

О.С. Гуцу, А. В. Бурченя, В. В. Лисаковський, Г. Д. Ільницька
Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М.Бакуля, Київ, Україна

ОСОБЛИВОСТІ ПЕРЕКРИСТАЛІЗАЦІЇ ГРАФІТА В АЛМАЗ ПРИ ВИРОЩУВАННІ МОНОКРИСТАЛІВ АЛМАЗА МЕТОДОМ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДІЄНТА

Представлені результати дослідження кінетики перетворення графітового джерела вуглецю в алмаз при його перекристалізації з використанням метода температурного градієнта. Встановлено, що співвідношення між металом та перекристалізованими зернами алмазу становить 33: 67 ± 1 об. %. Вивчено кінетику перетворення графіт → алмаз в джерелі вуглецю залежно від часу перекристалізації.

Ключові слова: монокристал алмаза, високі тиски, кінетика перекристалізації, метал - розчинник.

Рис. 3. Табл. 1. Літ. 4.

О. С. Гуцу, А. В. Бурченя, В. В. Лысаковский, Г. Д. Ильницкая

ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГРАФИТА В АЛМАЗ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА МЕТОДОМ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДИЕНТА

Представлены результаты исследования кинетики превращения графитового источника углерода в алмаз при его перекристаллизации с использованием метода температурного градиента. Установлено, что соотношение металла к перекристаллизованным зернам алмаза составляет 33:67 ±1 об.%. Изучена кинетика превращения графит→алмаз в источнике углерода в зависимости от времени перекристаллизации.

Ключевые слова: монокристалл алмаза, высокие давления, кинетика перекристаллизации, металл-растворитель.

O. S. Hutsu, A. V. Burchenya, V. V. Lysakovskiy, G. D. Ilnitskaya

FEATURES OF RECRYSTALLIZATION OF GRAPHITE INTO DIAMOND DURING THE GROWTH OF SINGLE CRYSTALS OF DIAMOND BY THE TEMPERATURE GRADIENT METHOD

Presents results of a study of the kinetics of the transformation of graphite carbon source in the diamond during its recrystallization using a temperature gradient method. It is established that the ratio of metal to the recrystallized grains of diamond is 33:67 ± 1 vol.%. Studied the kinetics of the transformation of graphite→diamond in the carbon source depending on the time of recrystallization.

Keywords: single crystal diamond, high-pressure, kinetics of recrystallization, the metal - solvent.

При вирощуванні монокристаллов алмаза методом температурного градієнта можливо використання джерел вуглецю, первісно сформованих з алмаза або графіта. Використання алмазних джерел ускладнюється через складність їх компактування в початковому стані, а також через достатньо високу ціну алмазних порошків. Крім того, для використання як джерела вуглецю, на ринку доступні тільки шліфпорошки типу I b (інші типи, Ia, IIa, а також IIb обмежені за використанням через неоднорідність властивостей за вмістом азоту і наявності включень), в результаті чого можливо вирощувати тільки монокристали з високим вмістом приміеси азоту (більше $10^{17-18} \text{ см}^{-3}$).

Використання графітових джерел вуглецю на основі високоочищених природних графітів – наприклад, цейлонського “чешуйчатого” графіта, природних графітів китайських родовищ, українського завальєвського графіта, дозволяє забезпечити достатньо мале вміст азоту, в межах $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$, і високу однорідність дефектно-примісного складу вирощених зразків [1-2].

Основною особливістю використання джерел вуглецю з графіта є те, що при розтанутті - розплавленні перекристалізації в алмаз ростова система суттєво зменшує свій об'єм за рахунок збільшення щільності – з $2,26 \text{ г/см}^3$ (графіт) до $3,56 \text{ г/см}^3$ (алмаз), в результаті чого відбувається зменшення тиску в камері високого тиску. Тому, для забезпечення умов вирощування, а також для проведення розрахунків і комп'ютерного моделювання процесу з використанням достовірних початкових даних, є важливим вивчення особливостей перекристалізації графіту в алмаз в ростових системах, призначених для вирощування структурно-ідеальних монокристаллов алмаза при високих тисках.

