництва з зусиллям навантаження 20х6 МН.

МЕТА ТА ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕННЯ

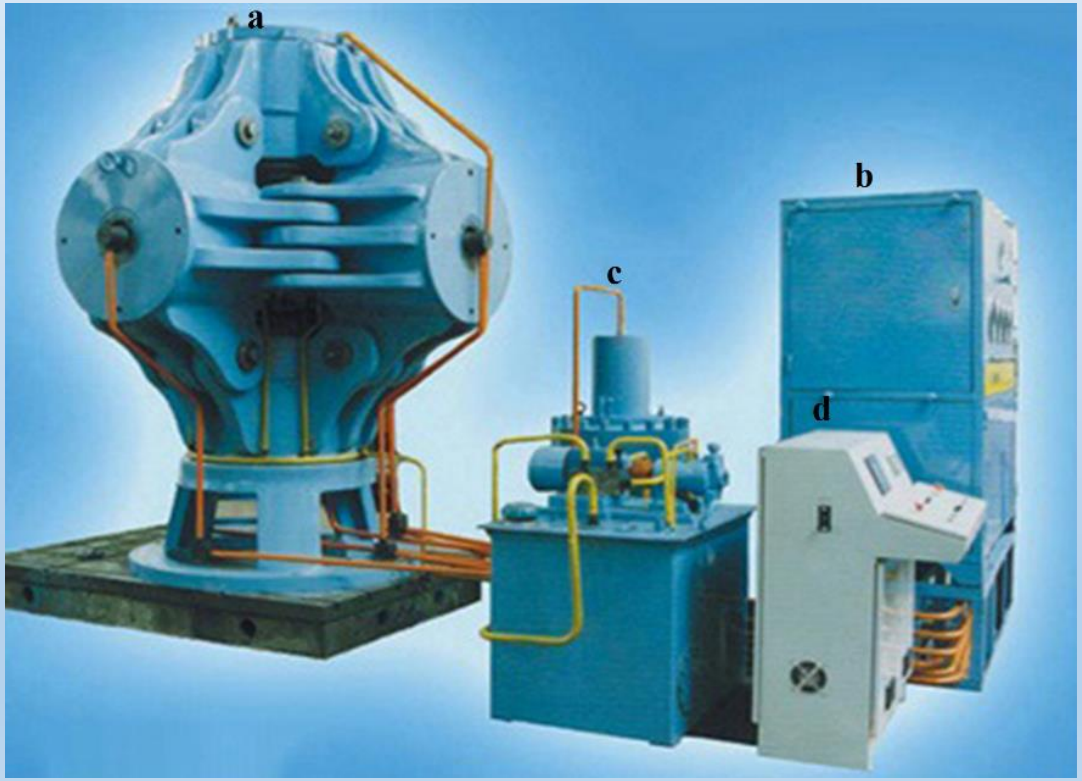
Мета роботи полягає у створенні системи спрямованого керування параметрами росту алмазів та визначенні умов їх вирощування для одержання структурно досконалих монокристалів алмаза типу I*b* масою від 5 до 10 каратів в ростовій системі на базі розчинника Fe-Ni з використанням шестипуансонних пресів кубічного типу CS-VII з зусиллям 6×28,5 МН.

Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні **основні задачі:**

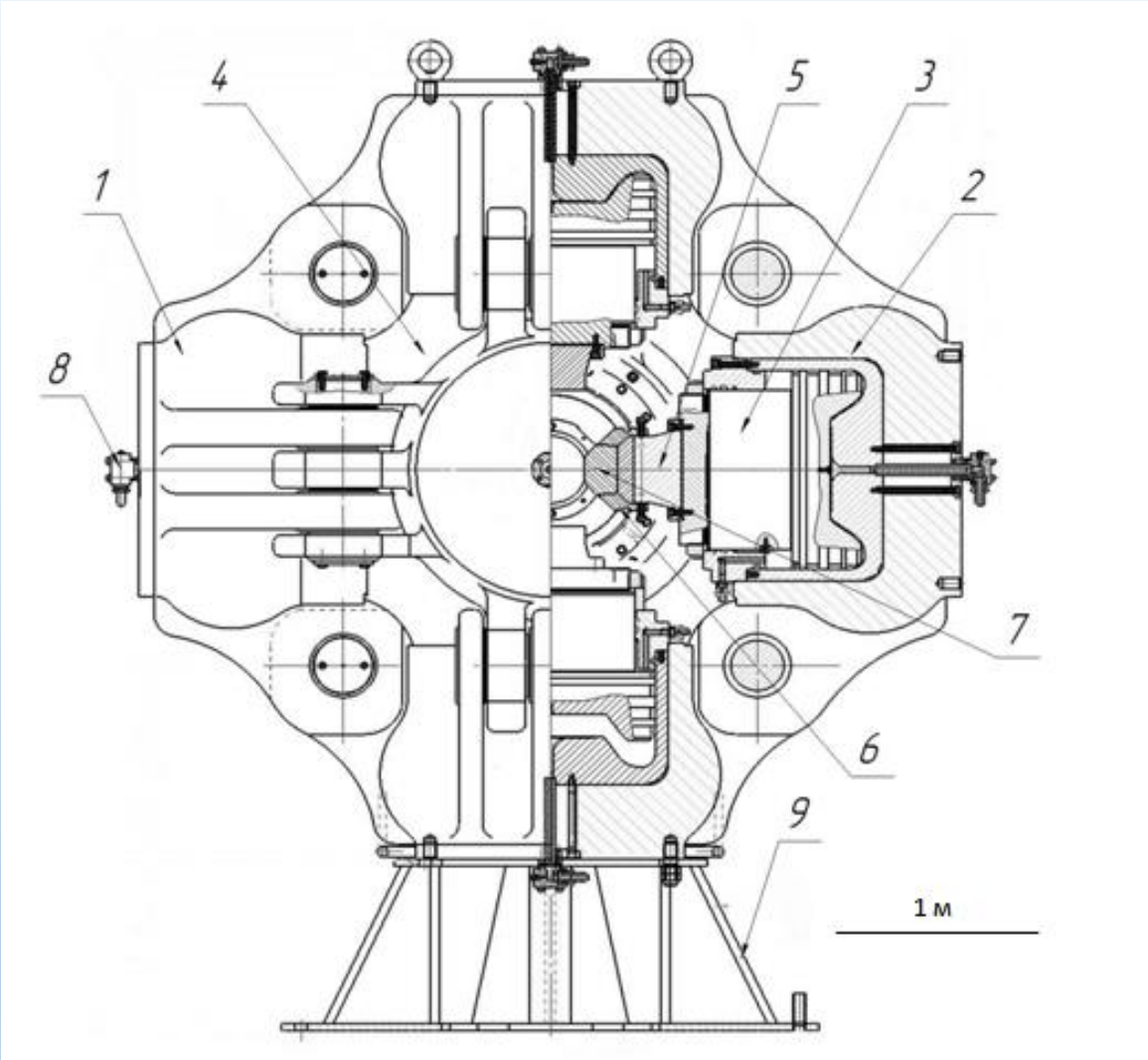
1. Вивчення властивостей матеріалів для використання у якості квазігідростатичних середовищ стиснення та теплоізоляції і розробка методів виготовлення деталей кубічного контейнера та ростової комірки, що забезпечують проведення довготривалих циклів вирощування тривалістю до 220 год та більше.
2. Визначення складу та дослідження особливостей виготовлення розчинника вуглецю діаметром 29–32 мм для вирощування структурно досконалих монокристалів алмаза типу I*b* і його використання в якості ростового середовища; визначення конфігурації та співвідношень розмірів складових елементів системи резистивного нагріву і теплоізоляції ростового об’єму та вибір матеріалів нагрівачів для формування необхідного розподілу температури та її градієнтів.
3. Розробка системи керування потужністю електричного струму резистивних ланцюгів нагріву ростових комірок з точністю не менше ±0,1 %, поєднаної з системою охолодження і можливістю змінення величин протоків та температури охолоджуючої рідини для роботи в автоматичному режимі.
4. Розробка методів контролю квазігідростатичних тисків до 7 ГПа та температури до 1600 ºС у ростовій комірці для проведення циклів вирощування монокристалів алмаза на затравці.
5. Вивчення кінетики росту повногранних форм монокристалів алмаза типу I*b* масою від 5 до 10 каратів та особливостей спрямованого керування процесом вирощування для їх одержання в шестипуансонних пресах зусиллям до 28,5 МН.
6. Розробка дослідно-лабораторного способу вирощування структурно досконалих монокристалів алмаза масою від 5 до 10 каратів.

ШЕСТИПУАНСОННИЙ ПРЕС КУБІЧНОГО ТИПУ CS-VII

Для створення високих тисків та температур використовувався шестипуансонний АВТ кубічного типу CS-VII з зусиллям навантаження 28,5х6 МН; об'єм контейнера складає 175 см^3, загальна маса АВТ ≈42 т, габаритні розміри 4х4х5 м

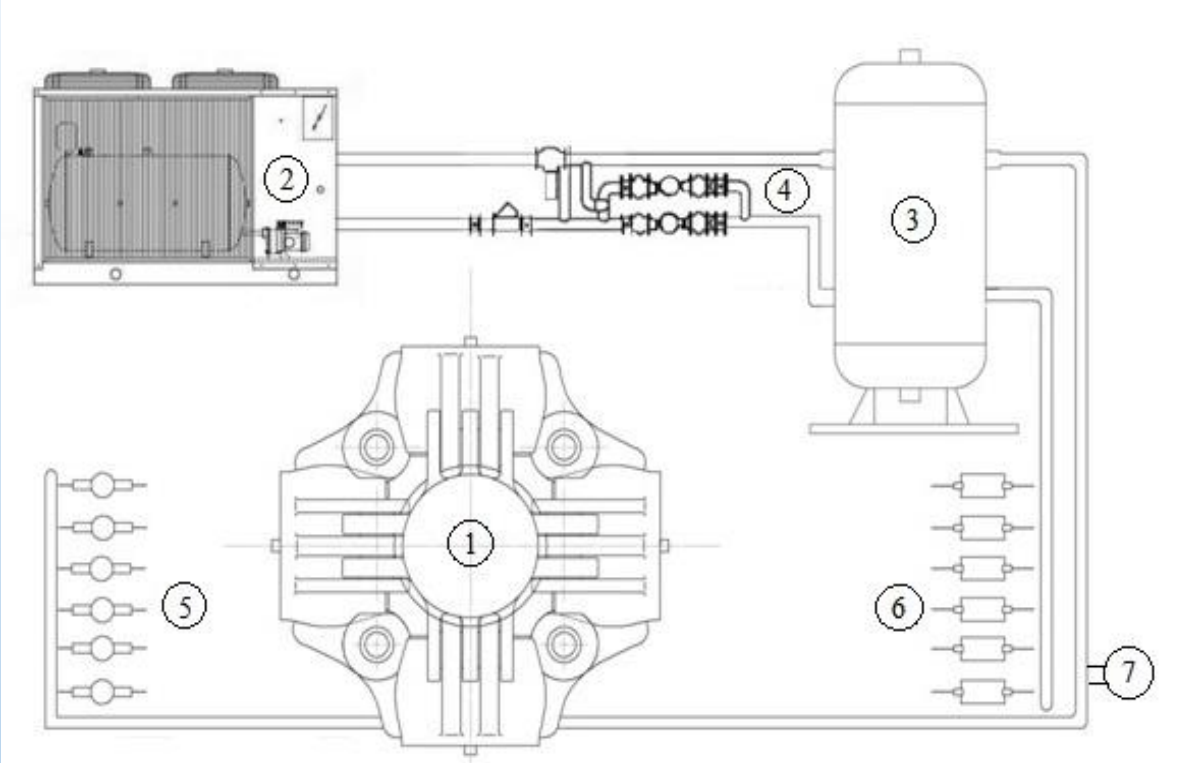


Шестипуансонний апарат високого тиску моделі CS VII (a), гідравлічна станція (b), масло станція з насосами високого тиску (c), електричний блок управління (d).

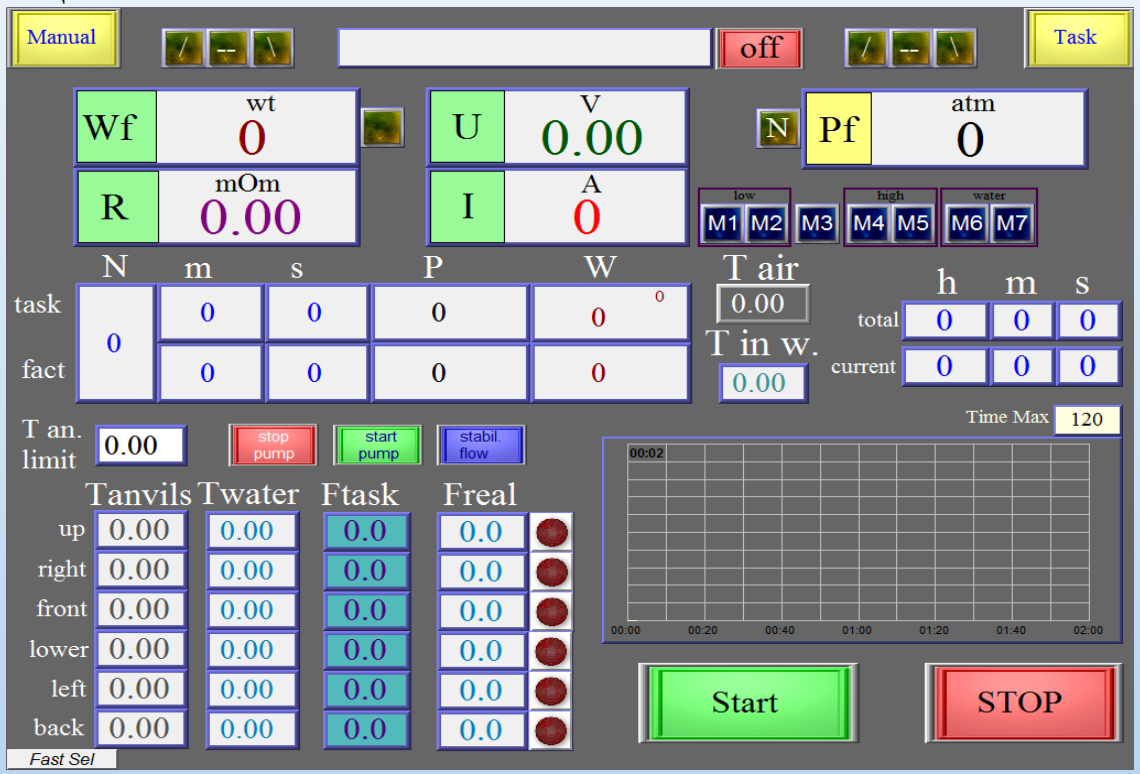


Загальний вид та переріз апарату високого тиску CS-VII: 1 – станина пресу; 2 – циліндр високого тиску; 3 – плунжер; 4 – захисний екран; 5 – опорні плити; 6 – обойма охолоджуюча; 7 – пуансон; 8 – клапан для підводу масла та відведення повітря; 9 – опірна підставка.

