

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи

Ерёмин Сергей Александрович

Аддитивное формирование изделий из алмазных порошков методом СВЧ
плазмохимического осаждения из газовой фазы

05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

кандидат технических наук, доцент

Аникин В.Н.

Москва – 2021

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	5
1 Аналитический обзор литературы	10
1.1 Алмаз и ограниченность его применения	10
1.2 Технология аддитивного формирования.....	11
1.3 Алмазный порошок и методы его получения	13
1.4 Осаждение алмаза из газовой фазы	18
1.5 Способы обработки алмаза.....	21
1.5.1 Применение поддерживающих конструкций	22
1.6 Области применения алмазных пленок.....	24
1.7 Гибридные углеродные структуры.....	25
1.8 Заключение по литературному обзору и задачи исследования	27
2 Материалы и оборудование.....	28
2.1 Схема установки ASTEX	28
2.2 Ход работы на установке для осаждения алмаза из газовой фазы	30
2.3 Алмазные порошки	30
2.4 Сканирующая электронная микроскопия	32
2.4.1 Приставка элементного анализа Aztec.....	33
2.5 Рамановская спектроскопия	34
2.6 Определение теплопроводности алмазных образцов	35
2.6.1 Определение теплопроводности алмазных образцов методом лазерной вспышки	35
2.6.2 Определение теплопроводности алмазных образцов методом интегрального преобразования уравнения Фурье.....	37
2.7 Лазеры для резки алмазных образцов	39
2.7.1 Волоконный лазер.....	39
2.7.2 Лазер на парах меди для резки алмаза.....	41
2.8 Определение плотности методом гидростатическое взвешивание	42
2.9 Метод ЭПР	43
2.9.1 Устройство и принцип работы ЭПР-спектрометра	44
2.10 Фазовый анализ.....	45
2.11 Методика определения пористости	47
2.12 Методика определения размера ОКР	48
3 Основы процесса аддитивного формирования алмазных изделий осаждением из газовой фазы.....	50
3.1 Идея аддитивного формирования алмазных изделий.....	50

3.2 Прототип алмазного 3D принтера	50
3.3 Расчет эффективной глубины проникновения реакции осаждения алмаза из газовой фазы.....	51
4 Исследование процесса осаждения алмаза из газовой фазы в насыпки алмазных порошков	56
4.1 Изучение влияния направления подачи газа на рост алмаза на поверхности затравочных кристаллов	56
4.2 Эксперименты по определению глубины проникновения осаждения алмазной пленки из газовой фазы.....	57
4.3 Рост алмаза из газовой фазы в условиях принудительной прокачки газа	61
4.3.1 Особенности конструкции установки для роста алмаза из газовой фазы.....	61
4.3.2 Влияние размера порошка на рост алмаза из газовой фазы в условиях прокачки газа.....	70
4.3.3 Определение глубины проникновения роста алмаз из газовой фазы в условия принудительной прокачки газа.....	73
4.4 Осаждение алмаза из газовой фазы в условиях отсутствия контакта с водоохлаждаемым столом	78
4.5 Обобщенная схема процесса аддитивного формирования алмазных изделий из газовой фазы.....	82
5 Взаимосвязь между мощностью СВЧ плазменного разряда и типом аллотропной модификации углерода	89
5.1 Рост аллотропных модификаций углерода в высокоэнергетической зоне СВЧ плазменного разряда	89
5.2 Высокоэнергетическая гибридная углеродная структура	91
5.3 Определение термодинамических условий формирования гибридной углеродной структуры	97
5.4 Экспериментальное определение условий образования гибридной углеродной структуры	100
5.5 Атомное строение высокоэнергетической гибридной углеродной структуры.....	103
5.6 Зависимость расстояние от плазменного разряда и типа образующейся модификации углерода.....	105
6 Формирование алмазных изделий заданной формы	108
6.1 Способ формирования изделий заданной формы	108
6.2 Влияние поддерживающих конструкций на термодинамическое равновесие в системе C-H-O	108

6.3 Формирование изделий из алмазных порошков заданной формы	112
6.3.1 Сфероидизация модельного порошка на гибридном плазматроне.....	112
6.3.2 Сфероидизация оксида алюминия	116
6.3.3 Сфероидизация оксида кремния.....	121
6.3.4 Эксперимент по осаждению алмаза из газовой фазы на различные оксидные порошки	123
6.4 Термохимическая шлифовка алмаза.....	132
7 Исследование экспериментальных алмазных образцов полученных по аддитивному методу	141
7.1 Получение экспериментальных алмазных образцов послойным формированием	141
7.2 Исследование структуры экспериментальных алмазных образцов	144
7.3 Фазовый анализ алмазных образцов.....	148
7.4 Исследование плотности алмазных образцов.....	151
7.5 Измерение температуропроводности методом лазерной вспышки	152
7.6 Определение теплопроводности алмазных образцов методом интегрального преобразования уравнения Фурье.....	156
7.7 Изучение структуры образцов методом ЭПР	157
7.8 Изготовление алмазного варистора	158
ВЫВОДЫ	160
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	161
ПРИЛОЖЕНИЯ	169
ПРИЛОЖЕНИЕ А. АКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ АЛМАЗНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ	169
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ.....	172
ПРИЛОЖЕНИЕ В. ПАТЕНТЫ НА ИЗОБРЕТЕНИЯ	174

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день одним из бурно развивающихся направлений в материаловедении являются аддитивные технологии. Аддитивные технологии позволяют за короткое время создать прототип, тем самым ускоряя процессы внедрения новой продукции в производственные циклы. Спектр материалов, используемых в 3D печати широк, применяют пластмассы, керамику, металлы и их сплавы. Несмотря на широкий спектр используемых материалов, и технологий аддитивного формирования, сегодня отсутствует технология аддитивного формирования алмазных изделий. Здесь не применимы традиционные подходы аддитивного формирования, нельзя сплавить алмазный порошок лазерным излучением, ввиду того, что он представляет собой метастабильное состояние и при нагреве перейдет в стабильную фазу графита. Поэтому требуется разработка нового подхода к аддитивному формированию изделий из метастабильных фаз. Одной из таких идей является идея аддитивного формирования, предложенная в патенте аэрокосмической компании Lockheed Martin, суть которой заключается в нагреве лазерным излучением полимерного порошка полигидридокарбина, который при нагреве переходит в алмаз. Сегодня порошок полигидридокарбина получают лишь в небольших количествах, которых недостаточно для работы на 3D принтере, в дополнение, до сих пор не подтверждена работоспособность предлагаемой идеи. Таким образом, на сегодняшний день, отсутствует технология аддитивного формирования алмазных изделий, поэтому разработка данной технологии является актуальным и перспективным направлением.

При нагревании алмазных порошков лазерным лучом вместо процесса сплавления слоёв алмазного порошка идет процесс графитизации, тем самым получить алмазное изделие при таком подходе невозможно. Для получения поликристаллических алмазных пленок используют метод химического осаждения из газовой фазы с активацией газовой фазы СВЧ плазменным разрядом, при этом рост алмазной пленки проводят с использованием затравочных кристаллов (алмазных порошков). На поверхности порошков образуется алмазная пленка, которая скрепляет их в единую конструкцию. Используя установку для осаждения алмаза из газовой фазы и чередуя процессы нанесения слоёв алмазного порошка и осаждения алмаза из газовой фазы, проводили исследования возможности аддитивного формирования алмазных изделий.

Создание изделий сложной формы из алмаза расширяет области применения алмазной продукции. Предлагаемая в работе технология позволит получать изделия, имеющие сложные геометрические параметры и заданные свойства, регулируемые

методом химического осаждения из газовой фазы. Например, данная технология позволит получать радиационно-стойкие алмазные корпуса для защиты электронных компонентов, находящихся на космических аппаратах. При масштабировании данной технологии возможным будет создавать сверхпрочные, но гибкие алмазные скафандры для исследований дальнего космоса человеком.

Работа выполнена в рамках следующих грантов:

- грант Фонда содействия инновациям по программе УМНИК «Разработка режима аддитивного формирования изделий из алмазных порошков методом химического осаждения из газовой фазы для горнорудной промышленности и пассивных электронных компонентов» №12697ГУ/2017 от «24» апреля 2018 г;

- грант президента РФ на финансовое обеспечение Научной школы НШ-2513.2020.8 «Горение многокомпонентных энергетических систем природного и техногенного происхождения»;

- грант Российского научного фонда (РНФ) в рамках выполнения обязательств по Проекту № 19-79-30025.

Цель и задачи работы

Целью работы являлось установление возможности аддитивного формирования изделий из алмазных порошков осаждением из газовой фазы, на основе исследования теоретических и практических закономерностей послойного формирования алмазных изделий с использованием газовой фазы.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- анализ литературных источников и актуальности проведения работы. Выбор направления проведения исследований;

- расчет эффективной глубины осаждения алмаза из газовой фазы, при различных температурах, концентрациях метана и для различных фракций алмазного порошка;

- установление количества слоев алмазного порошка, которые можно скрепить между собой, алмазом, осаждаемым из газовой фазы, за один технологический цикл;

- исследование возможных способов интенсификации процесса насыщения слоёв алмазного порошка (исследование влияние газодинамики, теплоотвода);

- исследование химического осаждения алмаза из газовой фазы в присутствии кислорода, от материала поддерживающих конструкций, роль которых выполняют сфероидизированные оксидные порошки;

- оценка распределения концентрации атомарного водорода в СВЧ плазменном разряде, с целью установления условий образования различных модификаций углерода из газовой фазы;
- исследование возможности шлифовки поверхности алмазных заготовок в установке для роста алмаза из газовой фазы;
- аддитивное формирование экспериментальных образцов из алмазных порошков, осаждением алмаза из газовой фазы исследование их свойств и разработка технической документации этого процесса.

