

УДК 621.373.826+548.51

**ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ИСКУССТВЕННЫХ АЛМАЗОВ
ВАКУУМНЫМ ИОННО-ЛУЧЕВЫМ И ЛАЗЕРНЫМ ФОРМИРОВАНИЕМ
АЛМАЗОПОДОБНОЙ ФАЗЫ В РЕАКЦИОННОЙ ШИХТЕ****канд. физ.-мат. наук, доц. С.В. ШАЛУПАЕВ, В.П. МОРОЗОВ, А.Е. ШЕРШНЕВ
(Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины)**

Исследуются возможности повышения выхода реакции синтеза искусственных алмазов каталитическим методом путем внедрения нанокристаллических зародышей алмазной фазы в реакционную шихту на этапе ее подготовки. Предлагается способ формирования углеродной алмазоподобной пленки на поверхности чешуек графита и металла-катализатора вакуумным лазерным испарением графитовой мишени с одновременным ионно-лучевым ассистированием. Анализируются данные результатов производственных испытаний синтеза искусственных алмазов из реакционной шихты, модифицированной внедрением нанокристаллических зародышей алмазной фазы.

Начальные попытки синтезировать алмаз базировались только на сведениях об условиях образования алмазов в природе, где условия температур и давлений обеспечивают рост крупных кристаллов в наиболее плотной упаковке. Несмотря на все попытки исследований происхождения природных алмазов из разных месторождений, до сих пор не сложилась общая теория их формирования.

Попытки моделирования природных процессов с помощью мощной прессовой техники привели к успешному преобразованию графита в алмаз при высоких значениях давления и температур. Однако пришлось существенно превысить параметры, характерные для пород-спутников алмазов [1].

Эксперименты показали, что при каталитическом синтезе зарождение алмазных кристаллов возможно на протяжении всего периода выдержки графитометаллической реакционной смеси в соответствующих условиях температуры и давления. При этом очевидно, что наиболее крупные кристаллы зарождались в момент начала реакции синтеза. Различными опытами было установлено, что скорость роста алмаза изменяется от 0,004 мм/с до 2 мм/с с изменением распределения давления и температуры по объему [2].

В ряде работ [1-3] указывается, что кристаллиты графита, находящиеся в расплаве или в непосредственном контакте с катализатором, являются активными источниками центров кристаллизации. Образование зародыша алмаза в системе катализатор - углерод намного облегчается, когда в исходном углеродном материале в достаточной степени представлены кристаллы со значительной долей призматических граней, которые обладают наибольшей поверхностной энергией и по сравнению с базисными плоскостями более реакционноспособны.

Авторы предположили, что формирование алмазоподобной углеродной пленки на поверхности графитовой шихты для синтеза искусственных алмазов будет способствовать образованию дополнительных дефектов и карбидных фаз, которые являются активными центрами кристаллизации. Их распад в ходе реакции синтеза за счет процессов адсорбции и химического взаимодействия расплава на поверхности призматических граней приведет к активации роста алмазной фазы. Присутствие в реакционной шихте для синтеза искусственных алмазов нанокристаллических зародышей алмазной фазы должно приводить к облегчению перехода углерода в расплав и увеличению вероятности образования критических зародышей алмаза в процессе синтеза.

Так как, по мнению ряда авторов, использование алмазного порошка в шихте, а также использование алмаза-затравки в процессе синтеза приводит к неоднозначным результатам [4, 5], было предложено использовать в качестве затравки алмазоподобную пленку, которая содержит широкий спектр различных модификаций углерода.

Для нанесения алмазоподобной пленки был использован метод вакуумного формирования алмазоподобных пленок из лазерного эрозионного факела (ЛЭФ) с одновременным ионно-лучевым ассистированием, позволяющий получать пленки с различными заданными характеристиками.

Суть названного метода заключается в том, что графитовая мишень находится в сердечнике низкоэнергетического ионного источника, выполненного по схеме торцевого холловского ускорителя с открытым анодным слоем, позволяющего формировать пучок ионов с энергией 40...200 эВ и имеющего угол разлета ионов 60...90°. Лазерный эрозионный факел начинает формироваться в ионном источнике. В такой комбинации энергия высокоэнергетической части ЛЭФ остается практически неизменной, так как она значительно превышает энергию частиц, формируемых в ионном источнике. Для сравнения энергия

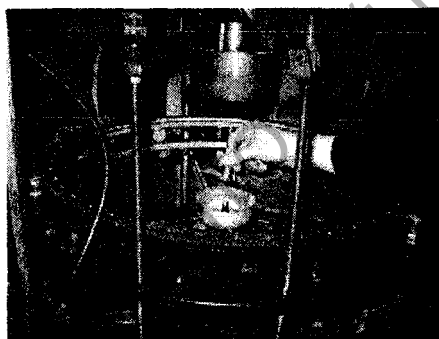
высокоэнергетичной ионной компоненты ЛЭФ составляет порядка 340 эВ, а наибольшая энергия ионов, формируемых в ионном источнике при анодном напряжении 150 В, составляет 150 эВ. Однако основная масса низкоэнергетичной (порядка 10 эВ) нейтральной компоненты ЛЭФ ионизируется и ускоряется до энергий примерно 60... 100 эВ. Для поддержания разряда в ионном источнике в него подается нейтральный газ аргон (Ar). Ионный источник также вносит определенные изменения в геометрию ЛЭФ. Поскольку ионный источник формирует большой угол разлета ионов, то это приводит к тому, что эрозионный факел, находясь под воздействием поля источника, увеличивает свои геометрические размеры. Этот факт хорошо подтверждается экспериментальными данными. Размер пятна продуктов эрозии ЛЭФ в комбинированном методе в два раза превышает размеры пятна, полученного лазером с той же плотностью мощности без ионного источника.