БЛОК-СХЕМА СИСТЕМИ ОХОЛОДЖЕННЯ АВТ КУБІЧНОГО ТИПУ ТА СИСТЕМА КЕРУВАННЯ ПРОЦЕСОМ ВИРОЩУВАННЯ



Принципова схема системи охолодження пуансонів для пресу CS-VII: 1 – АВТ; 2 – установка для охолодження хладогенту; 3 – бак-накопичувач хладогенту об'ємом 1,5 м^3; 4 – вузол циркуляції охолодження «Vilo»; 5 – шість датчиків витратомірів типу «Turbine Flowmeeter»; 6 – шість клапанів «Burkert», що забезпечують необхідну подачу води.



Загальний вигляд сенсорної панелі Weintek eMT 3150A для керування процесом набору тиску і управління процесом вирощування: Wf, V, A, R – інформаційні вікна значень потужності W, напруги U, сили електричного струму I та поточного опору резистивної системи нагріву R; M1–M7 – індикація роботи насосів системи; N, m, s, P, W – вікна завдання номера ділянки програми в хвилинах та секундах, робочого тиску P та потужності робочого електричного струму W; Tair, Tin – температура повітря і хладогенту для охолодження пуансонів; h, m, s – години, хвилини і секунди ділянки програми завдання і поточного завдання; з права внизу тач-клавіші включення і виключення системи управління, зліва внизу поточні значення температури в характерних точках для шести пуансонів, температури і значення протоків хладогенту (заданого і фактичного); off – кнопка аварійного вимкнення.

КОНТЕЙНЕР ВИСОКОГО ТИСКУ З РОСТОВОЮ КОМІРКОЮ

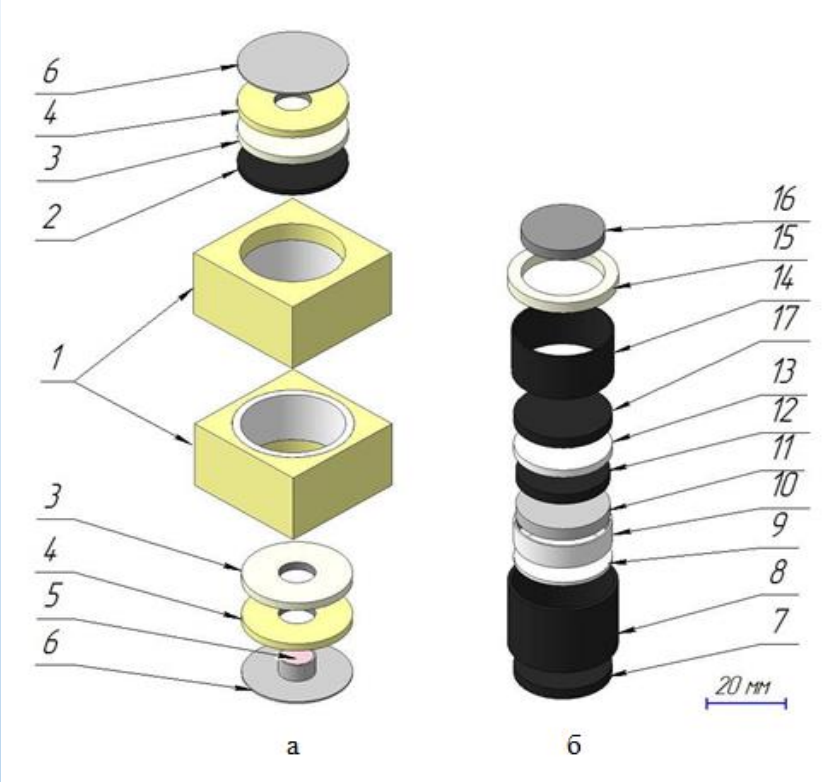


Схема контейнера і комірки високого тиску: *а* – контейнер високого тиску з двох напівкубів з струморозподіляючими дисками та кільцевими тепло ізоляторами: 1 – напівкуб з розмірами 58х58х29 мм і доломітовою вставкою; 2 – графітовий струморозподіляючий диск; 3 – теплоізолююче доломітове кільце; 4 – теплоізолююче пірофілітове кільце; 5 – теплоізолюючий доломітовий диск; 6 – стальний струмопідвід; *б* – комірка високого тиску з електронагрівальними елементами: 7, 17 – графітовий струморозподіляючий диск; 8 – втулка теплоізолююча на основі CsCl; 9,13 – диски з CsCl; 10 – кільце з CsCl; 11 – сплав-розчинник; 12 – джерело вуглецю; 14 – циліндричний графітовий нагрівач; 15 – теплоізолююче кільце з CsCl–ZrO_2; 16 – нагрівальний елемент з суміші графіту з ZrO_2.

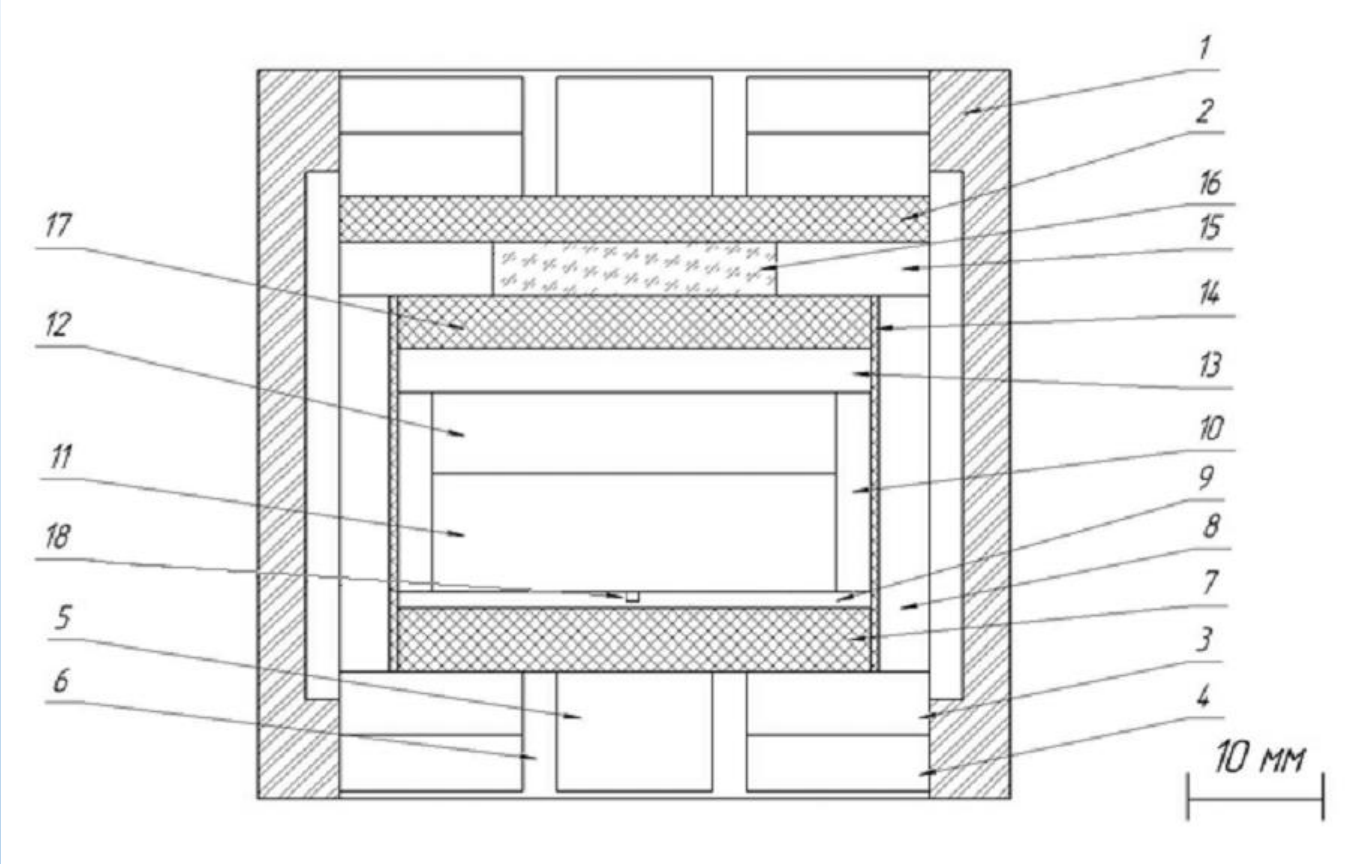
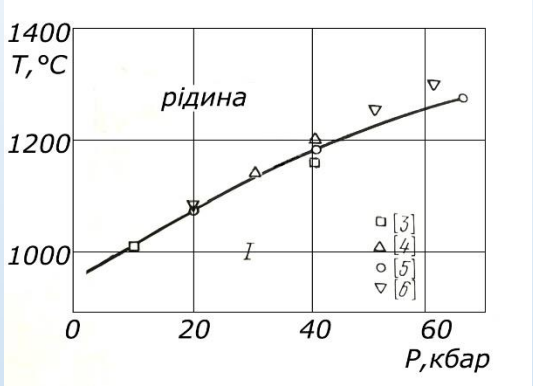
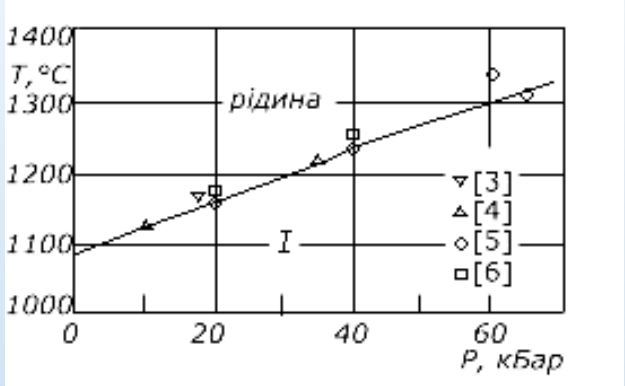


Схема складання ростової комірки в кубічному контейнері шестипуансонного АВТ CS-VII: 1 – напівкуб з розміром 58х58х29 мм і доломітовою вставкою; 2 – графітовий струморозподіляючий диск; 3 – теплоізолююче доломітове кільце; 4 – теплоізолююче пірофілітове кільце; 5 – теплоізолюючий доломітовий диск; 6 – стальний струмопідвід; 7, 17 – графітовий струморозподільчий диск; 8 – втулка теплоізолююча на основі CsCl; 9, 13 – диски з CsCl; 10 – кільце з CsCl; 11 – сплав-розчинник; 12 – джерело вуглецю; 14 – циліндричний графітовий нагрівач; 15 – теплоізолююче кільце з CsCl–ZrO_2; 16 – нагрівальний елемент з суміші графіту з ZrO_2; 18 – затравка.