Научная новизна

1 Предложен механизм роста аллотропных модификаций углерода из газовой фазы, заключающийся в необходимости непрерывного прямого контакта передаваемой СВЧ энергии веществам, участвующим в реакции образования алмаза. При частичном же экранировании слоем алмазного порошка потока СВЧ энергии, мощность его падает, что и приводит к формированию промежуточных аллотропных модификаций углерода на поверхности и внутри насыпки алмазного порошка (пластинчатый алмаз, гибридная углеродная структура, нанокристаллический графит, алмаз со столбчатой структурой, углеродные нити);

2 Показано существование переходных реакционных зон в плазменном разряде, обусловленных разной концентрацией атомарного водорода и метильных радикалов, образующихся в зависимости от градиента распределяемой СВЧ энергии в плазменном разряде, что и определяет переход от одной аллотропной модификации углерода к другой;

3 Показано, что контакт алмазных порошков с порошками оксида алюминия, оксида кремния, оксида циркония, не препятствует росту алмаза из газовой фазы, что позволит использовать их в качестве материала поддерживающих конструкций при аддитивном формировании изделий из алмазных порошков.

Практическая значимость

1 Разработана техническая документация на созданный технологический процесс аддитивного формирования изделий из алмазных порошков методом химического осаждения из газовой фазы (Технологическая инструкция «На получение аддитивно сформированных алмазных пластин», ТУ26.11.22.190-001-279560342021 «Аддитивно сформированная поликристаллическая алмазная пластина»);

2 Разработана технологическая схема поддержания растущей алмазной конструкции сложной формы с использованием сфероидизированных оксидных

порошков, не препятствующих росту алмаза из газовой фазы. Проведены исследования по сфероидизации модельного и оксидных порошков (оксида кремния, оксида алюминия). Здесь же предусмотрена термохимическая шлифовка для придания поверхности алмазного изделия заданной шероховатости;

3 Аддитивным формированием с использованием газовой фазы из композитов алмаз-алмаз изготовлен алмазный варистор. Алмазный варистор прошел испытания в организации ООО «ТВИНН». По результатам исследования вольтамперной характеристики изделие может быть рекомендовано к практическому применению в качестве пассивного электронного компонента.

Основные положения, выносимые на защиту

1 Выявленную роль экранирования СВЧ разряда поверхностным слоем алмазного порошка, вызывающую резкое снижение глубины осаждения алмаза, обусловленное резким падением концентрации атомарного водорода;

2 Установленные закономерности влияния условий химического осаждения алмаза из газовой фазы на аддитивное формирование изделий из алмазных порошков;

3 Выявленную роль расстояния от реакционной поверхности осаждения до центра СВЧ плазменного разряда при его фиксированной мощности на тип образующейся аллотропной модификации углерода при осаждении из газовой фазы;

4 Выявленные особенности создания щелевых зон за счет размера алмазного порошка, в которых идет образование композиций аллотропных модификаций углерода, на примере получения гибридной углеродной структуры голубого цвета являющейся смесью sp^2 (нанокристаллический графит) sp^3 (наноалмаз) sp^2 (транс-полиацетилен)-гибридизаций;

5 Предложенный способ применения сфероидизированных оксидных порошков в качестве поддерживающих конструкций, не препятствующих росту алмаза из газовой фазы;

6 Предложенный способ получения объемного алмазного электронного компонента (варистора), полученного методом послойного формирования с использованием газовой фазы и результаты его испытаний.

Личный вклад автора

В диссертации представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований, выполненных непосредственно автором диссертации на кафедре Функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ МИСиС.

Личный вклад автора в представленную работу состоит в формулировании целей и задач исследования; разработке модели, позволяющей установить зависимость расстояния насыпки алмазного порошка от плазменного разряда и типа образующейся аллотропной модификации углерода; подготовке и проведении экспериментов, исследований структуры и составов образцов и интерпретации полученных результатов; формулировании выводов по работе.

Апробация работы

Основные положения диссертации были представлены и обсуждались в шести научно-практических конференциях в том числе: 1) IV Всероссийский конкурс научных докладов студентов «Функциональные материалы: разработка, исследование, применение» (23 – 24 мая 2017, ТПУ, г.Томск-Тамбов); 2) Четвёртый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (27 – 30 ноября 2018, Президиум РАН, г. Москва); 3) Пятый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (30 октября – 1 ноября 2019, Президиум РАН, г. Москва); 4) Всероссийская школа-конференция с международным участием «Аддитивные технологии в цифровом производстве. Металлы, сплавы, композиты» (2 – 4 октября 2019, НИТУ МИСиС г.Москва); 5) XXV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (9 – 13 апреля 2018, МГУ им.Ломоносова, г.Москва); 6) XXVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (8 – 12 апреля 2019, МГУ им.Ломоносова, г.Москва).

Публикации

По материалам диссертации имеются 14 публикаций, в том числе 6 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в Scopus, 6 тезисов докладов в сборниках трудов конференций, 2 патента.

Структура и объем диссертации

Диссертация содержит введение, 7 глав, выводы, список публикаций по теме диссертации, список использованных источников. Работа изложена на 175 страницах машинописного текста, содержит 21 таблиц, 189 рисунков, 21 формул. Список использованных источников включает 93 наименования.

1 Аналитический обзор литературы

1.1 Алмаз и ограниченность его применения

Особенности свойств и структуры алмаза делают его уникальным, при этом спектр его применений на сегодняшний день ограничен технологическими возможностями. К таким уникальным свойствам алмаза можно отнести прочность и твердость, обусловленную ковалентной связью и высокой плотностью укладки атомов углерода в решетке. Высокая твердость алмаза, достигающая до 113 ГПа [1] и прочность около 5,1 ГПа для газофазного алмаза и 4,5 ГПа [2] для монокристалла типа IIa усложняет его обработку. Ввиду чего создание изделий из алмаза имеющих сложную форму затруднительный и дорогостоящий, а порой не решаемый вопрос.

Небольшой атомный вес углерода, простота его кристаллического строения, высокая энергия связи атомов в решетке, обуславливает высокую теплопроводность алмаза. Алмаз является диэлектриком, поэтому его теплопроводность обусловлена фонон-фононным рассеянием, в частности для алмаза справедливо рассеяние фононов на дефектах кристаллической решетки. Для природных кристаллов алмаза теплопроводность составляет 2400 Вт/м·К [3].

Алмаз, полученный из газовой фазы, имеет различные дефекты, которые влияют на его оптические свойства, в частности в алмазных пленках наблюдается двулучепреломление, вызванное наличием протяженных дефектов – дислокаций. На спектр люминесценции, алмазных пленок, влияют встраиваемые в решетку примеси. Примесь азота в алмазной пленке дает оранжево-красную люминесценцию. В особо чистых алмазных пленках без дефектов типа азот-вакансия, преобладает люминесценция голубого света, с длиной волны 440 нм и вызвана она дислокациями [4].

Алмаз представляет собой диэлектрик с запрещенной зоной 5,45 эВ [5]. Для придания алмазу полупроводниковых свойств его легируют бором [6], азотом [7] либо фосфором [8].

Высокая теплопроводность, оптические и электрические свойства алмаза делают его привлекательным для применения в соответствующих областях науки и техники. Однако трудность его механической обработки ограничивает спектр его применений в этих областях. Отсутствует возможность быстрого прототипирования алмазных изделий по готовым моделям, что так же замедляет скорости внедрения его в новые области. Таким образом, требуется разработка современного подхода позволяющего за короткие

сроки создавать объемные алмазные изделия сложных форм с использованием всего комплекса его уникальных свойств.

1.2 Технология аддитивного формирования

Аддитивные технологии – это способ быстрого прототипирования, который за короткие сроки позволяет создать модель и испытать ее. Аддитивное формирование представляет собой процесс послойного формирования изделий сложной формы на основе подготовленной модели [9]. Она отличается от традиционных методов тем, что традиционные методы включают постепенное удаление излишков материалов на станках, а при аддитивном производстве наоборот материал добавляют. 3D-печать используют в различных отраслях в архитектуре, строительстве, промышленном дизайне, автомобильной, аэрокосмической, военно-промышленной, инженерной и медицинской отраслях, биоинженерии (для создания искусственных тканей), производстве модной одежды и обуви, ювелирных изделий, в образовании, географических информационных системах, пищевой промышленности и многих других сферах. В таблице 1 представлены основные способы 3D-печати.

Таблица 1 – Основные методы аддитивного производства

Экструзионный	Моделирование методом послойного наплавления (FDM или FFF)	Термопластики (такие как полилактид (PLA), акрилонитрилбутадиенстирол (ABS) и др.)
Проволочный	Производство произвольных форм электронно-лучевой плавкой (EBF ₃)	Практически любые металлические сплавы
Порошковый	Прямое лазерное спекание металлов (DMLS)	Практически любые металлические сплавы
	Электронно-лучевая плавка (EBM)	Титановые сплавы
	Выборочная лазерная плавка (SLM)	Титановые сплавы, кобальт-хромовые сплавы, нержавеющая сталь, алюминий
	Выборочное тепловое спекание (SHS)	Порошковые термопластики
	Выборочное лазерное спекание (SLS)	Термопластики, металлические порошки, керамические порошки
	Прямое лазерное спекание металлов	Практически любые металлические

	(DMLS)	сплавы
Струйный	Струйная трехмерная печать(3DP)	Гипс, пластики, металлические порошки, песчаные смеси
Ламинирование	Изготовление объектов методом ламинирования (LOM)	Бумага, металлическая фольга, пластиковая пленка
Полимеризация	Стереолитография (SLA)	Фотополимеры
	Цифровая светодиодная проекция (DLP)	Фотополимеры
Струйный	Струйная трехмерная печать(3DP)	Гипс, пластики, металлические порошки, песчаные смеси

В таблице 1 представлен исчерпывающий список технологий аддитивного формирования существующих на сегодняшний день. Как можно видеть спектр материалов, из которых ведется печать, довольно широк от пластиков до металлов и керамики. Однако отсутствует технология аддитивного формирования алмазных изделий. Если применять общий подход для формирования алмазных изделий, в котором лазер расплавляет порошок и сплавляет его, то для сплавления алмазного порошка такая технология не подойдет. При нагревании лазером алмаз будет переходить в стабильную фазу графита, поэтому требуется разработка нового подхода к аддитивному формированию при работе с метастабильными фазами.