Таким образом, использование комбинированного метода позволило:

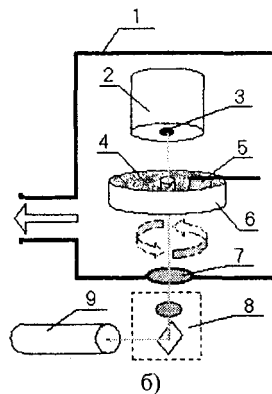
- увеличить энергию низкоэнергетичной части ЛЭФ и ионизировать нейтральную компоненту частиц ЛЭФ, что в свою очередь позволяет получить пленки с меньшим содержанием аллотропных модификаций углерода и содержанием sp- и sp²-связей;
- значительно увеличить площадь напыляемой поверхности по сравнению с лазерным напылением без ионно-лучевого ассистирования;
- увеличить скорость напыления алмазоподобной углеродной пленки, что особенно важно для рассматриваемого случая обработки порошковых материалов в силу большой эффективной площади обработки.

На основании вышеизложенного было сделано предположение о возможности увеличения выхода реакции превращения графита в алмаз и улучшения качественного состава продуктов синтеза при напылении углеродной алмазоподобной пленки на поверхность чешуек графитовой реакционной шихты в вакууме из лазерного эрозионного факела при одновременном ионно-лучевом ассистировании. Такая обработка позволяет создать химический контакт между реакционным графитом и нанокристаллическими зародышами алмазной фазы на этапе подготовки реакционной шихты.

В отличие от нанесения покрытий на массивные, в случае порошковых материалов возникает ряд трудностей, обусловленных специфическими свойствами порошковой среды и характером ее поведения в вакууме: сыпучестью, большой величиной эффективной удельной поверхности, агрегированием отдельных зерен порошка и т.д. Этими обстоятельствами, а также необходимостью реализации вакуумного метода формирования алмазоподобной пленки из ЛЭФ с одновременным ионно-лучевым ассистированием была обусловлена необходимость создания установки, внешний вид и схема которой представлены на рис. 1.



а)



б)

Рис. 1. Общий вид (а) и схема (б) установки для формирования углеродной алмазоподобной пленки на поверхности графитовых чешуек

Установка для формирования углеродной алмазоподобной пленки на поверхности графитовых чешуек в вакууме путем лазерного испарения графита с одновременным ионно-лучевым ассистированием состоит из вакуумной камеры ВУ-1А 1, оборудованной лазером Гои-16 9 с системой фокусировки 7, 8, в которую установлен ионный источник типа «АИДА» 2. Мишень 3 из особо чистого графита, помещенную в ионный источник, обеспечивающий угол разлета плазмы 60...90° и энергию ионов 100...200 эВ, подвергают воздействию сфокусированного лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 1,06$ мкм, модулированной добротности с частотой следования импульсов 30 кГц при длительности импульса $\tau \approx 200$ нс, что значительно повышает скорости обработки компонент шихты и увеличивает верхний порог энергии ионов на 1 – 2 порядка. При этом на инерциальной стадии разлета продуктов эрозии в вакуум ЛЭФ представляет собой поток периферийной высокоэнергетичной части и следующий за ним доионизированный

полем ионно-лучевого источника низкоэнергетичный сгусток, в котором содержится заметная часть продуктов эрозии. По своему действию на поверхность подложки частицы можно подразделить на две группы: высокоэнергетичные частицы, легко образующие в подложке дефекты типа «вакансия», и частицы, участвующие в эпитаксиальном росте пленки. Наличие в ЛЭФ некоторого количества быстрых ионов позволяет получить в поверхностном слое подложки сетку дополнительных центров кристаллизации, что обеспечивает эпитаксиальный рост покрытия при сравнительно небольшой подвижности адсорбированных атомов. Компоненты шихты, представляющие собой порошок графита 4, помещают в специальную емкость 6 под ионным источником. За счет ионно-лучевой обработки графитовой шихты в процессе формирования углеродной алмазоподобной пленки происходит очистка и активация поверхности графитовых чешуек. Кроме того, вследствие бомбардировки ионами Ag адсорбированные атомы углерода приобретают дополнительную подвижность, что приводит как к улучшению качественного состава алмазоподобной пленки (увеличению соотношения $sp^3/sp^2/sp$), так и к повышению равномерности покрытия за счет миграции адсорбированных атомов по поверхности обрабатываемого материала. Для обеспечения обработки больших объемов компонент шихты в едином технологическом цикле предусмотрено устройство 5 для его постоянного механического перемешивания. Контроль напыления осуществляется с помощью резонансного кварцевого измерителя толщины Микрон-5, а также с помощью оптического микроскопа, после разгерметизации камеры.