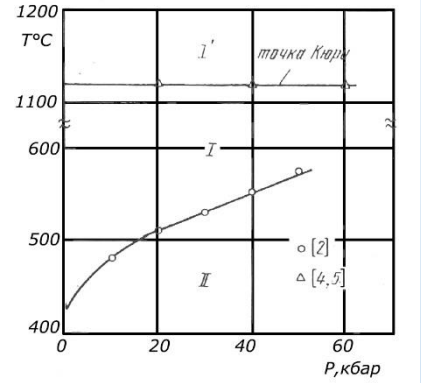
ВИМІРЮВАННЯ ВИСОКИХ КВАЗІГІДРОСТАТИЧНИХ ТИСКІВ ПРИ P=4-6 ГПа, T=500-700°C і T=1200-1450°C



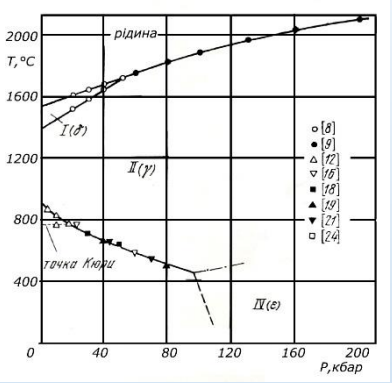
Ag



Cu

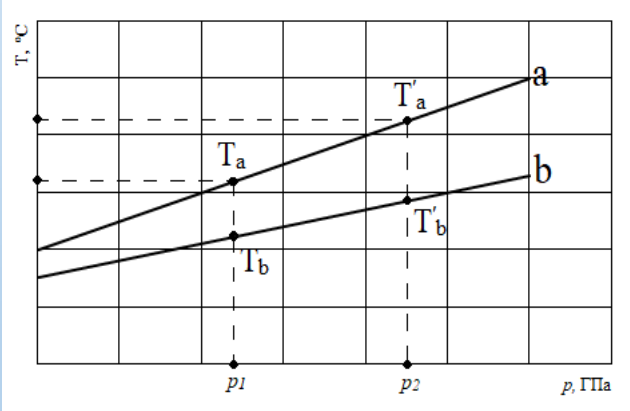


Co

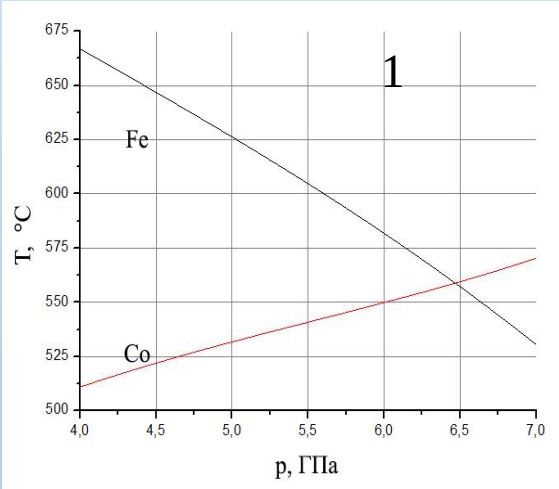


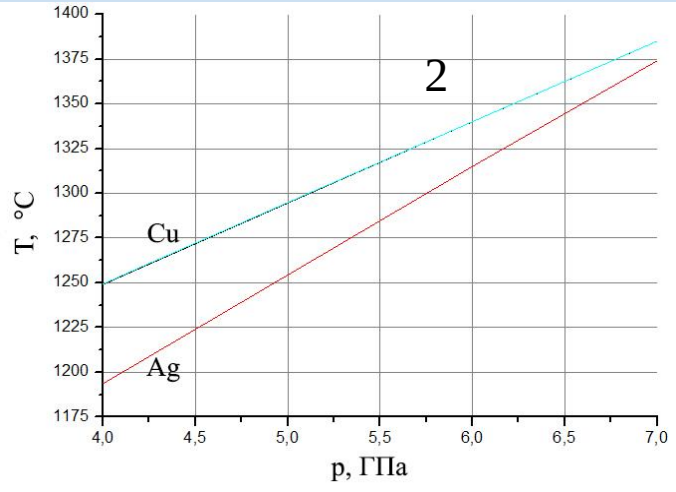
Fe

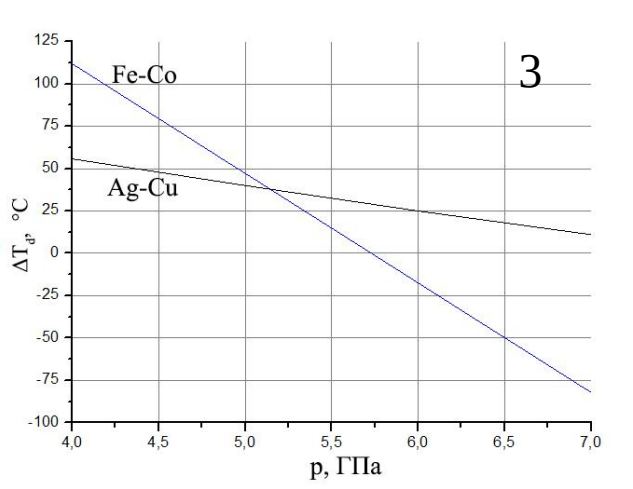
Фазові T-*p* діаграми заліза, кобальту, срібла та міді при високих тисках [Тонков Е. Ю. 1979 р.]



Диференційний метод вимірювання тисків по різниці температур фазових перетворень реперних матеріалів a і b [Сонин В. М., Сокол А. Г. 1993 р.].







$T^{Co}_{\alpha-\beta} = 850{,}543-60{,}214\times P+5{,}571\times P^2-0{,}5\times P^3$

$T^{Fe}_{\alpha-\gamma} = 300{,}29+94{,}7381\times P-13{,}857\times P^2+0{,}833\times P^3$

$T_{пл}^{Cu} = 1082{,}8 + 34{,}706P + 1{,}49\times P^2 -0{,}022\times P^3$,

$T_{пл}^{Ag} = 958{,}97 + 55{,}103\times P + 0{,}706\times P^2$,

$\Delta T_d^{Co-Fe} = -550{,}257+154{,}952\times P-19{,}429\times P^2+1{,}333\times P^3$

$\Delta T_d^{Cu-Ag} = 123{,}83 + 20{,}397\times P + 0{,}784\times P^2 - 0{,}022\times P^3$

Використання ліній фазових перетворень в залізі, кобальті, сріблі та міді для визначення тиску диференційним методом: 1 – залежності температури фазових перетворень в залізі, кобальті від тиску; 2 – залежність температури плавлення від тиску в міді та сріблі; 3 – залежність ΔT_d для датчиків тиску Fe-Co і Ag-Cu від тиску.

РЕЗИСТИВНІ ДАТЧИКИ ДЛЯ ВИМІРЮВАННЯ ТИСКІВ ДИФЕРЕНЦІЙНИМ МЕТОДОМ

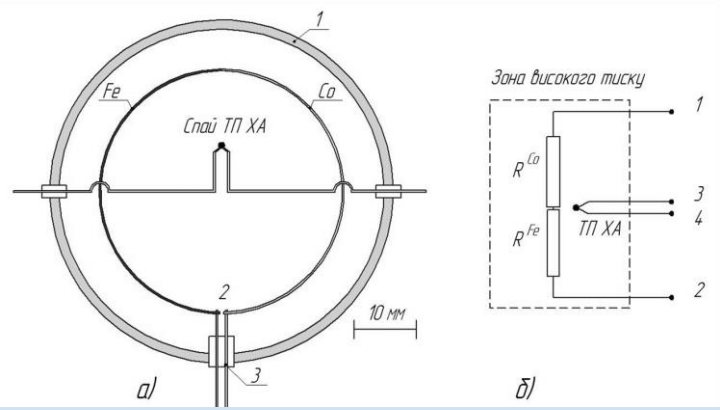


Схема комірки для вимірювання тиску датчиком Fe-Co (діаметральний розріз нагрівача): 1 – графітовий нагрівач; 2 – прижимний контакт дротів Fe і Co; 3 – спай термопари ХА; 4 – виводи датчика FeCo (електротехнічна мідь для контакту з пуансонами); 5 – молібденовий контакт; 6 – ізоляція дротів термопари від дротів датчика (хлористий цезій); 7 – виводи термопар для контакту з пуансонами; 8 – електроізоляція дротів термопари від графітового нагрівача.

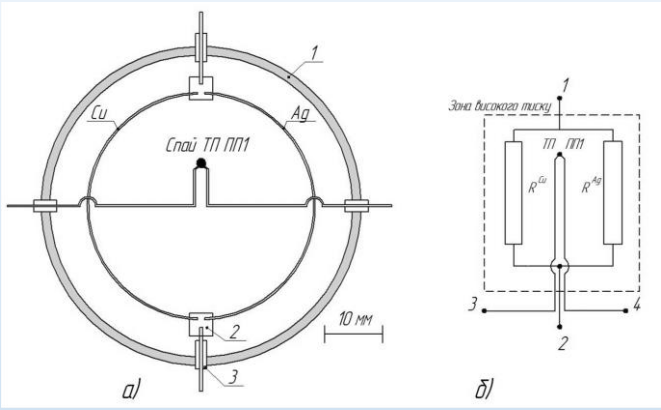
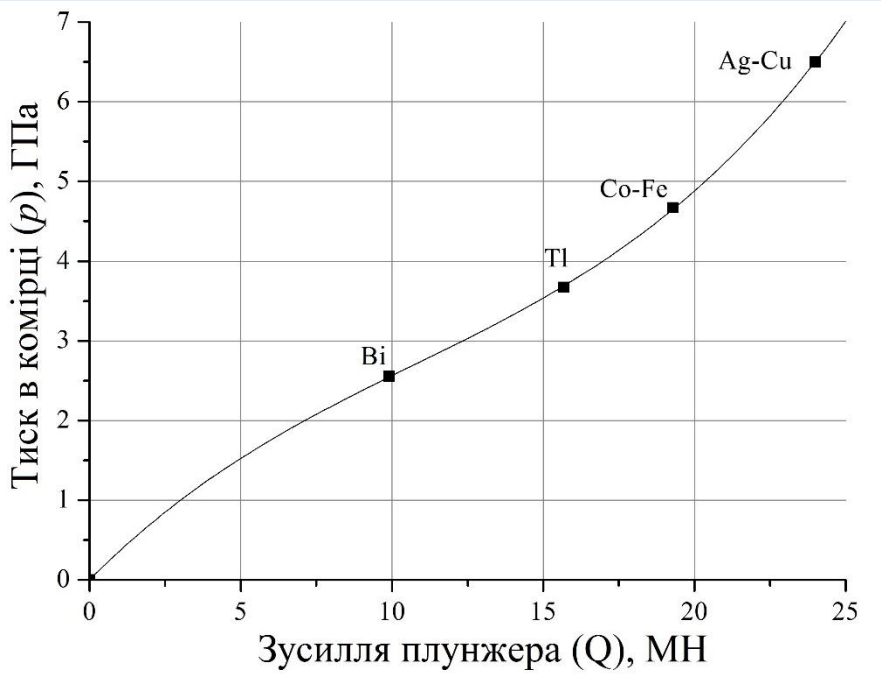
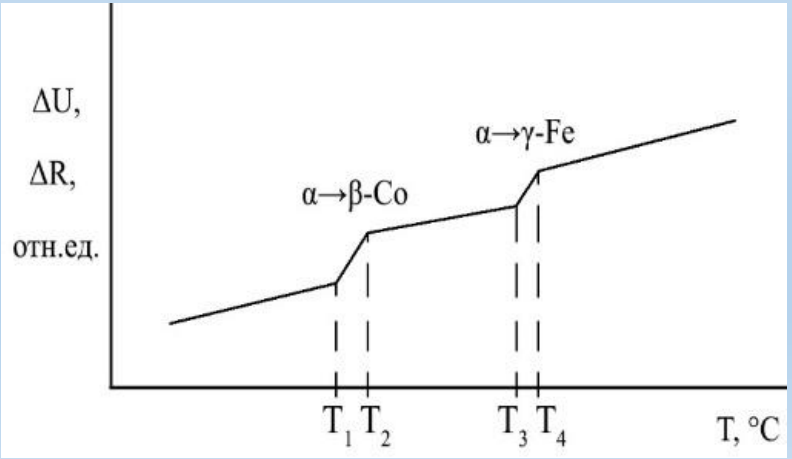
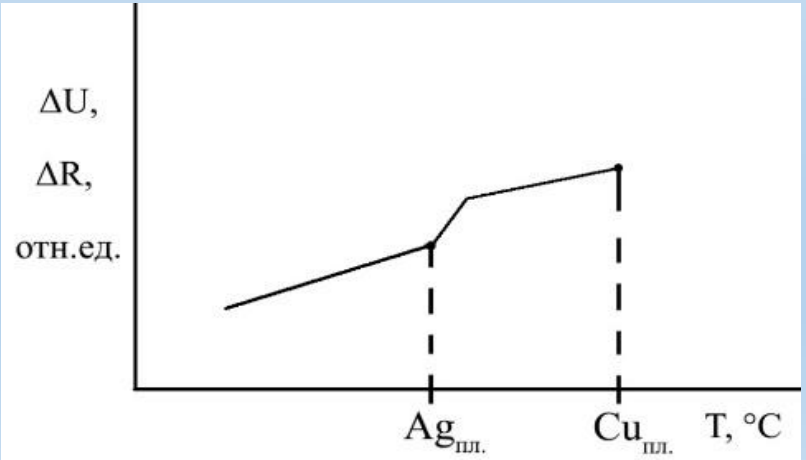


Схема комірки для вимірювання тиску датчиком Ag-Cu (діаметральний розріз нагрівача): 1 – графітовий контакт датчика Ag-Cu і вивід на пуансони; 2 – графітовий нагрівач; 3 – електроізоляція (хлористий цезій) дротів в місцях виводу через графітовий нагрівач; 4 – вивід датчика Ag-Cu через графітовий нагрівач; 5 – спай термопари ПП1; 6 – виводи термопари; 7 – ізоляція дротів термопари від дротів датчика (хлористий цезій).



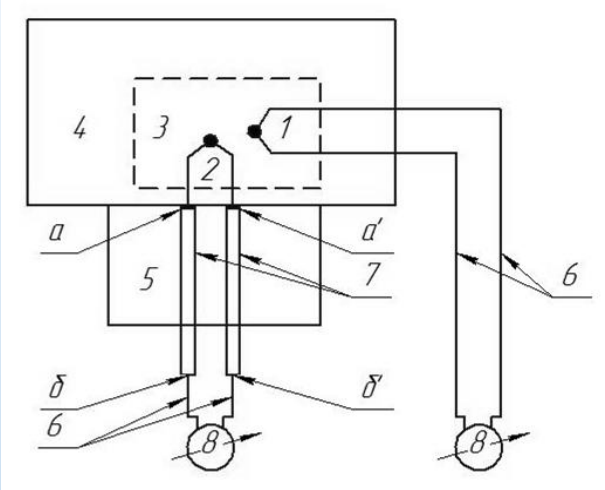
Характеристика навантаження кубічного АВТ CS-VII при використанні фіксованих точок фазових перетворень в вісмуті і талії при кімнатній температурі і диференційних різниць температур $Fe^{\alpha-\gamma}$-$Co^{\alpha-\beta}$ $Ag^{пл.}$-$Cu^{пл.}$ при T=524-642 °C — p=4,61 ГПа і при T=1314-1281 °C — p=5,42 ГПа, відповідно.