Несмотря на отсутствие технологии, существуют идеи, например, американской корпорацией Lockheed Martin получен патент на идею 3D принтера для печати алмазов [10]. В качестве материала, для построения деталей из алмаза применяется полимер-предшественник под названием полигидридокарбин, он имеет структурное сходство с алмазом и способен переходить в алмаз и алмазоподобные соединения под воздействием невысокой температуры при атмосферном давлении. На рисунке 1 представлена схема алмазного принтера, предложенная аэрокосмическим агентством.

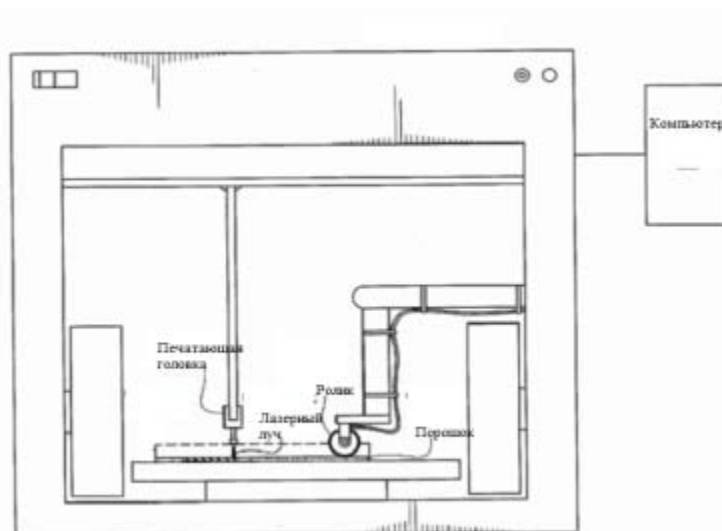


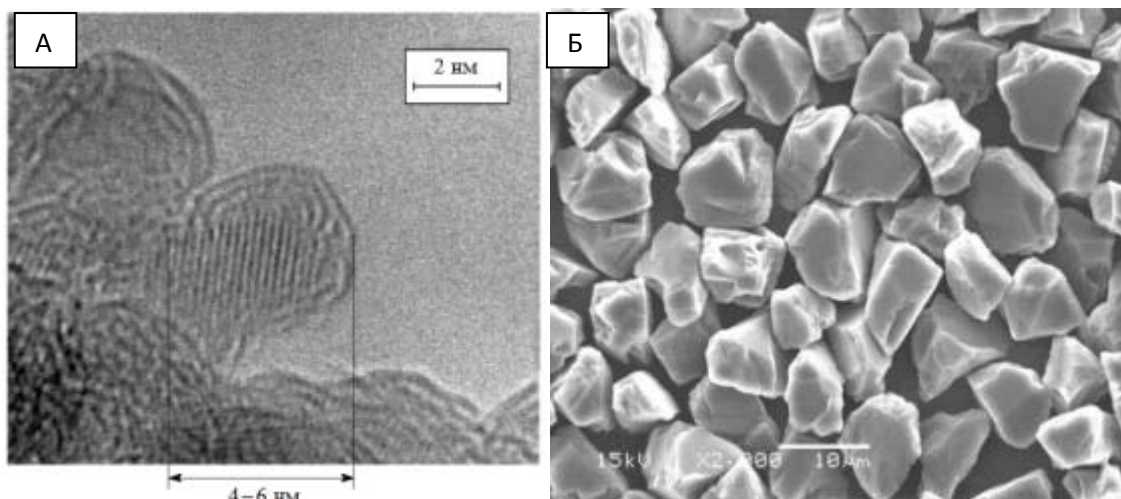
Рисунок 1 – Схема алмазного принтера

Процесс печати включает в себя нанесение слоев порошка и растворенного полимера. Затем нагрев до 100 °С, за счёт лазера в инертной атмосфере и в результате пиролиза кристаллизуется в синтетическую алмазную структуру. Использование полигидридокарбина, позволит получать алмаз, однако он будет иметь гексагональную решетку, согласно литературным данным [11,12]. Порошок полигидридокарбина на сегодняшний день массово не выпускается, в отличие алмазного порошка, который выпускается в огромном количестве и производство которого налажено. Во-вторых, до сих пор не предоставлено опытных образцов, которые бы подтвердили работоспособность предложенной идеи.

1.3 Алмазный порошок и методы его получения

Алмазные микропорошки в зависимости от метода получения бывают: АМ (из природных алмазов), АСМ (из синтетических алмазов).

Природные алмазные порошки формируются в недрах земли в результате воздействия большой температуры и давления [13] и имеют в своем составе различные примеси. Синтетические порошки выпускаются в промышленных масштабах. Для производства порошков используют метод горячего прессования [14], детонационный синтез [15]. Детонационный синтез позволяет получить наноалмазные порошки, метод горячего прессования применяется для получения алмазных микропорошков. Типичные структуры алмазных порошков, полученных данными методами представлены на рисунке 2.



А – Алмазный порошок детонационного синтеза [15], Б – Алмазный порошок, полученный горячим прессованием [14]

Рисунок 2 – Структуры алмазных порошков

Алмазные порошки детонационного синтеза представляют собой зародыши первого и второго рода [16]. Зародыши первого рода образуются в результате электростатического взаимодействия порошков, а зародыши второго рода образуются в процессе синтеза. Детонационные порошки характеризуются наличием мостиков между алмазными частицами и имеют характерную сферическую форму. Микropорошки, полученные методом горячего прессования, имеют осколочную форму.

Алмазный порошок выступает затравкой при осаждении из газовой фазы поликристаллических алмазных пленок. Размер и форма алмазного порошка позволяют задать будущую структуру алмазной пленки [17].

Детонационный синтез и метод горячего прессования, позволяет получать порошки и не подходят для изготовления объемных алмазных изделий заданной формы. Можно использовать метод НРНТ (высокое давление высокая температура в присутствии катализаторов) [18], в котором идет рост монокристаллического алмаза. Но даже при этом подходе можно будет получить только примитивную форму и конструктивно сложно перейти к какой-либо другой форме алмазного изделия. Другим отрицательным фактором является загрязнение металлами катализаторами, что резко сужает области применения такого алмаза.

1.4 Способы получения объемных алмазных изделий

Перспективным методом, который может позволить получать объемные алмазные структуры является инфильтрация из газовой фазы. В работах [18, 19] используя методику горячей нити, проводили осаждение алмаза на поверхности кремниевой пластины с отверстиями. Размер отверстий около 0,5 мм, при этом длина свободного пробега атомарного водорода значительно меньше диаметра отверстия, через которое прокачивается смесь газов. По данным микроскопии глубина проникновения составляет около 600 мкм при размере пор 400 мкм, рисунок 3.

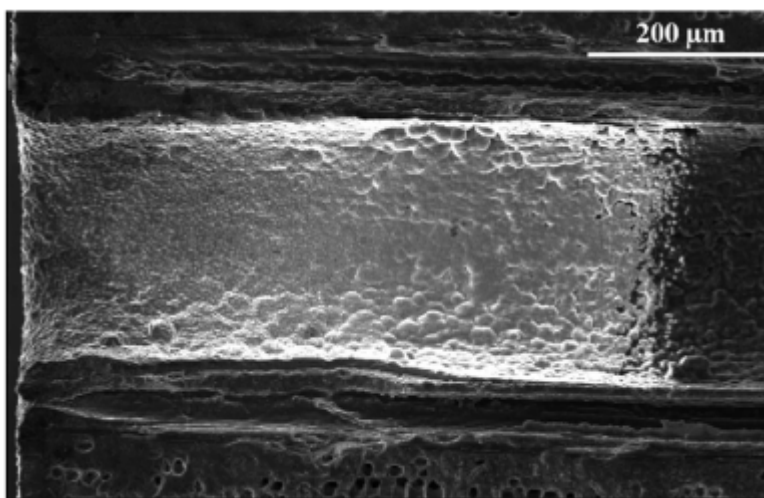


Рисунок 3 – Глубина проникновения фронта роста алмаз осаждаемого из газовой фазы

Таким образом, в условиях прокачки газа через пористую подложку можно получить глубокий фронт кристаллизации алмаза до 700 мкм. В другой работе [20] был использован метод инфильтрации алмаза из газовой фазы и получена структура так называемой алмазной пены. Подложка представляет собой спрессованный пористый материал, где размер пор 0,9-1 мм, что значительно выше длины свободного пробега атомарного водорода. Подложка прессуется из меди, медь покрывается хромом методом магнетронного напыления, после процесса засева хрома наноалмазом, в ультразвуковой ванне, проводят процесс роста алмаз при прокачке газа через подложку. По описанной схеме была получена структура, представленная на рисунке 4.