В даній роботі досліджено кінетику перетворення графітового джерела вуглецю в алмаз при його перекристалізації. В експериментах використовували апарат високого тиску (АВД) типу тороїд С40 з діаметром камери високого тиску 40 мм, що дозволяє досягати значень тиску до 7.5 ГПа [3-4]. На рис.1 представлено схема збирання ростової камери АВД

С40 для проведения экспериментов по перекристаллизации графита в алмаз на затравке при использовании метода температурного градиента. Исходный источник углерода цилиндрической формы формировали путем прессования графита марки ГСМ-1 чистотой 99.8% ($d=13.8\text{мм}$, $h=4.5\text{мм}$), который в ростовом объеме располагался над металлом-растворителем ($\text{Fe}-3.8\text{ мас. \% Al}$). Исходные давление и температура в ростовом объеме составляли $6.1 \pm 0,1\text{ ГПа}$ и $1420 \pm 5^\circ\text{C}$, причем температура на протяжении всего процесса перекристаллизации графита в алмаз поддерживалась постоянной. В результате процесса переноса углерода и варьирования алмаза на затравках кристаллизовались монокристаллы кубооктаэдрического габитуса; как показали исследования с применением ИК – спектроскопии, эти кристаллы относятся к типу Па.

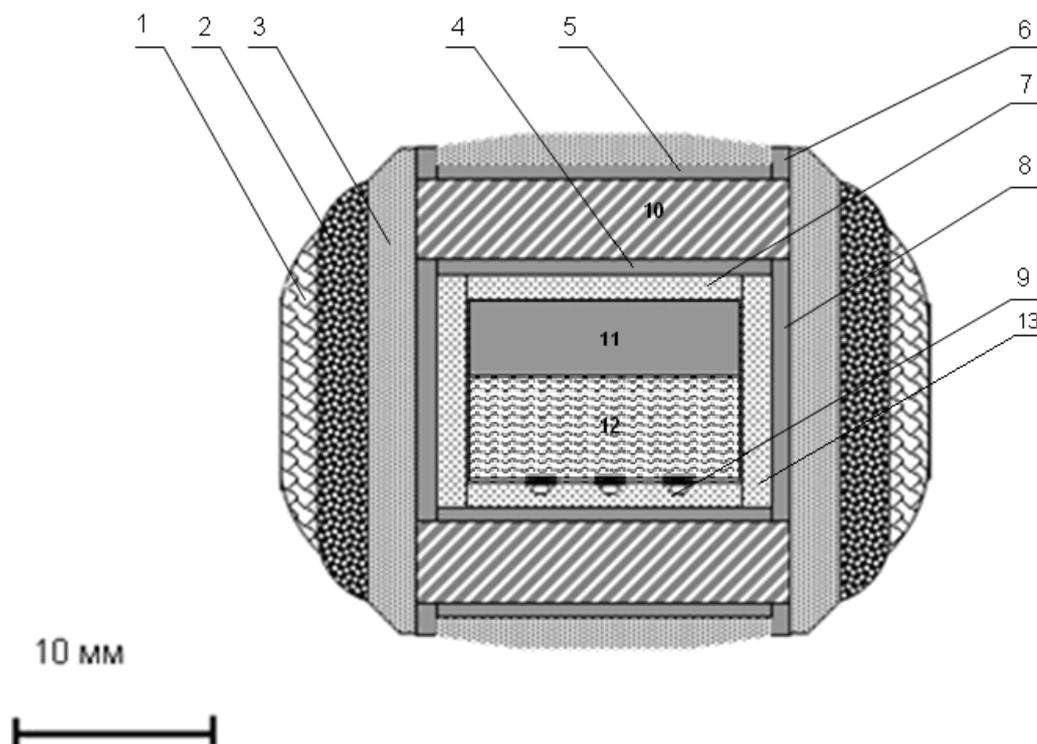


Рис. 1. Схематическая сборка ячейки: 1, 2 – детали контейнера; 3 – внутренняя теплоизоляционная втулка; 4, 5 – распределительные диски; 6 – кольцевой токоввод; 7, 13 – изоляция реакционного объема; 8 – графитовый трубчатый нагреватель; 9 – затравочные кристаллы; 10 – нагревательный элемент; 11 – источник углерода; 12 – металл – растворитель

Первая фаза цикла выращивания алмазов на затравках представляет собой совмещенные по времени процессы перекристаллизации источника в алмаз и насыщения металла-растворителя углеродом от графитового источника.

Исследование перекристаллизации графита в алмаз было выполнено следующим образом. Для процесса выращивания монокристаллов на затравке было установлено, что полная перекристаллизация источника происходит в течение 250 – 280 с. Для 20 экспериментов с такой продолжительностью цикла выращивания были собраны образцы перекристаллизованных