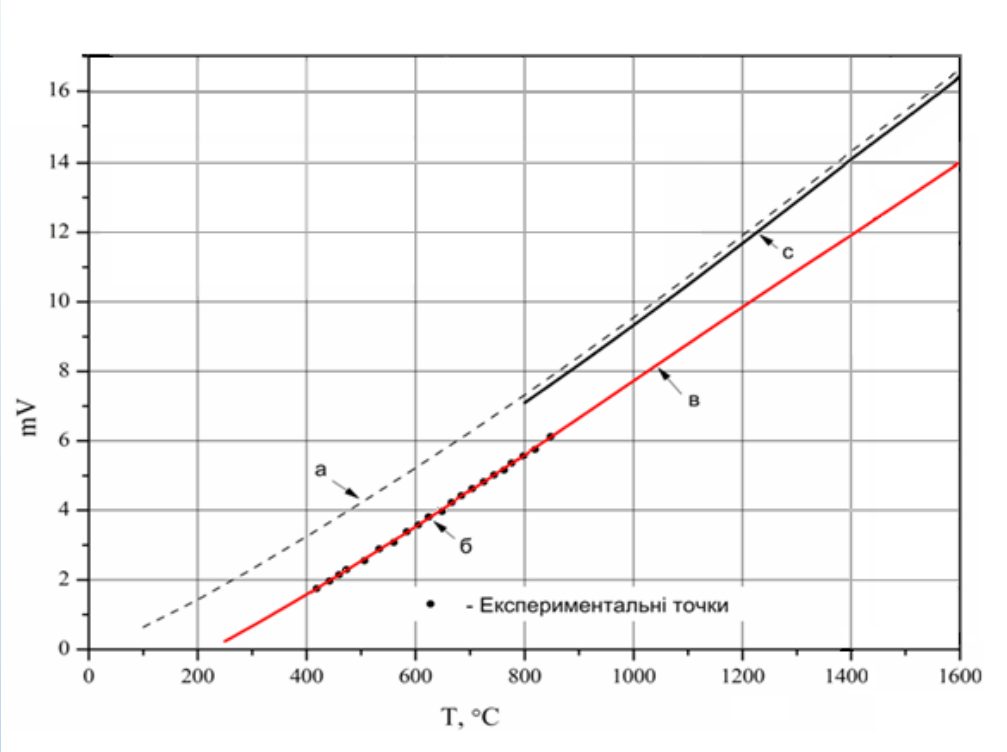


Загальний вигляд зміни сигналу датчика тиску

ВИМІРЮВАННЯ ТЕМПЕРАТУРИ ЗА ДОПОМОГОЮ ТЕРМОПАР ПП1 З ВИВОДОМ ЧЕРЕЗ ПУАНСОНИ

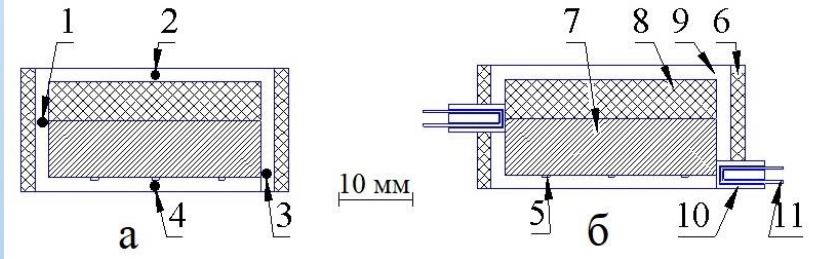


Моделювання вимірювання температури св шестипуансонному АВТ при АР з використанням термопари ПП1 і підключенням безпосередньо до приладів контролю та з використанням подовження через твердосплавні “моделі” і компенсаційних подовжуючих дротів: 1, 2 – спаї термопар; 3 – ізотермічна зона печі нагріву; 4 – основна піч нагрівання; 5 – окрема піч для розміщення елементів з ВК8 та їх з’єднання з термопарними дротами; 6 – твердосплавні циліндри (діаметр 4 мм, довжина 200 мм); 7 – компенсаційні подовжуюючі дроти Cu (діаметр 0,3 мм, довжиною 600–800 мм); 8 – прилади вимірювання (мультиметер цифровий M3500A); а, а′– місця механічного з’єднання термопарних дротів з “моделями” пуансонів; б, б′ – місця механічного поєднання “моделей” пуансонів компенсаційними подовжуючими дротами при кімнатній температурі.

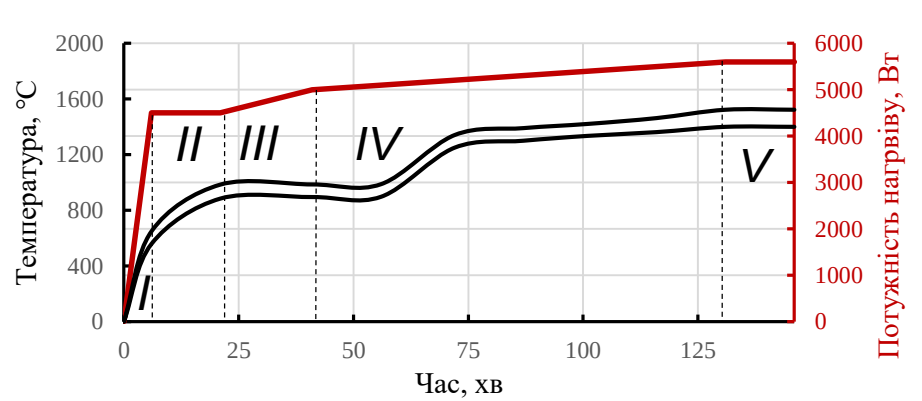


Результати вимірювання ТЕРС термопари ПП1, яка підключається до приладу шляхом контакту через моделі пуансонів та компенсаційні подовжуючи дроти: а – стандартна калібровка; б – експериментальні дані, одержані за допомогою схеми вимірювання при атмосферному тиску при 300 ºС; в – їх інтерполяція у вигляді полінома третього ступеня в діапазоні 250–1400 ºС; с – змінення стандартної калібровки в результаті впливу високих тисків на ТЕРС термопари ПП1 (p = 5 ГПа).

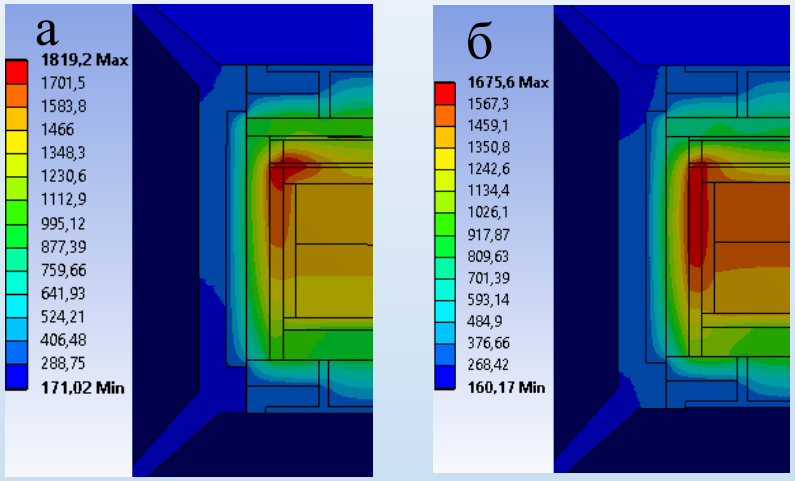
Вимірювання температури за допомогою термопари ПП1 та використанням термопарного блоку з CsCl: а) розміщення характеристичних точок 1–4 в ростовому об’ємі комірки високого тиску для вирощування монокристалів алмазу; б) розміщення термопарного блоку для вимірювання температури в характеристичній точці 1 і 3, 5 – затравка; 6 – графітовий нагрівач; 7 – метал-розчинник; 8 – джерело вуглецю; 9 – ізоляція ростового об’єму з CsCl; 10 – термопарний датчик; 11 – термопара.



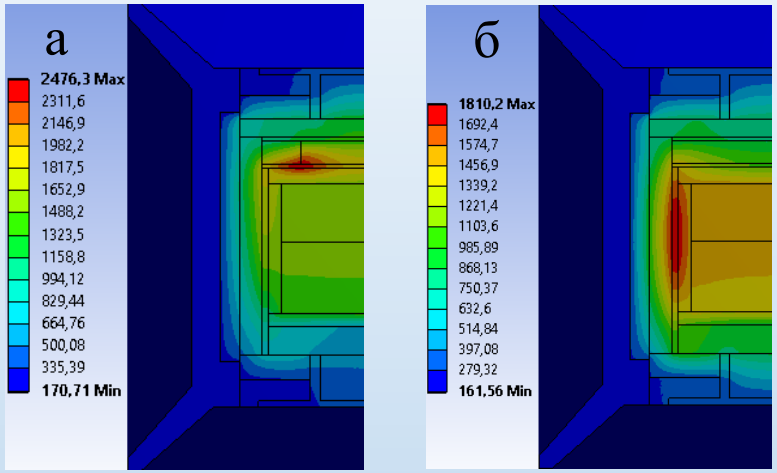
Зміна температури в характеристичних точках ростової комірки 1 і 3 в залежності від тривалості проведення циклу вирощування; різниця температур a-a′ та b-b′ при тривалості циклу вирощування 300 год складає 112 °С та 124 °С, відповідно і досягається шляхом регулювання температури пуансонів.



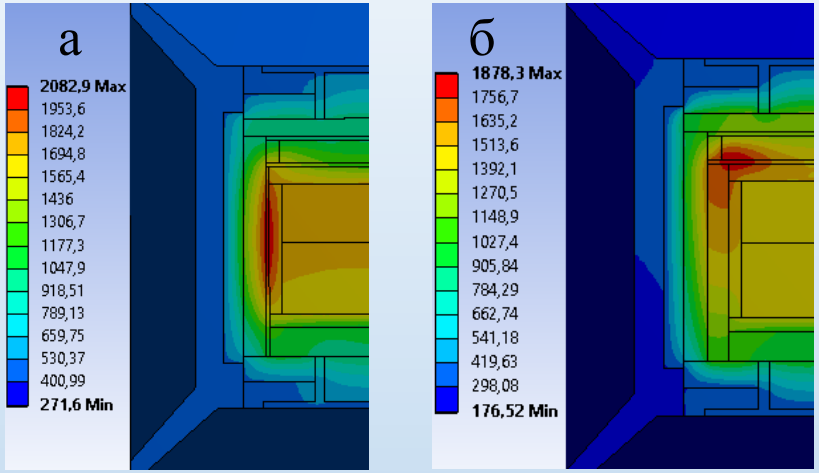
РОЗРАХУНКИ РОЗПОДІЛУ ТЕМПЕРАТУР В РОСТОВІЙ КОМІРЦІ ПРИ ВАРІЮВАННІ КОНФІГУРАЦІЇ СКЛАДОВИХ РЕЗИСТИВНОЇ СИСТЕМИ НАГРІВУ ТА ДЕТАЛЕЙ ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЇ



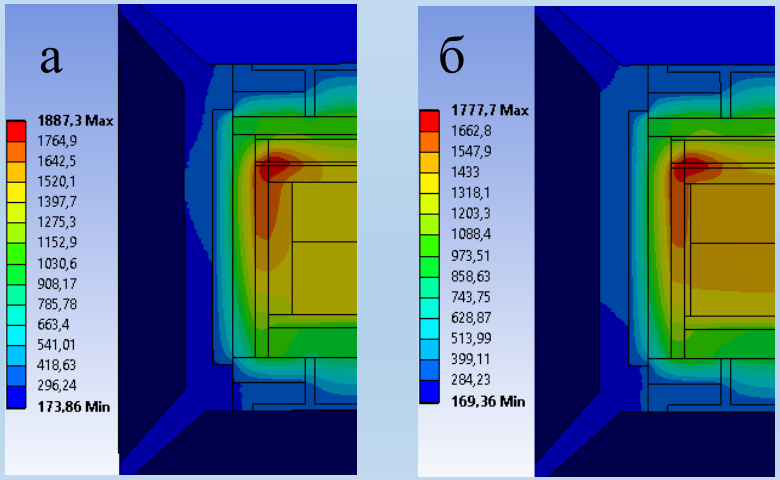
Розподіл температур в ростовій комірці при зміні концентрації графіту в композиційному нагрівальному елементі з 5 мас% (а) до 50 мас % (б).



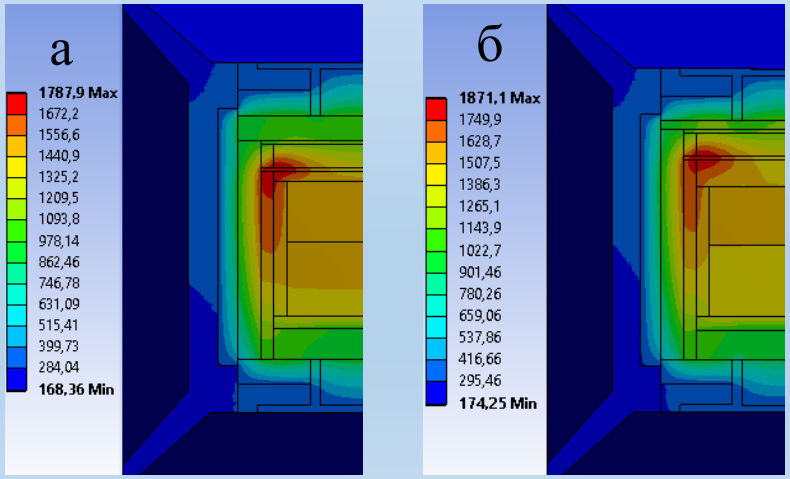
Розподіл температур в ростовій комірці при зміні діаметру композиційного нагрівального елементу з 9,5 мм (а) до 15,5 мм (б).