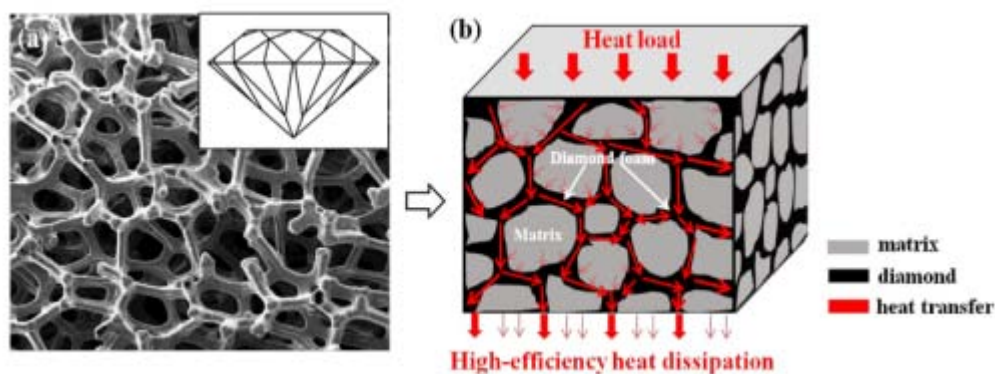


Рисунок 4 – Алмазная пена

После процесса вытравливания подложки дополнительно проводят процесс роста алмаза, тем самым заращивают поверхность до получения плотного покрытия, прокачка газа через подложку в данном случае не позволяет получить плотную алмазную структуру. Характерным в этих работах является использование высокопористой подложки, в которой размер пор достигает до 1 мм, при длине свободного пробега атомарного водорода, по оценкам, 6 мкм.

Еще одним способом получения объемных 3D структур из алмаза является метод реплик. Подобный подход использовали в работе [21]. На рисунке 5 приведена схема получения алмазных игл.

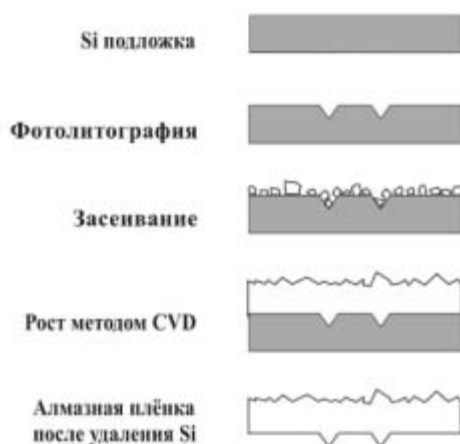


Рисунок 5 – Схема получения алмазных игл [21]

Получение объемных алмазных структур, заключается в правильной подготовке подложки перед нанесением алмаза из газовой фазы. При этом стоит отметить, что форма получаемого изделия, может быть, простой: квадрат, круг, треугольник и соответствующие объемные проекции. Нет возможности контролировать и изменять форму в процессе изготовления изделия, а также получать сложные формы, состоящие из

большого количества простых фигур. В работе [22] была получена структура алмазного опала полностью состоящего из алмаза – рисунок 6.

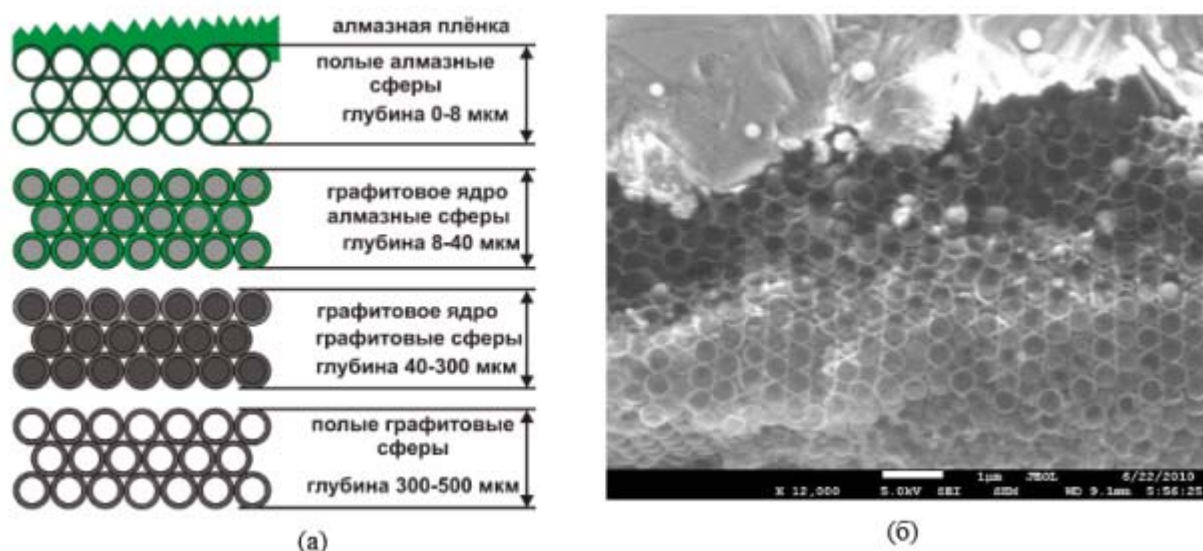


Рисунок 6 – Схема структуры алмазного и графитового опала [22]

Установлено, что до глубины 40 мкм наблюдается рост алмаза, причем идет постепенный переход от роста алмаза, к росту алмаза и графита в итоге в глубине идет рост лишь графита. Особенность процесса здесь в том, что рост алмаза идет в поровом пространстве, размер которого значительно ниже длины свободного пробега атомарного водорода.

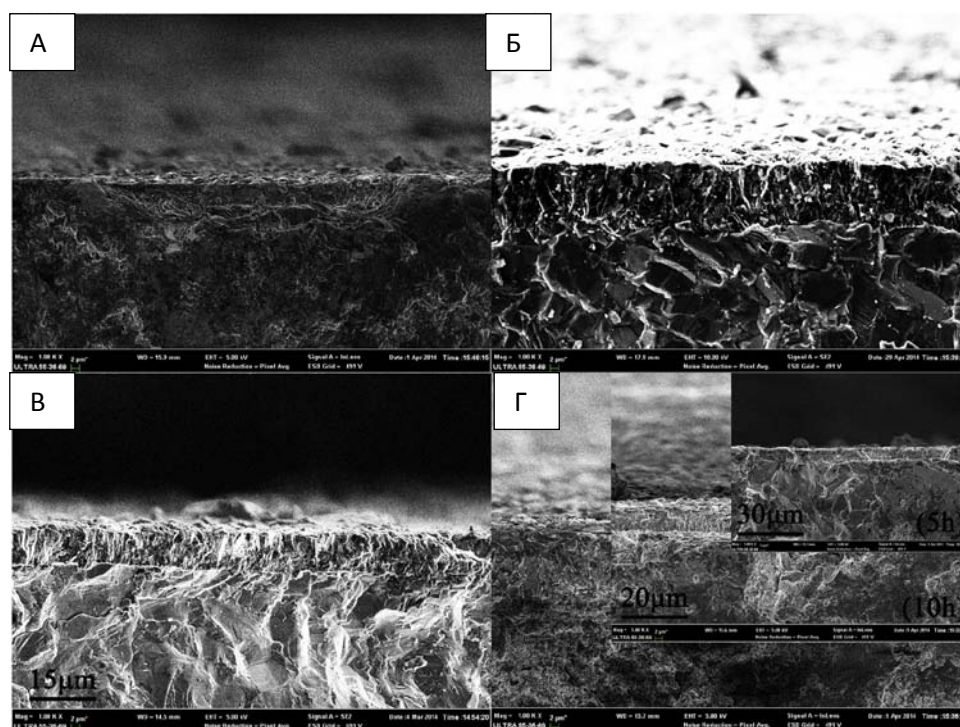
Если переходить к порошковой насыпке, то единственной наиболее полной работой является [23]. В ней представлены исследования по термическому разложению метана в среде водорода на поверхности алмазных порошков. Показано что глубина проникновения роста алмаз из газовой фазы может составлять до нескольких сантиметров. При этом исследование проводилось без подачи СВЧ энергии, только лишь за счет нагрева печью электросопротивления. При наличии плазменного СВЧ разряда механизм роста алмаз из газовой фазы усложняется, так как в газовой фазе присутствует большое количество атомарного водорода и его ионов, а также различных углеводородных радикалов. Метильный радикал представляет собой основной источник для роста алмаза, а атомарный водород регулирует соотношение алмазной и графитовой фазы в алмазной пленке.

Из вышесказанного следует, чтоб более перспективным подходом для получения объемных алмазных изделий является осаждение алмаза из газовой фазы. Упрощение технологии перехода к изделиям заданной формы будет заключаться в использовании алмазного порошка. Алмазный порошок будет наноситься по контуру будущего изделия,

и скрепляться осаждением из газовой фазы. Процесс аддитивного формирования алмазных изделий будет состоять из двух стадий, нанесения алмазного порошка и осаждение алмаза из газовой фазы. Будет получена поликристаллическая структура, в которой визуально невозможно отделить алмазный порошок от алмаза, осажденного из газовой фазы.

1.4 Осаждение алмаза из газовой фазы

Химическое осаждение из газовой фазы заключается в химической реакции между углеродсодержащим прекурсором и водородом с образованием алмаза на поверхности подложки, которая засеяна алмазным порошком [24]. Зачастую в качестве источника углерода используют метан, но есть отдельные работы, в которых в качестве источника углерода применяли метанол, этанол, ацетон [25]. На рисунке 7 представлены структуры алмазных пленок, полученных из разных углеродных прекурсоров.