в алмаз источников углерода, которые содержали также металл – растворитель, проникший в них при уменьшении объема, сопровождающего переход графит→алмаз. При обработке этих образцов «царской водкой» (смесь 1/3 HNO_3 азотной и 2/3 HCl соляной кислот) они уменьшали свою массу за счет растворения металла. После этого выполнялось сплавление остатков источника с KOH и KNO_3 , которое позволило очистить источник от остатков графита и других примесей. Как показали результаты химического и рентгенофазового анализов, обработанный таким образом источник углерода не содержит исходного графита и предоставляет собой практически 100% алмаз. Результаты взвешивания 20 исходных источников углерода после воздействия температуры в течение 300 с, а также после обработки в «царской водке» и сплавления в щелочах приведены в таблице.

Таблиця 1.

Результаты взвешивания исходных источников углерода после воздействия высоких давлений и температуры в течении 140 мин., обработки в «царской водке» и сплавления в щелочах

1. Масса исходного источника углерода, г	2. Масса источников после обработки в смеси кислот, г	3. Масса источников после сплава в щелочах, г
30,1449	14,3188	14,3218

Расчет показывает, что алмаз, оставшийся после химических обработок (14,3218 г), составляет 0,905 к массе растворенного металла (15,8261 г, разница масс в колонках 1 и 2 приведенных в таблице). Исходя из этого, в первом приближении, соотношение алмаза и металла в источниках углерода после проведения термобарической обработки составляет 47,5 мас.% к 52,5 мас. %; в пересчете на объемные проценты получается, что доля алмаза в источнике после проведения термобарической обработке составляет 67 об.%, а доля металла – растворителя - 33%.

На рис.2 приведен общий вид поверхности поликристалла алмаза, образовавшегося в результате перекристаллизации графита в растворителе Fe – 3,8 % Al, после обработки в кислотах и сплавления в щелочах.

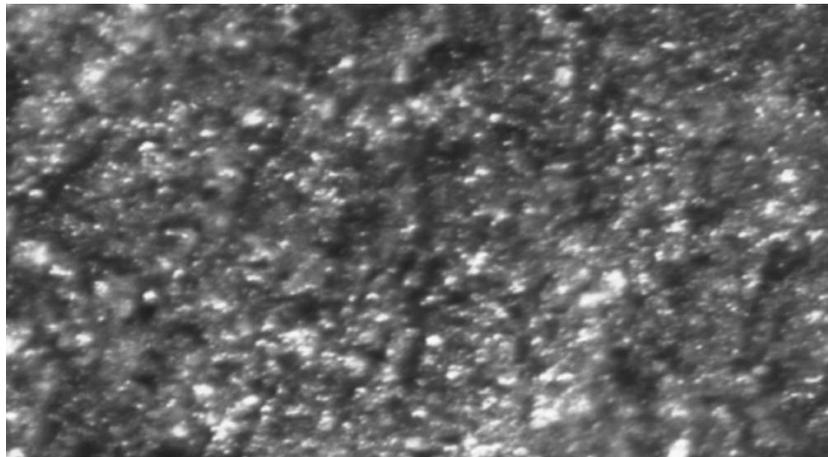


Рис. 2. Общий вид поверхности поликристалла алмаза (источник углерода), образовавшегося в результате перекристаллизации графита в расплаве FeAl