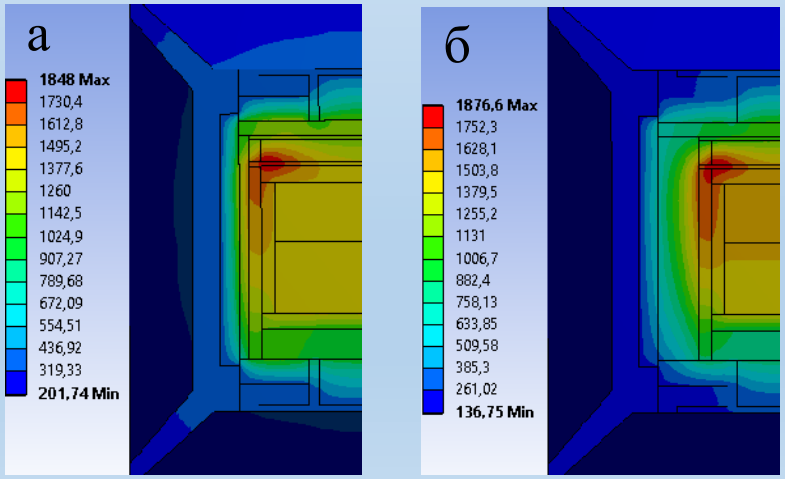
Розподіл температури в ростовій комірці при зміні товщини стінки циліндричного нагрівального елементу з 0,5 мм (а) до 3 мм (б).



Розподіл температури в ростовій комірці при зміні товщини стінки електроізоляційного кільця з 3,5 мм (а) до 1 мм (б).

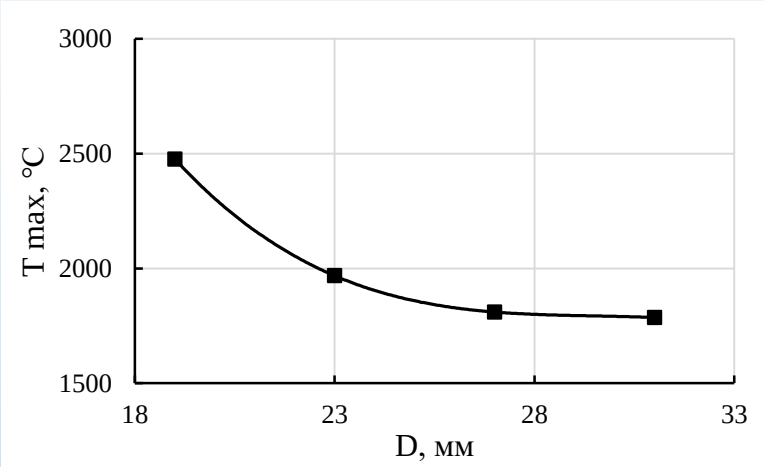


Розподіл температури в ростовій комірці при зміні висоти електроізоляційного диску з 4 мм (а) до 4 мм (б).

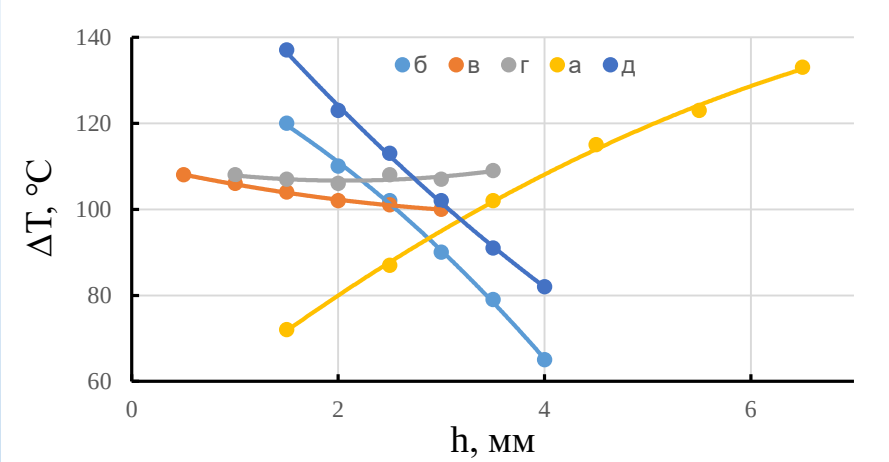


Розподіл температур в ростовій комірці при зміні товщини стінки теплоізоляційного кільця з 1,5 мм (а) до 6,5 мм (б).

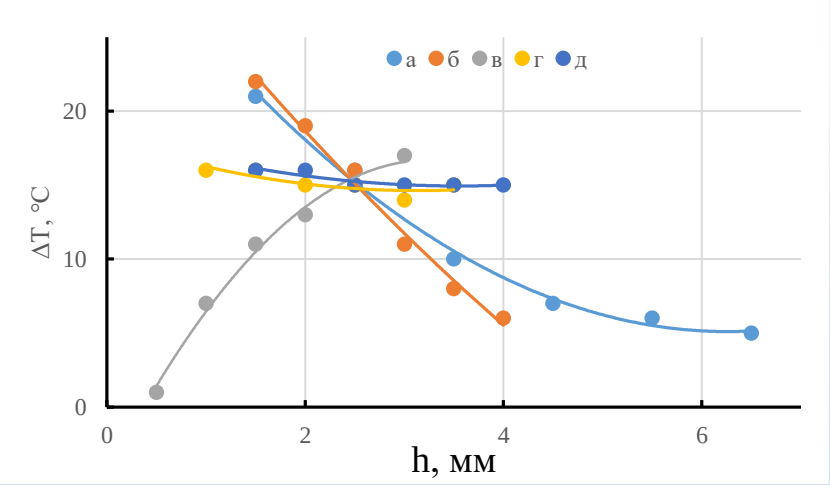
ВПЛИВ КОНФІГУРАЦІЇ ЕЛЕМЕНТІВ РЕЗИСТИВНОЇ СИСТЕМИ НАГРІВУ НА СТВОРЕННЯ ТЕМПЕРАТУРИ ТА ЇЇ ГРАДІЄНТІВ



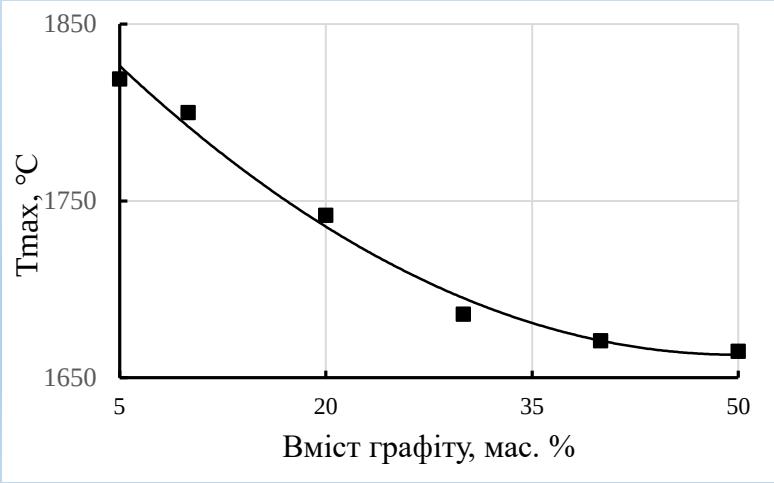
Залежність зміни максимальної температури в ростовій комірці від діаметру композиційного нагрівального елементу



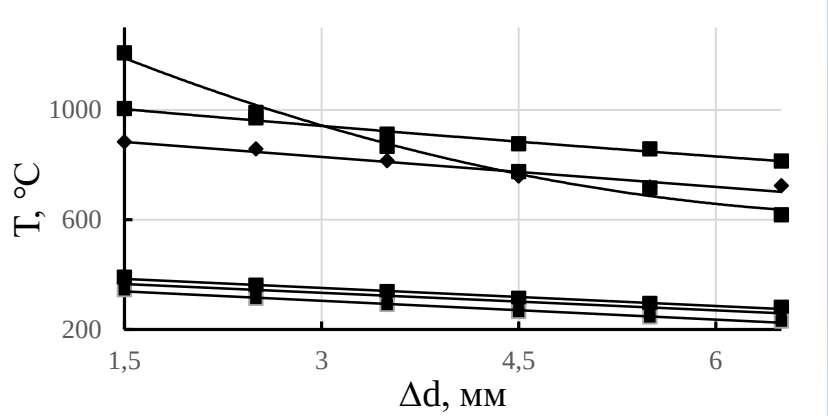
Залежність зміни осьового перепаду температури в ростовій комірці від товщини стінки теплоізолюючого кільця (а), висоти електоізолюючого диску (б), товщини стінки циліндричного нагрівача (в), товщини стінки електроізолючого кільця (г), висоти затравочного диску (д).



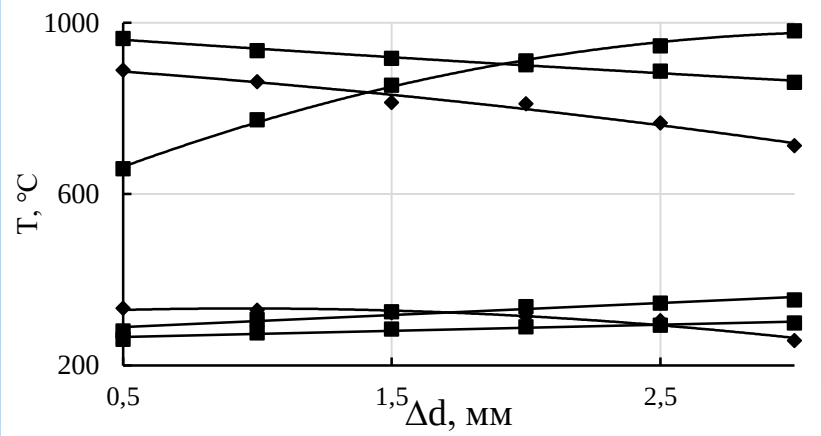
Залежність зміни радіального перепаду температури в ростовій комірці від товщини стінки теплоізолюючого кільця (а), висоти електоізолюючого диску (б), товщини стінки циліндричного нагрівача (в), товщини стінки електроізолючого кільця (г), висоти затравочного диску (д).



Залежність зміни максимальної температури в ростовій комірці від складу композиційного нагрівального елементу.

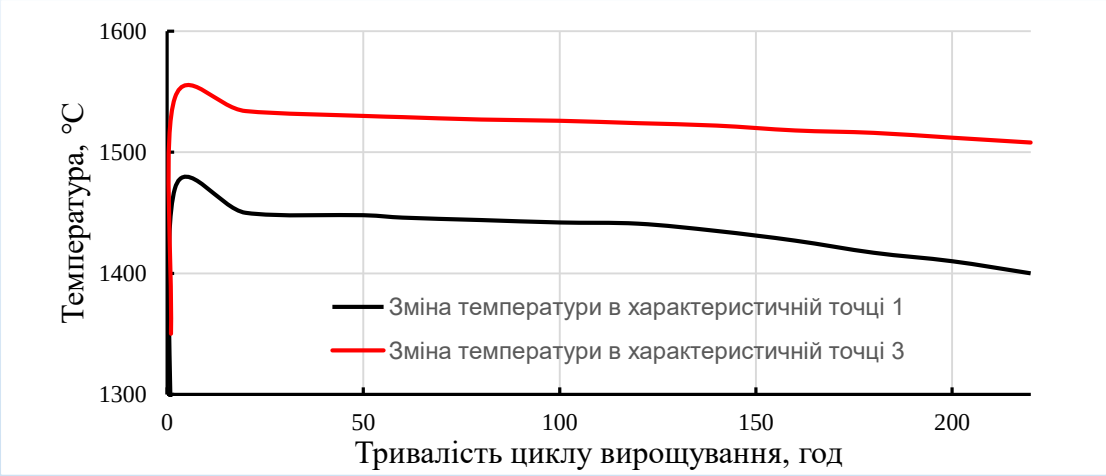


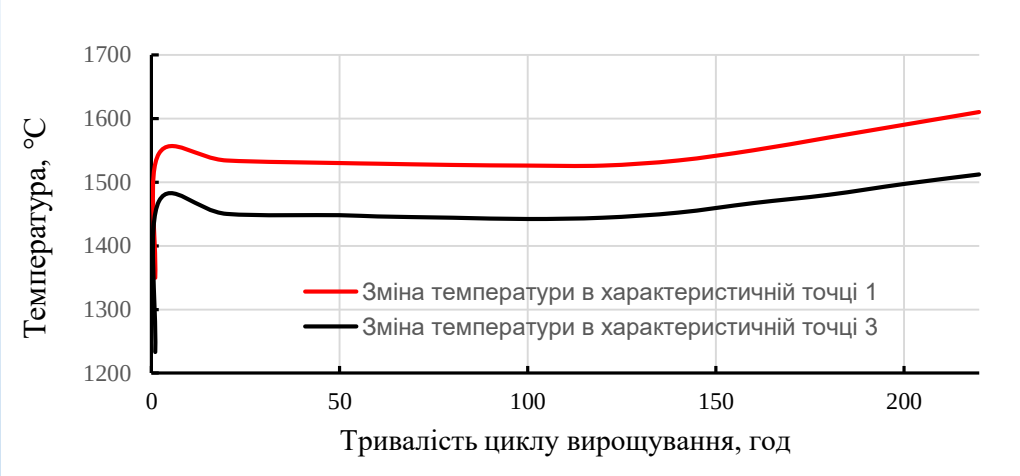
Залежність зміни температури в характеристичних точках від зміни товщини стінки теплоізолюючої втулки.