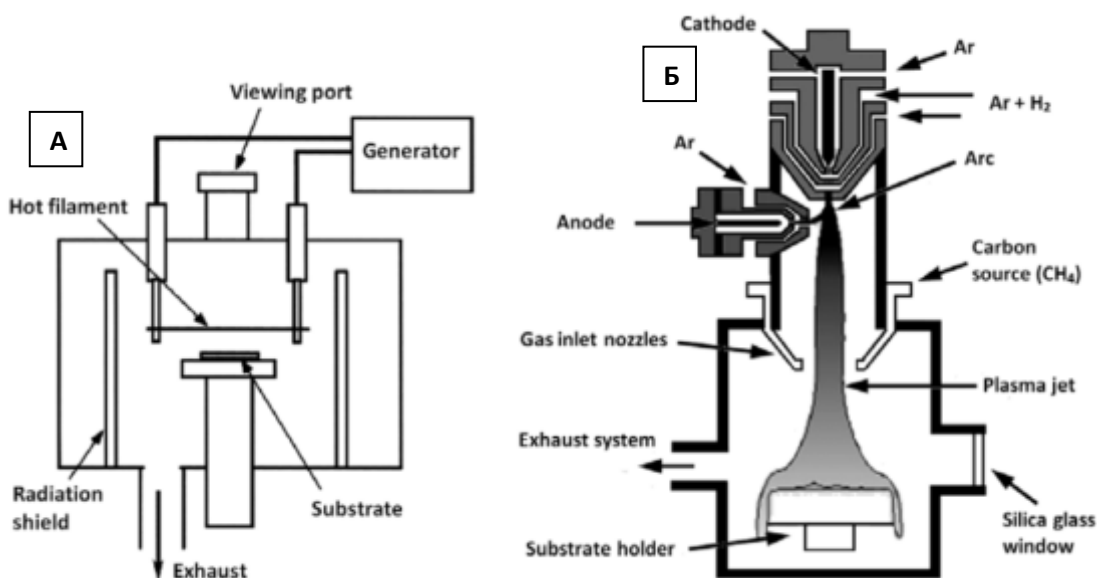
А – Источник углерода метан, Б – Источник углерода ацетон, В – Источник углерода метанол, Г – Источник углерода этанол

Рисунок 7 – Поперечные морфологии алмазных пленок, изготовленных с использованием различных источников углерода [25]

Согласно рисунку 7 не зависимо от источника углерода алмазные пленки имеют столбчатую структуру. Главенствующая роль, при осаждении алмаза из газовой фазы

отводится атомарному водороду и метильному радикалу, что отмечено в работе [26], но наличие кислорода, может вести к вторичному зародышеобразованию.

Для того чтобы процесс роста алмаза из газовой фазы шел необходимо активировать газовую фазу. Методы осаждения алмаза из газовой фазы, по способу активации, можно разделить на плазменные где генерация плазмы осуществляет за счет СВЧ энергии [27], дугового разряда [28], ВЧ энергии [29] и на термические [30] где активация осуществляется разогретой нитью. На рисунке 8 представлены схемы установок для осаждения алмаза из газовой фазы.

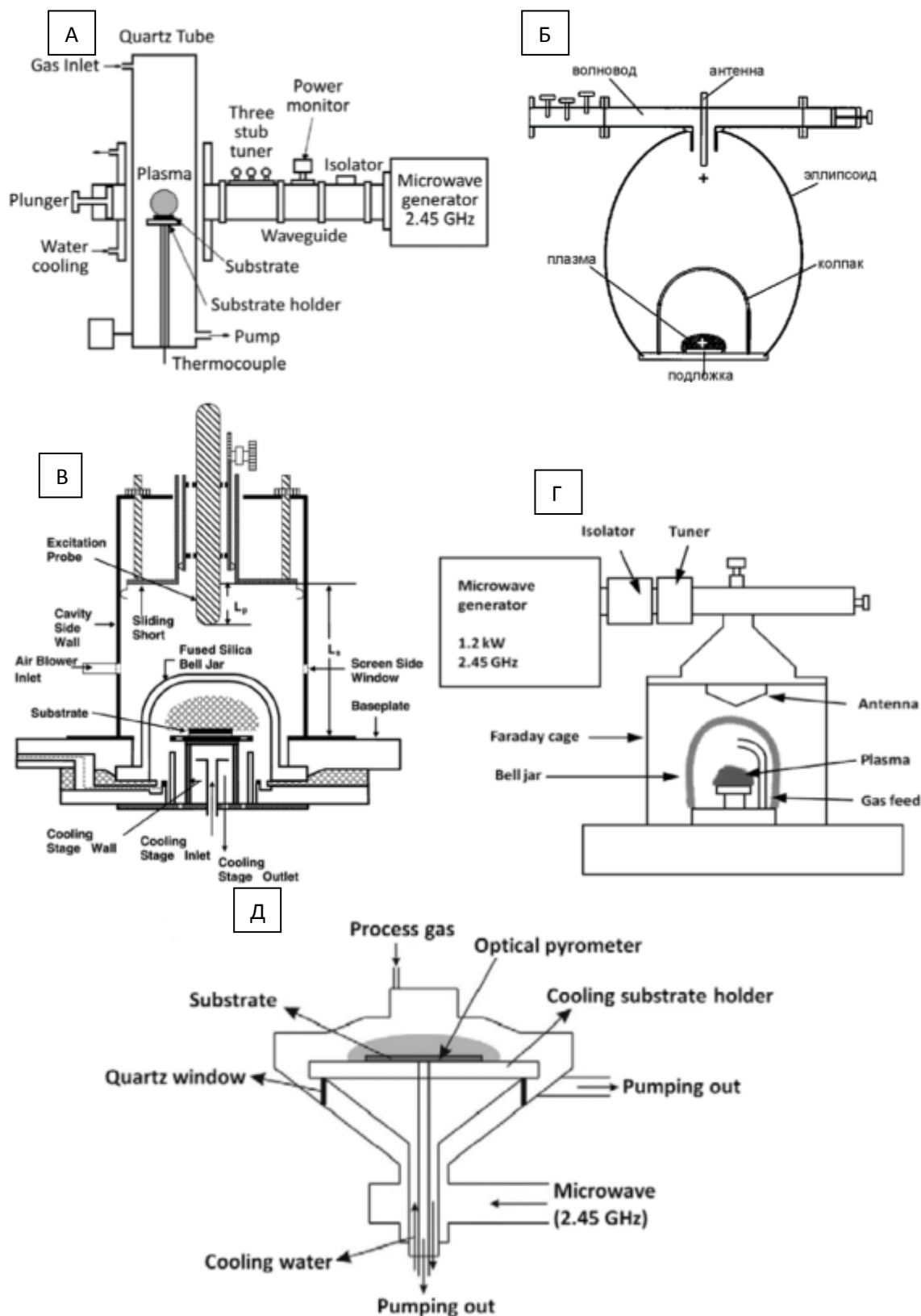


А – Метод горячей нити [30], Б – Дуговой плазматрон [28]

Рисунок 8 – Схемы установок для роста алмаза из газовой фазы

При осаждении методом горячей нити, есть возможность покрывать алмазной пленкой большие площади, но при этом скорости роста варьируются в районе 1 мкм/ч и алмазная пленка загрязняется материалами электрода. Применение дугового плазматрона позволяет повысить скорости роста, например, в работе [28] удалось достичь скорости роста 930 мкм/ч. Несмотря на высокие скорости роста, качества алмаза крайне низкое, алмазная пленка содержит в себе большое количество материала электродов. Второй отрицательной составляющей является высокие расходы газа, что также удорожает конечный продукт.

Наибольшее распространение получили установки с активацией газовой фазы СВЧ энергией с разными типами конструкцией, все существующие схемы конструкций представлены на рисунке 9.



А – Конструкция типа NIRIM [31], Б – Конструкция типа AIXTRON[32]
В – Конструкция типа WAVEMAT [33], Г – Конструкция типа SAIREM [34], Д –
Конструкция типа AStEX [35]

Рисунок 9 – Схемы конструкций установок для роста алмаза из газовой фазы с активацией СВЧ энергией

Подаваемая СВЧ энергия в реактор, генерирует плазменный разряд, при этом отсутствуют электроды, что позволяет получать чистые алмазные пленки. Несмотря на преимущества использования СВЧ энергии, многие конструкции имеют ряд существенных недостатков. Например, конструкция NIRIM имеет кварцевый реактор, который в процессе роста алмаза из газовой фазы покрывает слоем аморфного углерода, что, впоследствии, меняет картину напряженности в реакторе и отраженная волна может пойти в сторону магнетрона. Конструкция AIXTRON, WAVEMAT, SAIREM не имеют таких недостатков, так как ввод СВЧ энергии осуществляется с помощью антенны. Однако, при этом имеет место большие потери СВЧ энергии в месте ввода. Часть СВЧ энергии уходит в тепло и поэтому поверхность антенн необходимо обдувать большими потоками воздуха, что снижает КПД установки и повышает энергозатраты.

Самой удачной конструкцией установки является AStEX. Разряд зажигается в резонансной точке, резонанс СВЧ обеспечивается формой камеры. При работе на частоте 2,45 ГГц возможно получать алмазные пленки на подложках из различных материалов диаметром до 127 мм. Небольшим недостатком является особенности распределения СВЧ поля в реакционной зоне, что приводит к возникновению перепадов толщин алмазной пленки. Равномерность толщин в этом случае, можно обеспечить, используя вращение столика, на котором располагается подложка.

1.5 Способы обработки алмаза

После аддитивного формирования изделия имеют не удовлетворительную степень шероховатости поверхности, поэтому, зачастую, требуется дополнительная механическая обработка – шлифовка, полировка. Алмазные изделия, полученные аддитивным подходом, не будут составлять исключение и потребуют дополнительной обработки поверхности.

Классическими подходами является шлифовка и полировка алмаза. При шлифовке используется чугунный диск с закрепленным на его поверхности алмазным порошком определенного размера. Обрабатываемый алмазный образец прижимается к диску, вращающемуся со скоростью около 3000 об/мин, при полировке операция схожа, однако применяется наноалмаз в качестве полировального порошка. Обе операции требуют специального оборудования и обученный персонал, время шлифовки и полировки может занимать до месяца непрерывной работы. Таким образом, применять механические методы доводки поверхности алмазного изделия, полученного осаждением из газовой фазы не является целесообразным.