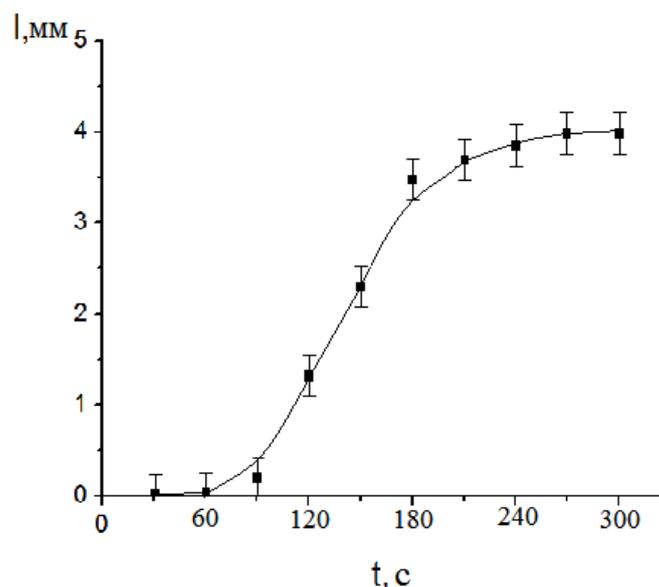


Рис. 3. Изменение высоты алмазного слоя для источника углерода при переходе графит-алмаз, $P = 6,1 \pm 0,1$ ГПа, $T = 1420 \pm 5$ °C

Определение высоты алмазного слоя в зависимости от времени выхода на рабочую температуру (1420 ± 5 °С) показало, что практически 80 % объема источника перекристаллизуется в алмаз в течение 180 с. (рис.2), однако полная перекристаллизация источника происходит в течении 300 с. Как следует из результатов химического и рентгенофазового анализов, после этого времени источник углерода не содержит исходного графита - источник состоит только из смеси алмазных зерен и металла-растворителя, который заполняет межзеренное пространство (рис. 3).

Таким образом, результаты экспериментов показали, что соотношение между перекристаллизованными зернами алмаза и металла составляет $67:33 \pm 1$ об.%. Изучена кинетика превращения графит→алмаз в источнике углерода в зависимости от времени перекристаллизации.

Полученные результаты имеют большое значение для определения тепловых характеристик компонентов ростовых систем, использующихся при выращивания монокристаллов алмаза методом температурного градиента; они позволяют значительно повысить точность расчетов по распределению температур и концентраций углерода в ростовом объеме с применением метода конечных элементов.

1. Свойства конструкционных материалов на основе углерода: Справ./Под ред. В.П. Соседова. – М.: Металлургия, 1975. – 336 с.
2. Исследование теплофизических свойств материалов реакционного сосуда и их влияния на работоспособность кристаллов алмаза и свойства примесей в них: Отчёт о НИР / Ин-т сверхт. Материалов АН УССР. – Киев, 1978. – Т.1. – Исследование теплофизических свойств материалов реакционного сосуда. – 213 с.
3. Тонков Е. Ю. Фазовые диаграммы соединений при высоком давлении // М. – Наука, 1983. – 280 с.
4. Sonin V. M., Sokol A. G. Development of DTA method on multipunch high pressure apparatus // Experimental Researches of crystallisation of diamond in metal systems. – Novosibirsk., 1983. – С. 78–82.

Стаття надійшла до редакції 24.04.2015.