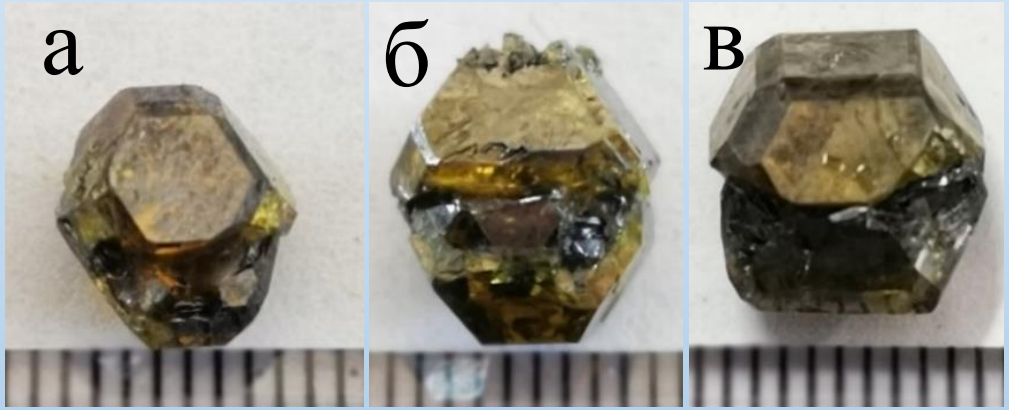


Залежність зміни температури в характеристичних точках ростової комірки від діаметру композиційного нагрівального елементу.

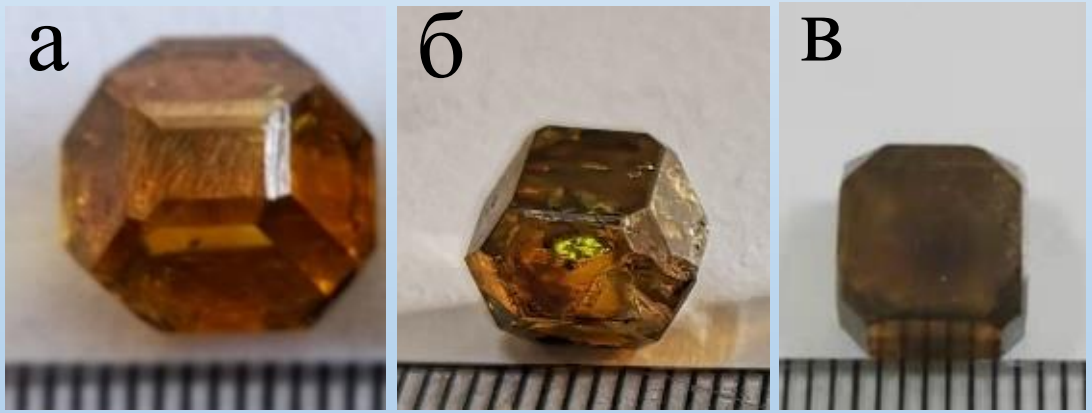
ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ РОСТУ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД УМОВ ВИРОЩУВАННЯ







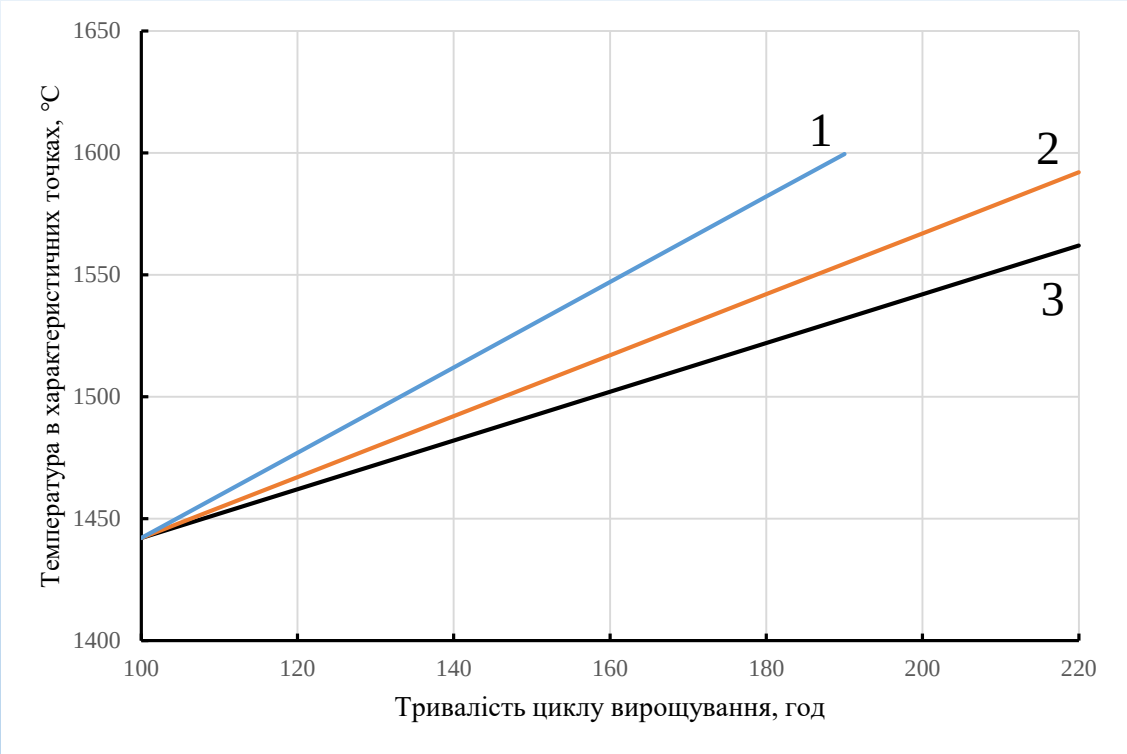
Монокристали алмазу типу I*b* «бінарного» типу: а – тривалість циклу вирощування t=189 год, маса m-6,93 ct, температура вирощування T=1453°C; б - t=178 год, m=7,72 ct, T=1445°C; в – t=192 год, m=8,07 ct, T=1441°C.



Структурно досконалі гранні форми монокристалів алмазу типу Ib: а – тривалість циклу вирощування t=187 год, маса m=9,98 ct, T=1446°C; б – t=185 год, m=8,12 ct, T=1450°C; в – t=181 год, m=6,54 ct, T=1381°C.

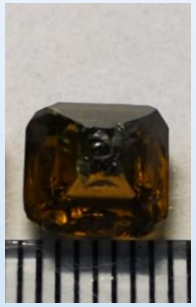
Оптимізація температури вирощування і її градієнтів в межах 1340-1460 °С та 3-10 °С/мм, відповідно, дозволяють вирощувати повногранні форми кристалів октаедричного, кубооктаедричного та кубічного габітусів протягом 80-100 год зі швидкостями до 3-5 мг/год. Після цього часу зміна швидкостей росту та температурних градієнтів приводить до утворення дефектних кристалів, на периферійних частинах яких виникають реберні форми росту; кристал представляє собою сукупність двох субіндивідів, обидва з яких можуть бути високої якості чи один з них може бути вищої чи нижчої якості відносно захоплення включень. Центральна частина є дефектною зоною, що представляє собою недобудовані грані з елементами скелетного росту по причині недостатності вуглецю. Для уникнення утворення таких «бінарних» кристалів потрібно регулювати ростові умови таким чином, щоб температура на поверхні кристалу була в допустимих межах впродовж всього циклу. Це досягається шляхом коректування температури вирощування завдяки зміні теплового балансу в межах 100-220 °С за рахунок зростання температури пуансонів і, як наслідок, зміни температури в локальних областях та характеристичних точках ростової комірки. Підвищення температури пуансонів на 20-70 °С по заданому алгоритму призводить до зміни температури в характеристичних точках 1, 3 на 112-124 °С.

ОТРИМАННЯ ЗРАЗКІВ МОНОКРИСТАЛІВ АМЛАЗУ З ЗБЕРЕЖЕННЯМ РОЗВИТКУ ДОСКОНАЛИХ ГРАННИХ ФОРМ РОСТУ



Зміна температури в характеристичній точці 3 для одержання монокристалів алмазу типу Ib з різними габітусними типами: 1 - для одержання монокристалів октаедричного габітусу ({111} – 75-82 %, {100}- 30-18 %).
2 – для одержання монокристалів кубооктаедричного габітусу ({100} – 30-40 %, {111} – 70-60 %; 3 – для одержання монокристалів кубічного габітусу ({111} – 5-10 %, {100}– 90-95 %).

1



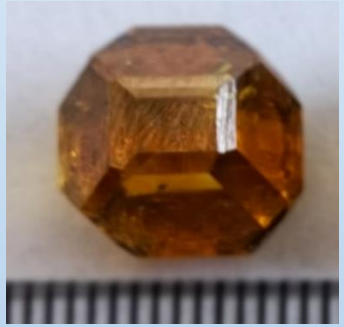
5,51 ct

6,02 ct

7,43 ct

2

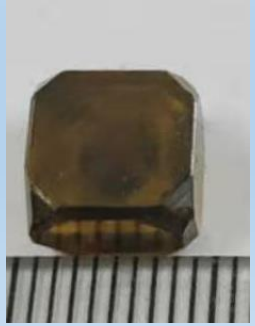
8,52 ct



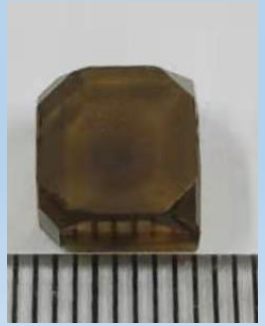
9,98 ct

10,16 ct

3



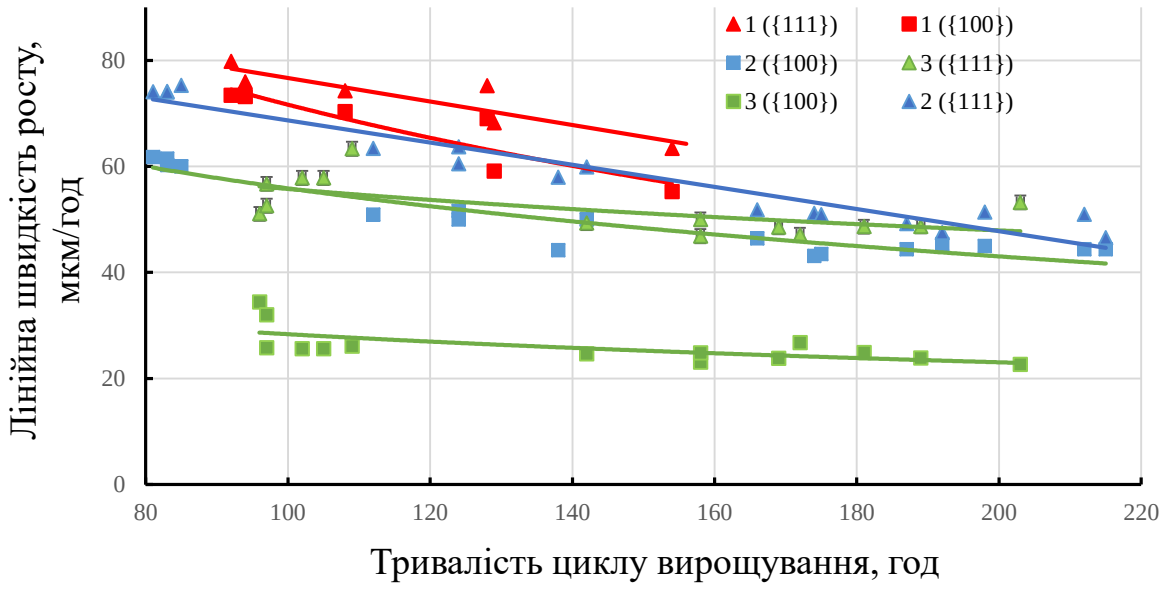
7,01 ct



6,08 ct

8,69 ct

КІНЕТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ АЛМАЗА ТИПУ Ib

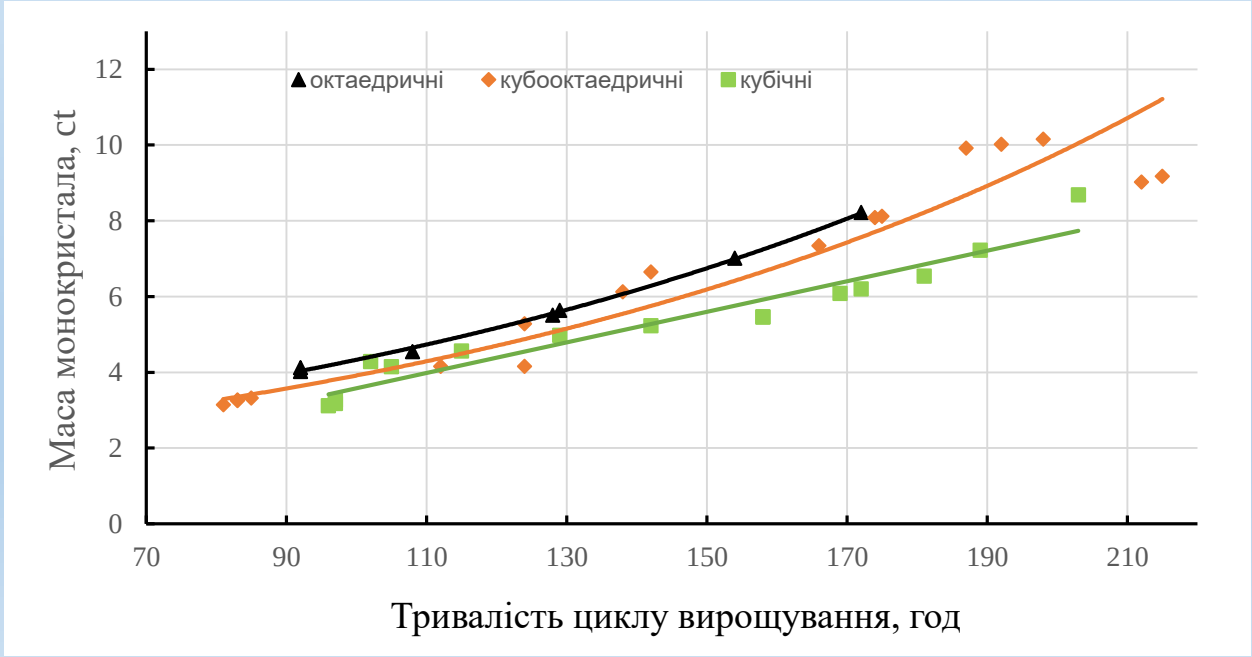


Зміна маси монокристалів алмазу типу I*b* в залежності від тривалості циклу вирощування, де: 1 – кристали з пріоритетним розвитком граней октаедру ({111} – 75-82 %, {100}- 30-18 %); 2 - кристали з рівномірним розвитком граней кубу та октаедру ({111} – 70-60 %, {100} – 30-40 %); 3 – кристали з максимальним розвитком граней кубу ({111} – 5-10 %, {100} – 90-95 %)