Наиболее целесообразно рассматривать немеханические способы обработки поверхности применительно к аддитивно сформированным алмазным изделиям. К немеханическим методам обработки алмаза относятся: химико-механическая полировка [36], термохимическая полировка [37], ионно-лучевое травление [38], плазмохимическая обработка [39], лазерная обработка [40].

Химико-механическая полировка является финишной обработкой, при этом проводится она также, как и механическая только для этого применяются химические окислители (KNO_3 , KOH) и нагрев до температуры 324°C . Данный метод не подходит для обработки изделий, полученных аддитивным подходом, так как требует дополнительного оборудования, систему утилизации химических веществ, а также не позволит обрабатывать изделия сложной формы. Ионно-лучевое травление и плазмохимическая полировка схожи, но в первом случае используются ионы аргона, кислорода, во втором атомы водорода. Суть метода заключается в травлении поверхности алмазного образца атомарным водородом или соответствующими ионами, однако скорости травления соотносятся со скоростями роста алмаза 1-5 мкм/ч, поэтому эти виды обработки подходят только для финишной обработки поверхности. Лазерная обработка применяется для прецизионной резки алмаза, поэтому для обработки поверхности не подходит. Так как обработанная поверхность будет представлять собой графитизированный слой, изъеденный каналами от лазерного воздействия.

Наиболее подходящая обработка поверхности это термохимическая обработка. Суть обработки заключается в каталитической графитизации алмаза при контакте с такими металлами как железо никель, кобальт и др.) и последующим растворением графита в металле. Для процесса термохимической шлифовки можно использовать установку для роста алмаза из газовой фазы. В этом случае процесс проводится только в плазменном разряде, состоящем из атомов и ионов водорода без добавления метана. Соответствующие металлы в виде порошка или пластины помещаются на обрабатываемые поверхности, а плазменный разряд разогревает поверхности до начала процесса реакции, затем следует процесс описанный выше. Возможность быстрого нагрева и охлаждения, а также работа в среде водорода позволит сохранить качество алмаза.

1.5.1 Применение поддерживающих конструкций

В практики аддитивного формирования, при создании изделий сложной формы применяют поддерживающие конструкции. Поддерживающие конструкции защищают от провисания печатаемые области. На рисунке 10 представлено применение

поддерживающих конструкций при аддитивном формировании. Поддерживающие конструкции после печати детали удаляются. При этом они должны легко удалиться и не повреждать напечатанное изделие. По этой причине их изготавливают либо тонкими, для механического отделения, либо из материалов, которые легко удаляются.

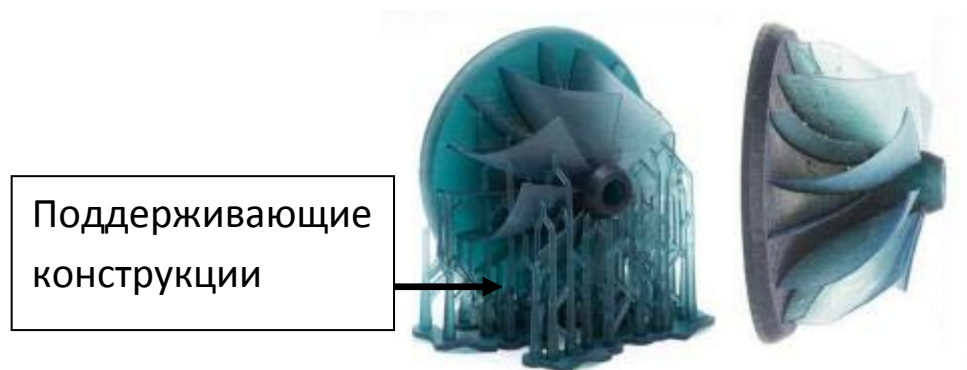


Рисунок 10 – Применение поддерживающих конструкций при аддитивном формировании

Например, при изготовлении пластиковых деталей поддерживающие конструкции изготавливаются из PVA-пластика [41]. В этом случае поддерживающие конструкции растворяются в воде, освобождая напечатанное изделие.

Переходя к аддитивному формированию с использованием газовой фазы встает вопрос создания поддерживающих конструкций. Очевидно, что изготавливать их из алмаза неправильно, так как отделить деталь от поддерживающей конструкций будет затруднительно. Нужно использовать материал, на котором роста алмаза из газовой фазы затруднен во-вторых материал не должен загрязнять газовую фазу и не исказить картину СВЧ поля. Этот материал должен будет легко отделяться от напечатанной алмазной конструкции.

Предлагаемая технология аддитивного формирования изделий из алмазных порошков методом химического осаждения из газовой фазы будет состоять из следующих этапов:

- 1) Нанесение слоёв алмазного порошка и порошка поддерживающих конструкций на подложку где будет идти формирования алмазного изделия;
- 2) Внесение подложки в установку для осаждения алмаз из газовой фазы и скрепления алмазного порошка (повторение двух первых стадий до получения изделия заданных размеров);
- 3) Проведение термохимической шлифовки изделия (использование металлических пластин или порошков, соответствующих металлов);

4) Удаление материала поддерживающих конструкций.

1.6 Области применения алмазных пленок

Алмазные пленки применяются в качестве материалов теплоотводящих элементов, так как их теплопроводность примерно в 4 раза выше, чем у меди [42]. Высокая твердость [43] и износостойкость [44] позволяют применять алмазные пленки в качестве режущих инструментов. Инертность [45] и оптическая прозрачность [46] позволяют применять алмазные пленки в оптике при работе в агрессивных средах.

Близость физических свойств алмаза к кремнию и германию, предсказывает его широкое применение в энергетике, микроэлектронике и других областях науки и техники. Алмаз проявляет диэлектрические свойства, но, если легировать его возможно применять в полупроводниковой промышленности [47]. Имеется большое количество работ по исследованию механизма легирования алмазных пленок, такими элементами как азот [48], бор [49], фосфор [50], а также работы по совместному легированию, например, литием и бором [51].

На основе алмазной пленки можно изготавливать алмазные транзисторы, в работе [52] «создан полевой транзистор с изолированным затвором (MISFET) со структурой Al-i- p^+ -Ti». Путем гидрогенизации, в алмазе удастся достичь проводимости p-типа [53]. Создать такой слой, толщиной порядка 10 нм, можно путем обработки полученной алмазной пленки в плазменном разряде.

Алмаз обладает «высокой радиационной стойкостью, что позволяет его рассматривать его как перспективный материал для бортовых УФ-детекторов, предназначенных для космических» аппаратов [54]. Так же алмаз, полученный из газовой фазы, может быть материалом детекторов высокоэнергетических частиц (альфа-частиц, гамма-частиц и нейтронов) [55, 56]. СВЧ-фильтры на основе поверхностно акустических волн могут быть созданы на основе нанокристаллических алмазных пленок с низкой шероховатостью [57].

В представленных выше областях применения алмаз имеет форму пленок, зачастую, толщиной до нескольких микрон. Первым объемным алмазным электронным компонентом является варистор, полученный методом горячего прессования в работе [58]. Были изготовлены образцы поликристаллических алмазных компактов из алмазных порошков размером 20/10, 50/40, 63/45 мкм. Процесс получения осуществлялся на установке горячего прессования при давлении 8 – 9 ГПа и температуре спекания 1770 К. Поверхность всех образцов после изготовления очищался механически алмазным

порошком 1/0 мкм. Затем проводилась химическая очистка кипячением в хлорной кислоте в течение 6 ч. В работе проводилось измерение плотности дислокаций и электросопротивления. На рисунке 11 представлены результаты измерений вольтамперной характеристики (ВАХ) для образца, полученных из синтетического алмазного порошка.

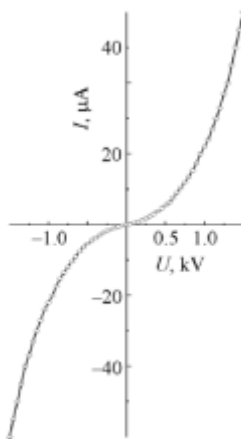


Рисунок 11 – ВАХ алмазного варистора [58]

Образцы обладают симметричными нелинейными ВАХ, то есть проявляют полупроводниковые свойства [59].

Предлагаемый в диссертации подход позволит не только задавать габаритные размеры алмазного варистора, но и регулировать его структуру. Регулировка структуры будет осуществляться как за счет изменения параметров газовой фазы, так и за счет размера алмазного порошка. Регулируя структуру можно будет получать варисторы с необходимой вольтамперной характеристикой и в целом расширить класс электронных компонентов, в которых применяется алмаз.

1.7 Гибридные углеродные структуры

Осаждение из газовой фазы применяется не только для роста алмаза, но и других углеродных модификаций. Большинство из них уже открыты и давно применяются. Наибольший интерес представляют гибридные структуры. Они сочетают в себе различные углеродные модификации, а значит более широкий комплекс свойств.

Гибридные углеродные структуры, в частности, гибридизации sp^2+sp^3 – это класс материалов, представляющий совокупность различных аллотропных модификаций углерода [60-62]. Смеси гибридизаций могут быть дискретными ($sp^{1,2,3}$) и не дискретными

($sp^{1+\delta,2+\delta,3+\delta}$). В одной из работ была предложена схема для классификации гибридных структур [63]. Схема представляет собой треугольник вершины которого занимают определенные гибридизации углерода, рисунок 12.