Аналогично проводилось напыление углеродной алмазоподобной пленки на чешуйки металла-катализатора процесса синтеза искусственных алмазов (сплав Ni - Mn), в результате чего на их поверхности образуется твердый раствор металл - углерод и химический контакт катализатор - алмазная фаза.

Анализ влияния нанесения углеродной алмазоподобной пленки на поверхность графитовых чешуек на этапе подготовки реакционной шихты на увеличение выхода реакции синтеза искусственных алмазов проводился в условиях заводского производства искусственных алмазов на ЗАИ РАУП «Гомельское ПО «Кристалл». Шихтой снаряжали аппараты высокого давления, работающие на одном пресс-станке, с неизменными условиями синтеза (давление, ток электроразряда). Для чистоты эксперимента синтез из обработанной шихты чередовали с синтезом из шихты, приготовленной традиционным образом. Экспериментальные данные по результатам синтеза приведены в табл. 1, 2:

Таблица 1

Результаты реакции синтеза искусственных алмазов из модифицированных компонент шихты

Масса продукта синтеза, г	Извлечено алмазного сырья, кар.	Удельное содержание алмазного сырья в грамме продукта синтеза, кар./г	Выход алмазного сырья с одного пресс-нагружения, кар.
1820	2445	1,34	4,99

Примечание. Нормативная величина удельного содержания алмазного сырья в грамме продукта синтеза составляет 1,25 карата; нормативная величина выхода алмазного сырья с одного пресс-нагружения – 4,5 карата.

Таблица 2

Ситовая классификация и выборочная проверка статической прочности полученных алмазных порошков до овализации

Зернистость алмазного порошка, мкм	Процентное отношение в алмазном сырье, %	Прочность алмазного порошка, Н	Марка алмазного порошка
+250	4,1	–	–
250/200	3,6	–	–
200/160	7,4	–	–
160/125	7,9	–	–
125/100	12,9	5,0	АС4
Итого крупного:	35,9		
100/80	14,7	4,0 Н	АС4
80/63	16,7	4,5 Н	АС 6
63/50	11,9	4,1Н	АС 6
50/40	9,5	–	–
–40	11,3	–	–

Таким образом, проведенные исследования подтвердили, что формирование углеродной алмазоподобной пленки на компонентах реакционной шихты положительно влияет на степень превращения графита в алмаз. Вакуумное осаждение алмазоподобной углеродной пленки на поверхность чешуек реакционной шихты позволяет создать химический контакт между графитом и наноразмерными зародышами алмазной фазы на этапе подготовки шихты, а также между металлом-катализатором и зародышами алмазной фазы, что ведет к увеличению эффективного времени реакции и, соответственно, увеличению выхода реакции синтеза искусственных алмазов, а также улучшению качественного состава продуктов синтеза. Кроме того, обработка порошка графита в вакууме, которая сопровождается ионно-лучевой бомбардировкой и нагреванием, приводит к эффективному обезгаживанию графитовых чешуек и увеличению прессуемости шихты, что ведет к увеличению выхода искусственных алмазов с одного пресс-нагружения.

Предлагаемая технология вакуумного лазерного с ионно-лучевым ассистированием формирования алмазной фазы в реакционной шихте позволила:

- на 10 % увеличить удельное содержание алмазов в единице массы продуктов синтеза;
- на 16 % увеличить выход алмазного сырья с одного пресс-нагружения при 5 %-ном увеличении выхода крупнозернистых фракций (выше 100 мкм).

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Синтетические сверхтвердые материалы: В 3 т. / Редкол.: Н.В. Новиков (отв. ред.) и др. - Киев: Наукова думка, 1986. - Т. 2: Применение сверхтвердых материалов. - 253 с.
- 2 Тхагапсоев Х.Г., Беров З.Ж., Гоов А.А. Металлизация природного алмаза катодным распылением // Синтетические алмазы. - 1976. - № 6. - С. 47.
- 3 Межфазные и капиллярные явления в процессе синтеза алмазов при высоких давлениях в присутствии металлических расплавов / Ю.В. Найдич, О.Б. Логина, В.М. Перевертайло, А.А. Шульженко // Адгезия расплавов и пайка материалов. - 1981. - Вып. 7. - С. 12 - 20.
- 4 Субструктура и свойства поликристаллических алмазов в зависимости от термодинамических параметров спекания / Ю.А. Кочержинский и др. // Влияние высокого давления на структуру и свойства материалов. - Киев: ИСМ АН УССР, 1983. - С. 39-43.
- 5 Прихна А.И., Шульженко А.А., Кацай М.Я. К вопросу о роли кристаллитов графита в процессе синтеза алмазов // Синтетические алмазы. - 1974. - Вып. 4. - С. 3 - 9.