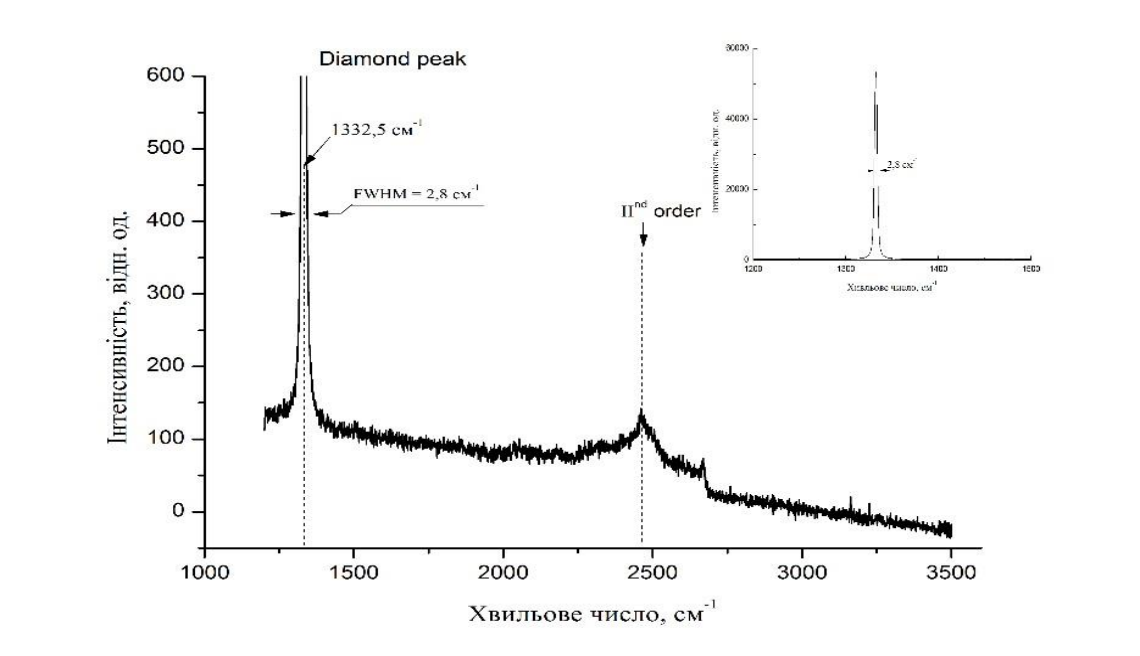
Кубічний габітус	V_m=-0,79601+ 0,05102t
Кубооктаедричний габітус	V_m= 2,44037-0,01291t + 2,68315·$10^{-4}t^2$
Октаедричний габітус	V_m= 3,16406-0,0137t + 1,88835·$10^{-4}t^2$

Октаедричний габітус	V{111} = 103,00203 -0,22754t V{100} = 99,7338 -0,25299t
Кубооктаедричний габітус	V_L{111}= 89,58974-0,20909t V_L{100}= 68,99332- 0,13107t
Кубічний габітус	V_L{111}= 63,55378-0,07998t V_L{100}= 33,599-0,05394t

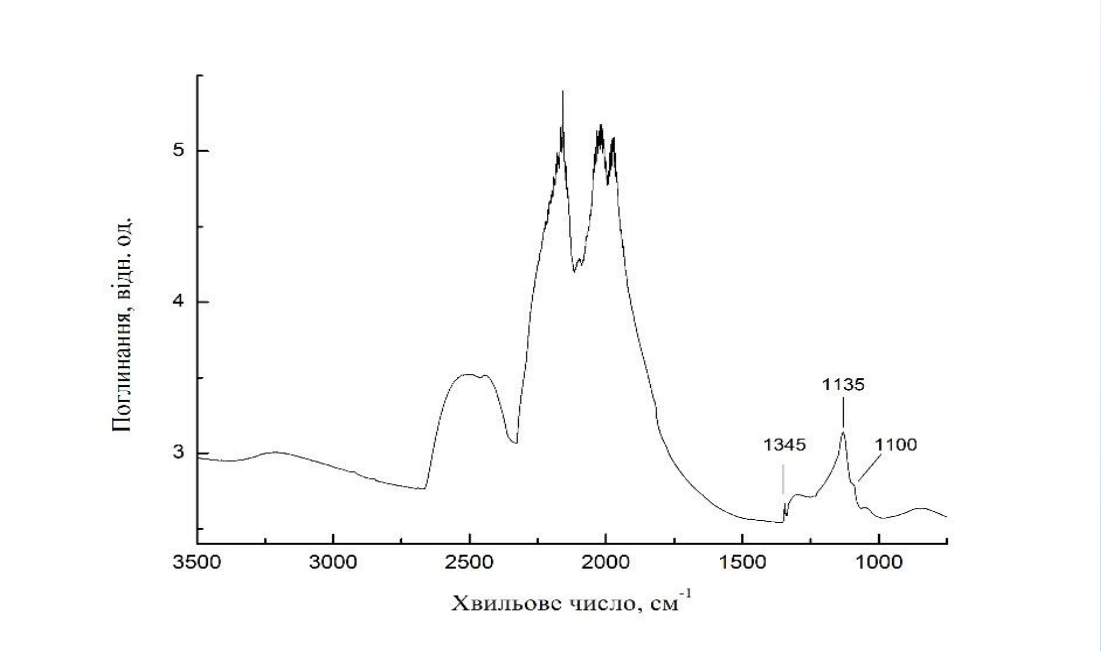
Зміна лінійних швидкостей росту монокристалів алмазу типу I*b* при вирощуванні: 1 – кристали з пріоритетним розвитком граней октаедру ({111} – 75-82 %, {100}- 30-18 %); 2 - кристали з рівномірним розвитком граней кубу та октаедру ({111} – 70-60 %, {100} – 30-40 %); 3 – кристали з максимальним розвитком граней кубу ({111} – 5-10 %, {100} – 90-95 %).



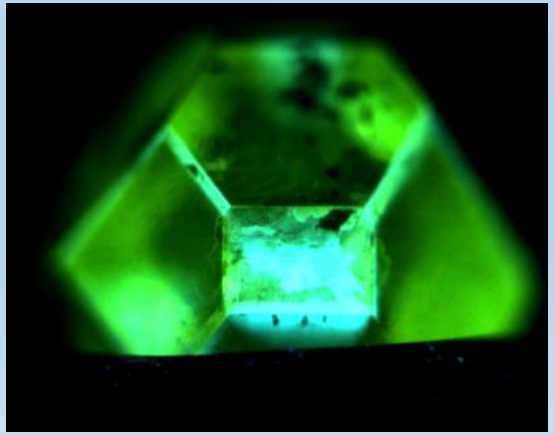
ДЕФЕКТНО-ДОМІШКОВИЙ СКЛАД МОНОКРИСТАЛІВ АЛМАЗА

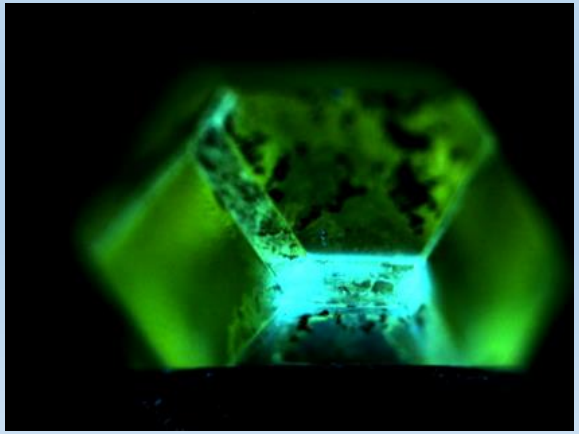


Значення раманівських піків першого порядку (1332 $см^{-1}$) та їх напівширина (FWHM~2,8 $см^{-1}$) свідчать про високу якість отриманих кристалів.



Результати ІЧ-спектроскопії. Всі кристали містять одиночні парамагнітні атоми азоту в положенні заміщення (С-дефект), що проявляються в спектрах ІЧ-поглинання у вигляді характерних систем смуг при 1345, 1135 та 1100 $см^{-1}$. Такі кристалі відносяться до типу I*b*, згідно фізичної класифікації. Вміст парамагнітного азоту в кристалах складає $(4,2–4,4)\cdot10^{19}$ $см^{-3}$ (240-250 ppm).

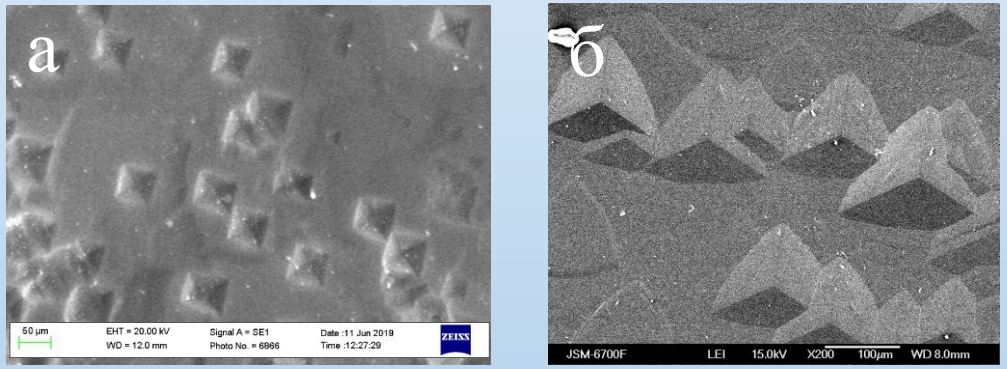




Інтенсивність флуоресценції в монокристалах алмазу типу I*b*. Жовтувато-зеленим кольором флуоресціюють кубічні сектори алмазів типу I*b*, а октаедричні сектори значною мірою інертні, сектори росту ромбододекаедра та тетрагон-триоктаедра мають тенденцію до флуоресценції блакитного кольору.

ВИЗНАЧЕННЯ ЩІЛЬНОСТІ ДИСЛОКАЦІЙ

Швидкість росту, мг/год	Температура вирощування, °С	Температура травлення, °С	Час травлення, хв	Щільність дислокацій, $см^{-2}$	
				Грань (100)	Грань (111)
до 5	1340 – 1380	650	60	$710^2 – 3·10^3$	$0,8·10^5 – 2·10^5$
до 11	1400 – 1460	650	60	$7·10^4 – 9,1·10^4$	$5·10^5 – 7·10^5$

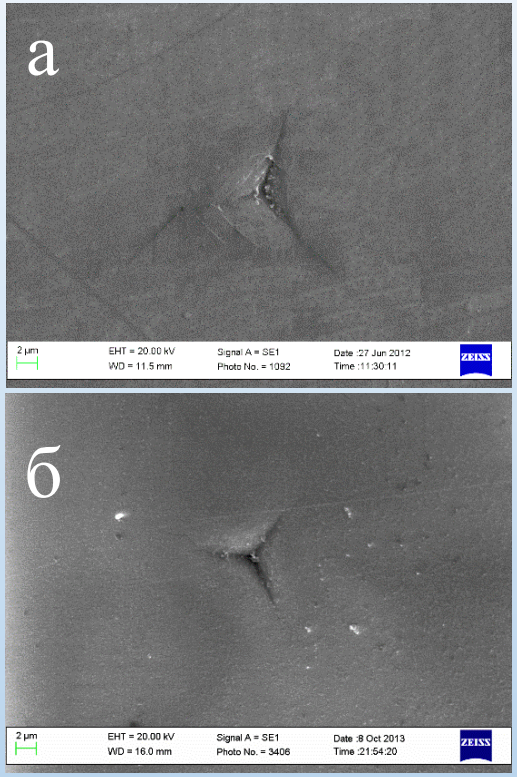


Зображення типових ямок травлення на гранях монокристалу: а – кубічна грань; б – октаедрична грань.

Використання методів вибіркового травлення дозволило встановити, що щільність дислокацій для монокристалів октаедричного та кубооктаедричного габітусу складає 10^2-10^5 $см^{-2}$; вона зростає при зменшенні температури вирощування і зменшується при зростанні швидкості росту. Для кристалів кубічного габітусу, які вирощуються при температурах ≈1320-1380 °С щільність дислокацій складає $(1÷5)·10^3$ $см^{-2}$ в секторах куба і $7·10^4$-10^5 $см^{-2}$ в зонах цих секторів, що примикають до секторів росту октаедра.