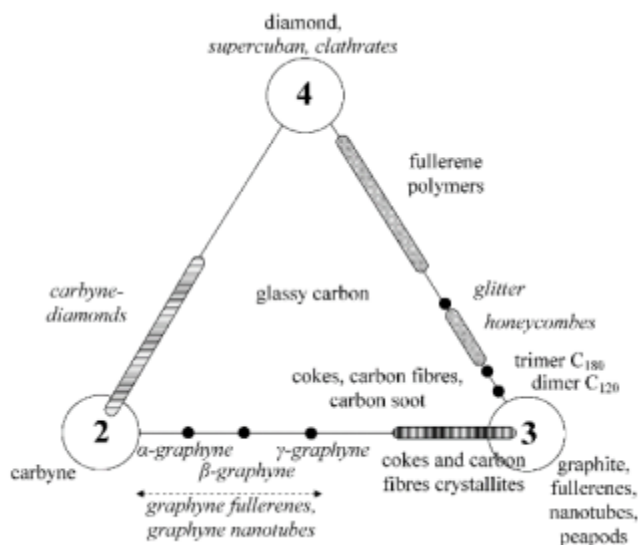


Рисунок 12 – Треугольник гибридных углеродных структур [63]

В зависимости от рассматриваемой грани треугольника, возможно получить различные гибридные углеродные структуры. Если углеродные структуры расположены на ребре 2-3, то их называют графинами [64,65], если на ребре 2-4, то карбиноалмазами [66, 67], а если на ребре 3-4 то это графитоалмазные материалы [68-71]. Треугольник гибридных структур, является аналогом трёхкомпонентной диаграммы, и также, как и для нее существуют гибридные структуры, содержащие все типы гибридизации. [72].

Такие материалы расширяют диапазон применения углеродных материалов. Например, наличие фуллеренов в одностенных углеродных нанотрубках повышает электропроводность структуры при воздействии света [73]. Углеродные нанотрубки выращенные на поверхности графеновых листов, обеспечивают повышенную гибкость [74].

Используя газовую фазу можно создавать не просто алмазные изделия, а различные алмаз-углеродные композиционные материалы, которые будут иметь не только определенные габаритные размеры и форму, но и будут обладать заданным набором свойств.

1.8 Заключение по литературному обзору и задачи исследования

Согласно литературному обзору, на сегодняшний день существует большое количество разных технологий аддитивного формирования, однако технологии аддитивного формирования алмазных изделий до сих пор не разработано. Существуют отдельные подходы с использованием реплик или пористых материалов, в которых ведется осаждения из газовой фазы с целью получения объемных алмазных изделий. Применение газовой фазы при аддитивном формировании позволит расширить области применения алмазных изделий и даст возможность создавать композиционные алмаз-углеродные и гибридные структуры.

Ввиду чего предлагаемая технология, в которой аддитивное формирование ведется из алмазных порошков в газовой фазе является новым направлением в аддитивном прототипировании.

Задачами настоящего исследования являлись:

- анализ литературных источников и актуальности проведения работы. Выбор направления проведения исследований;
- оценка эффективной глубины проникновения реакции осаждения алмаза из газовой фазы, при различных температурах, концентрациях метана и для различных фракций алмазного порошка;
- определение количества слоев алмазного порошка, которые можно скрепить между собой осаждением из газовой фазы, за один технологический цикл.
- исследование возможных способов интенсификации процесса насыщения слоёв алмазного порошка (исследование влияние газодинамики, теплоотвода, размера алмазного порошка);
- исследование химического осаждения алмаза из газовой фазы в присутствии кислорода, от материала поддерживающих конструкций, роль которых выполняют сфероидизированные оксидные порошки.
- оценка распределения концентрации атомарного водорода в СВЧ плазменном разряде с целью установления условий образования различных модификаций углерода из газовой фазы;
- исследование возможности обработки поверхности алмазных заготовок в установке для роста алмаза из газовой фазы;
- аддитивное формирование экспериментальных образцов из алмазных порошков, осаждением алмаза из газовой фазы исследование их свойств и разработка технической документации этого процесса.

2 Материалы и оборудование

2.1 Схема установки ASTEX

Установка состоит из трех основных частей, отдельно стоящих блоков представленных на рисунке 13. Вакуумной, источника СВЧ излучения (магнетрон) и волноводной линии для ввода излучения в камеру; (2) газо-вакуумного блока (контроль давления и расхода газов) и (3) стойки управления с компьютером, в которой находятся также источник питания магнетрона; (4) системы охлаждения.

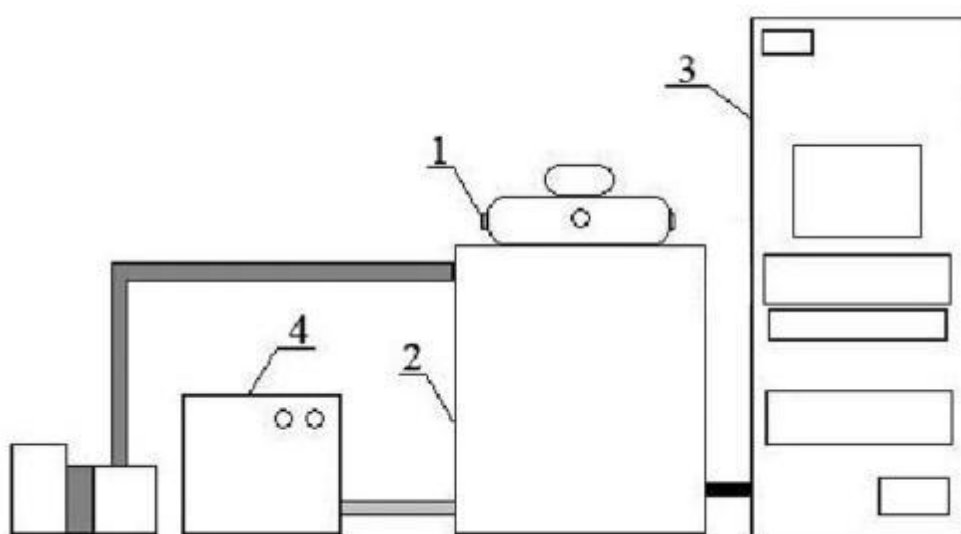


Рисунок 13 – Схема установки ASTEX

СВЧ излучение мощностью до 5 кВт подается в камеру через коаксиальный волновод. В камере реализуется радиальная мода электромагнитного поля с максимумом интенсивности в центре, где размещается подложкодержатель, выполненный из молибдена или вольфрама, в который помещается подложка. Газовая смесь подается сверху, типичные расходы газа составляют 0,2 – 1 л/мин. Предусмотрена возможность подачи одновременно 4-х различных газов: водорода, метана, кислорода, а также аргона или азота. Установка управляется компьютером, процесс роста может поддерживаться в течение сотен часов непрерывно. Для получения особо чистого алмаза используется водород чистотой 99,9999 % и метан чистотой 99,99 %.

На рисунке 14 представлена схема СВЧ плазмохимического реактора.

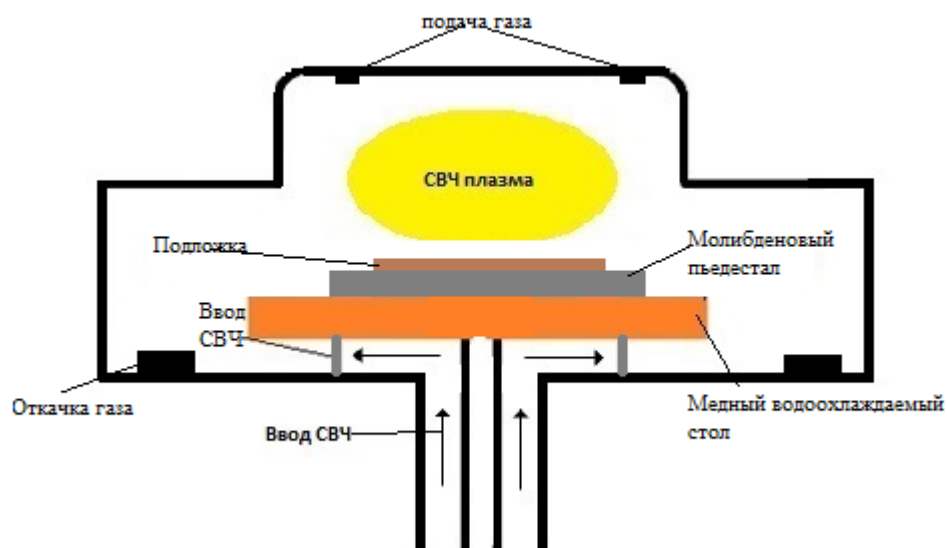


Рисунок 14 – Схема СВЧ плазмохимического реактора

СВЧ плазмохимический реактор представляет собой водоохлаждаемую камеру геометрия которой создает максимум напряженности СВЧ поля в центре для возникновения плазменного разряда. СВЧ энергия вводится через кварцевое окно, а подводится по прямоугольному волноводу. Смесь газов метан и водород подается через форсунки расположенные вверху или внизу камеры, форсунок 4 шт.. На рисунке 15 представлен общий вид установки ASTeX.



Рисунок 15 – Внешний вид установки ASTeX 6550

На рисунке 16 представлена интерфейсная панель, с помощью которой осуществляется контроль процесса, запуск, отключение и изменение параметров.



Рисунок 16 – Панель управления СВЧ плазмохимической установкой

2.2 Ход работы на установке для осаждения алмаза из газовой фазы

Перед установкой образца на пьедестал (молибденовый держатель подложки), необходимо проверить насколько, герметично он держится. Для это при атмосферном давлении в камере включаем откачку воздуха из-под пьедестала, устанавливаем давление около 2660 Па, если в течение 5 минут давление остается постоянным 2660 Па, то подложка держатель не требует дополнительной обработки. Размещаем образец на пьедестал и закрываем камеру. Включаем откачку воздуха из камеры. Когда давление в камере будет равным 13 Па, отключаем откачку, включаем продувку камеры водородом и устанавливаем давление в районе 6650 Па. Продувать водородом в течение 20 минут. После того как продувка окончена, установить давление в камере около 2400 Па. После того как давление установилось. Открыть панель управления источников СВЧ. Включить нагрев катода, затем включить подачу СВЧ излучения. Должен загореться плазменный шар. После того как плазменный шар загорелся, проводим постепенное повышение мощности СВЧ и давления в камере. На каждые 1333 Па мощность повышается на 5 %. Выключение установки осуществляется в обратном порядке, снижения мощности СВЧ и давления в камере, также последовательно.