МІКРОТВЕРДІСТЬ МОНОКРИСТАЛІВ АЛМАЗА

Кут заточки індентора, град	Мікротвердість, ГПа
Кімнатна температура	
55	**112,8 – 113,5**
60	**109,4 – 110,2**
65	**105,9 – 107,3**
70	**101,9 – 102,7**
Т = 900 °С	
60	**57,6 – 59,6**
62,5	**47,1 – 47,5**
65	**45,8 – 46,8**
67,5	**43,2 – 44,1**
70	**40,46 – 41,3**



Відбитки мікротвердості: а – кімнатна температура, γ=65°, навантаження на індентор 500 г; б – Т= 900 °С , γ=60°, навантаження на індентор 250 г.

Визначення мікротвердості алмазів типу I*b* відбувалось на кубічній грані, при кімнатній температурі на приладі ПМТ-3, та при температурі 900 ºС на установці УІМВ-1 алмазними трьохгранними інденторами (піраміда Берковича). При кімнатній температурі мікротвердість монокристалів типу I*b* – 101,9 – 113,5 ГПа, а при температурі 900 ºС – 47 ± 7 ГПа.

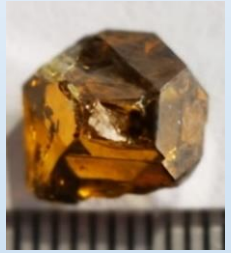
ПИТОМА МАГНІТНА СПРИЙНЯТЛИВІСТЬ

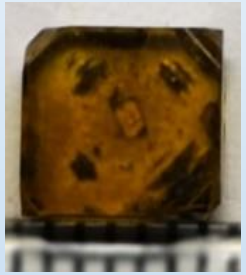
Результати вимірювань показали, що компоненти сплаву розчинника не входять в кристалічну гратку монокристалів алмазу типу I*b* як домішки заміщення чи впровадження. Значення магнітної сприйнятливості, що фіксуються, є результатом входження в кристали металічних включень; при їх відсутності магнітна сприйнятливість дорівнює нулю

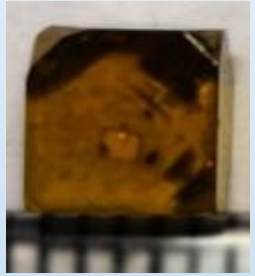
№ п.п.	Маса монокристала, ct	Питома магнітна сприйнятливість, $м^3/кг$
1	10,16	$-0{,}24 \times 10^{-8}$
2	10,02	0×10^{-8}
3	8,09	34×10^{-8}
4	7,39	$17{,}1 \times 10^{-8}$
5	5,95	0×10^{-8}
6	6,08	0×10^{-8}
7	4,39	0×10^{-8}
8	5,47	$-0{,}24 \times 10^{-8}$
9	4,28	145×10^{-8}
10	5,18	278×10^{-8}
11	6,27	209×10^{-8}
12	7,25	107×10^{-8}
13	6,65	564×10^{-8}

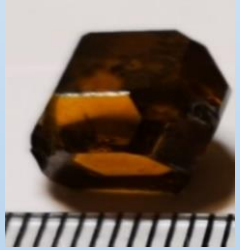
1

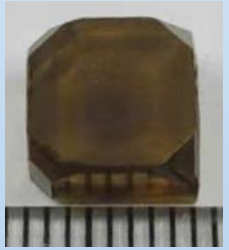
2

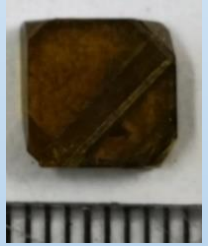

3


9


10


4


5


6

11

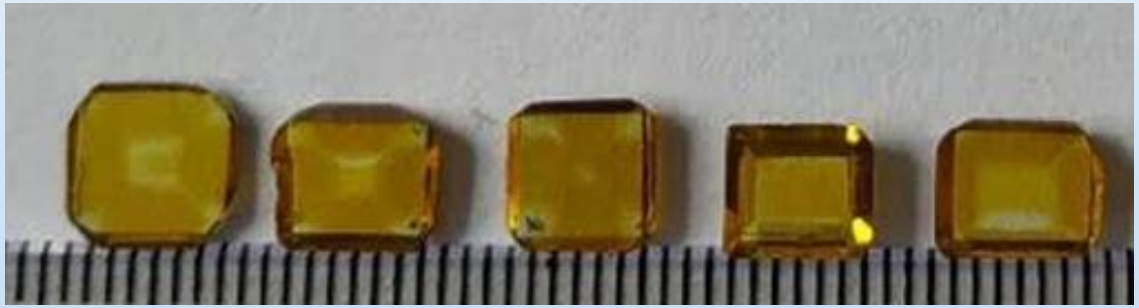
12

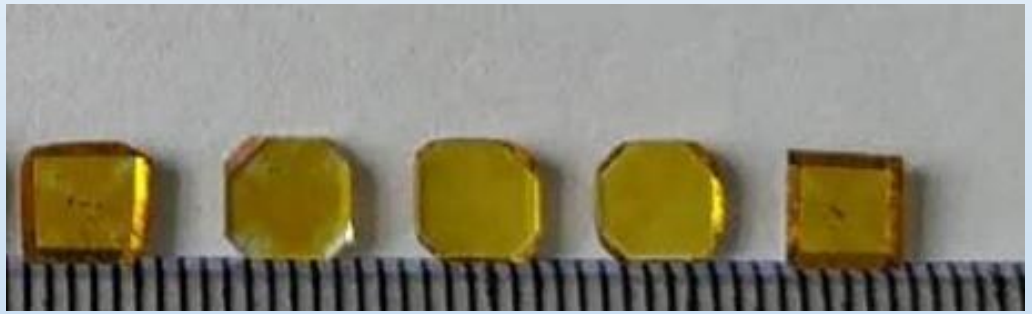
7

8

13

ПЛАСТИНИ, ОДЕРЖАНІ З КРИСТАЛІВ КУБІЧНОГО ГАБІТУСУ, ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ В ПРОЦЕСАХ ГОМОЕПІТАКСІАЛЬНОГО ВИРОЩУВАННЯ АЛМАЗА МЕТОДОМ CVD





1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
7,8x7,6 мм h=1 мм	7x6 мм h=1,2 мм	6,9x6,9 мм h=1 мм	6,8x6 мм h=1,2 мм	7,6x6,2 мм h=1,2 мм	5,8x5,4 мм h=1 мм	5,7x5,5 мм h=1 мм	5,6x5,6 мм h=1 мм	5,7x5,4 мм h=1,2 мм	5,3x5,3 мм h=1,1 мм

Найбільш перспективне застосування кристалів алмазу, отриманих в результаті виконання дисертаційної роботи, у якості ріжучих елементів для машинобудування, тепловідводів та теплостоків електронних силових елементів і особливо для використання в процесах гомоепітаксіального вирощування алмазів методом CVD.

В роботі вирішено актуальну науково-технічну задачу з вирощування структурно досконалих монокристалів алмаза на затравці методом температурного градієнта з використанням шестипуансонного пресу кубічного типу CS-VII в ростовій системі на основі Fe-Ni-C; вивчення особливостей спрямованого керування параметрами росту та їх впливу на формування габітусу монокристалів дозволило, в залежності від *p-T* умов вирощування, отримати алмази типу I*b* масою до 10 каратів з різним ступенем розвитку граней куба чи октаедра.

Основні висновки та результати роботи полягають у наступному:

1. Розроблено конструкцію контейнера для введення термопар в ростову комірку шестипуансонних пресів кубічного типу та спосіб їх ізоляції, що дозволило підвищити точність вимірювання температур під час проведення циклів вирощування.
2. Виготовлено і введено в експлуатацію блоки керування параметрами росту алмаза та охолодження пуансонів для шестипуансонного пресу CS-VII з можливістю роботи в автоматичному режимі з тривалістю циклів вирощування до 220 год та більше; передбачає можливість задання параметрів з використанням циклограм навантаження та нагріву; система дозволяє контролювати процес вирощування по даним струму та напруги на вторинній обмотці силового трансформатора; точність стабілізації потужності складає ± 0,1% чи ±5 Вт.
3. Розроблено конструкцію ростової комірки та визначено конфігурацію резистивної системи нагріву для вирощування монокристалів алмаза типу I*b* масою від 5 до 10 каратів методом температурного градієнту.
4. Вперше розроблено методику вимірювання тисків, яка дозволяє за допомогою резистометрії визначати величини тисків по різниці температур фазових перетворень в реперних датчиків Fe-Co та Ag-Cu.
5. Розроблено метод побудови характеристик навантаження ростової комірки пресу CS-VII для визначення значень тисків при температурах до 1400 ºС, що дозволяє оцінювати ефективність стиснення до 6,5–7 ГПа при температурах 1300–1400 ºС та проводити порівняння придатності використання матеріалів та конфігурації деталей, виготовлених з них.
6. Вперше вивчена кінетика росту монокристалів алмаза типу I*b* на одиничній затравці в області термодинамічної стабільності при тиску 6–6,2 ГПа в шестипуансонному пресі кубічного типу CS-VII при контролі температури кристалізації за допомогою термопарних датчиків впродовж часу вирощування, що дозволило отримувати зразки масою до 10 каратів.
7. Показано, що збільшення маси вирощеного кристала зі збереженням повногранних форм протягом всього циклу вирощування забезпечується шляхом зміни теплового стану ростової комірки з підвищенням температури вирощування зі швидкістю 0,3–1 ºС/год, починаючи з 80–100 годин часу вирощування.
8. Розроблено дослідно-промислову технологію отримання структурно досконалих повногранних кристалів типу I*b* кубооктаедричного габітусу масою від 5 до 10 каратів з можливістю варіювання розвитку граней куб/октаедр з співвідношенням 90/10–30/70 %.

Наукова новизна

1. Вперше на основі вивчення кінетики росту монокристалів алмаза на одиничній затравці від грані (100) в області термодинамічної стабільності при тиску 6,0–6,2 ГПа в шестипуансонному пресі кубічного типу CS-VII встановлено, що для одержання зразків з пріоритетним розвитком граней куба або октаедра температура започаткування росту алмаза повинна підтримуватися на рівні 1300–1350 ºС та 1400–1450 ºС, відповідно;
2. Вперше вивчено кінетику росту монокристалів алмаза октаедричного, кубооктаедричного та кубічного габітусів на одиничній затравці при збільшенні маси від 5 до 10 каратів, визначено головну необхідну умову одержання структурно досконалих повногранних форм алмаза типу I*b* в процесі вирощування: підтримання масових швидкостей росту не вище 3, 7 і 11 мг/год при досягненні монокристалом значень маси 5, 7 та 10 каратів, відповідно;
3. Вперше шляхом використання резистометрії розроблено методику побудови характеристики навантаження ростової комірки шестипуансонного преса CS-VII для визначення значень тисків при температурах до 1400 ºС, яка дозволяє оцінювати ефективність стиснення до 7 ГПа при температурах 500–700 ºС та 1150–1400 ºС з використанням датчиків Fe–Co і Cu–Ag, відповідно, а також придатність використання матеріалів ростової комірки та конфігурації деталей, виготовлених з них;
4. Показано, що збільшення маси вирощеного кристала зі збереженням повногранних форм протягом всього циклу вирощування необхідно забезпечувати шляхом зміни теплового стану ростової комірки, що полягає у поступовому підвищенні температури зі швидкістю 0,3–1,0 ºС/год, починаючи з 80–100 год після початку процесу вирощування.

Практична цінність одержаних результатів

1. Розроблено конструкцію контейнера з ростовою коміркою для вирощування монокристалів алмаза типу I*b* на одиничній затравці масою від 5 до 10 каратів методом температурного градієнта; розроблено дослідно-лабораторну технологію для отримання структурно досконалих повногранних кристалів кубооктаедричного габітусу з можливістю варіювання розвитку граней куб/октаедр у співвідношенні (%) 10/90–70/30, а також сплощених пластин кубічного габітусу.
2. Розроблено системи та виготовлено і введено в експлуатацію блоки керування процесом росту монокристалів з охолодженням пуансонів шестипуансонного преса CS-VII і можливістю роботи в автоматичному режимі при тривалості циклів вирощування до 220 годин та більше.
3. Визначено методичні підходи вимірювання температур в характеристичних точках ростової комірки з використанням термопарних датчиків платина–платина-родій (ПП1) та виводом сигналу термопар шляхом їх під’єднання до натискаючих пуансонів; виконана калібровка показань термопар, завдяки чому можливо проводити процес вирощування з безперервним контролем температури впродовж часу циклу вирощування.
4. Дослідно-лабораторний спосіб вирощування структурно досконалих монокристалів алмаза типу I*b* масою від 5 до 10 каратів пройшов виробничі випробування в промислових умовах та отримав позитивну оцінку для впровадження
5. В умовах ТОВ «Алькор-Д» проведена дослідно-промислова перевірка дослідно-лабораторної технології вирощування. Встановлено, що в порівнянні з традиційною схемою вирощування розроблена технологія дозволяє підвищити продуктивність процесів вирощування в 2-3 рази. Також результати роботи використовуються на заводах «Best» (м. Цзинань, КНР) та «Алькор–Д» (м. Київ, Україна).
6. Зразки монокристалів алмаза, отриманих в ході виконання роботи, пройшли виробничі випробування в умовах «ІФТТМТ ННЦ ХТФІ», де з них виготовлялись підкладинки, що використовувались в процесах гомоепітаксіального вирощування алмаза методом CVD, на що був отриманий акт випробувань з високою оцінкою.