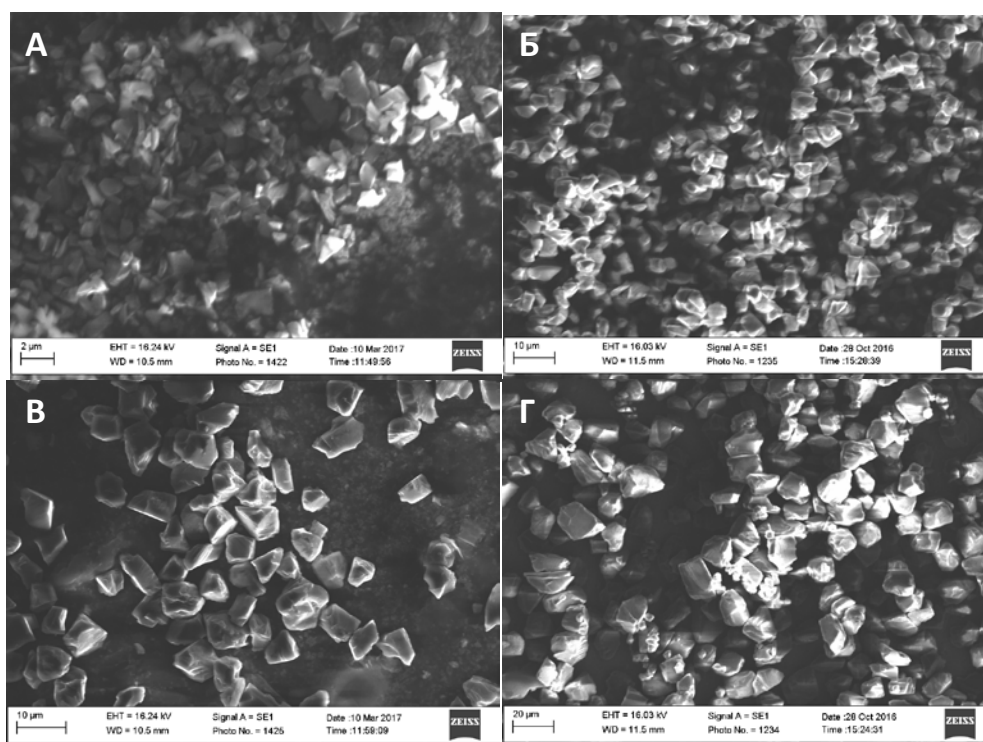
2.3 Алмазные порошки

В работе использовали алмазные порошки размером от 1 мкм до 400 мкм. В качестве порошка для затравки, будет использовали синтетический алмазный порошок, различной дисперсности. На рисунке 17 представлены емкости с алмазными порошками.



Рисунок 17 – Алмазные порошки

Исследование порошков проводилось на электронном сканирующем микроскопе. На рисунке 18 представлена фотография порошков дисперсностью 14 – 20 мкм.



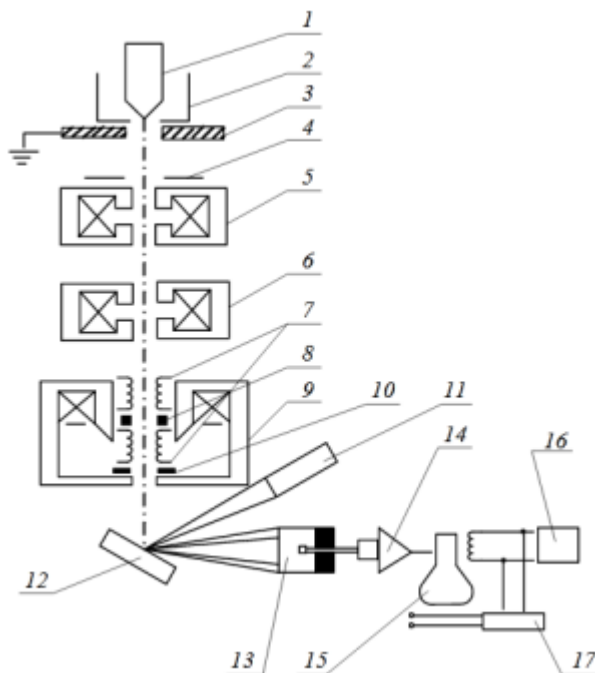
А – Алмазный порошок размером 1 мкм, Б – Алмазный порошок размером 5-7 мкм, В – Алмазный порошок размером 7-10 мкм, Г – Алмазный порошок размером 14-20 мкм

Рисунок 18 – Алмазные порошки

Из представленных выше рисунков видно, что алмазный порошок имеет чёткую огранку, за исключением нескольких частиц, где грани слегка обломаны.

2.4 Сканирующая электронная микроскопия

Основу электронного микроскопа представляет электронная пушка, создающая электронный поток 1-3. Для фокусировки электронного потока применяют оптическую(соленоиды) систему 4-10. Электронный луч сканирует поверхность образца 12. Структурная схема сканирующего микроскопа представлена на рисунке 19 [75].



1 – катод; 2 – цилиндр Венельта; 3 – анод; 4, 10 – диафрагмы; 5, 6, 9 – электромагнитные линзы; 7 – электромагнитная отклоняющая катушка; 8 – стигматор; 11 – рентгеновский спектрометр; 12 – образец; 13 – вторичные электроны; 14 – усилитель; 15 – электронно-лучевая трубка; 16 – генератор развертки; 17 – блок управления увеличением

Рисунок 19 – Структурная схема сканирующего микроскопа

Электронный пучок, создаваемый электронной пушкой, фокусируется оптической системой, отклоняющая система позволяет сканировать поверхность образца. В каждой точке попадания электронного луча происходит взаимодействие с поверхностью материала. В результате взаимодействия образуются вторичные или отраженные электроны, которые детектируются, обрабатываются компьютерной системой и выводятся на экран. Для ограничения расходимости пучка существуют две диафрагмы 4, 10. Разрешающая способность определяется совершенством электронной оптики электронного микроскопа. Исследование образцов в работе проводили на ZEISS EVO MA 10 с приставкой элементного анализа Oxford Instruments AZtec. Внешний вид микроскопа представлен на рисунке 20.



Рисунок 20 – СЭМ ZEISS EVO MA 10

2.4.1 Приставка элементного анализа Aztec

Литиевый дрейфовый твердотельный детектор, представляет собой самый распространенным детектор рентгеновского излучения ЭДС, он представлен на рисунке 21 [76]. Структура детектора по сути представляет собой фотодиод. При вхождении рентгеновского излучения в детектор возникают электронно-дырочные пары с энергией 3,8 эВ. Детектор может определить количество этих пар, а так же их энергию, но наличие статистических ошибок и электронного шума, ограничивает максимальное значение энергий до 140 эВ. (Разрешение зависит от энергии, но по умолчанию измеряется как полная ширина половины максимума линии K_{α} для Mn с энергией 5,9 кэВ.)

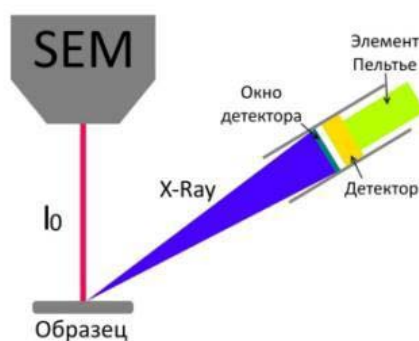


Рисунок 21 – Принцип работы ЭДС детектора

При работе ЭДС, необходимо обеспечивать его охлаждение, на более ранних версиях охлаждение осуществлялось за счет жидкого азота, более современные системы имеют элементы Пельтье, не требующие применения жидкого азота. Так как для загрузки и выгрузки необходимо открывать камеру, то возможно возникновение конденсата, для

защиты приставки ЭДС от конденсата, есть вакуумное окно между детектором и камерой микроскопа. Вакуумное окно может задерживать рентгеновское излучение, тем самым ограничивая анализ легких элементов до фтора. Используя полимерные окна, можно расширить диапазон анализируемых элементов до бора. Внешний вид детектора использовавшегося в работе представлен на рисунке 22.



Рисунок 22 – Внешний вид анализатора Oxford Aztec

2.5 Рамановская спектроскопия

В основе Рамановской спектроскопии образец подвергается облучению светом, источником которого является лазер. Отраженное излучение состоит из двух, часть отражается без изменения, а небольшая доля после взаимодействия с материалом изменяет свою частоту [77].

При облучении поверхности лазером возникает поляризация химических групп, обусловленная воздействием лазерного излучения. Данное состояние является нестабильным, энергетически повышенным, в этой связи объект, на который производилось воздействие лазером, стремится вернуться в первоначальное положение

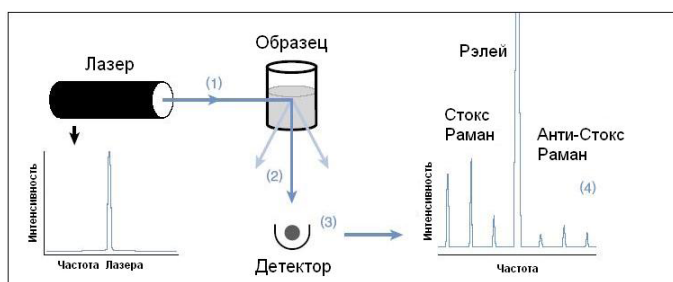


Рисунок 23 – Схема проведения Рамановской спектроскопии

На рисунке 24 представлены виду излучения, вызванные воздействием лазера на материал.

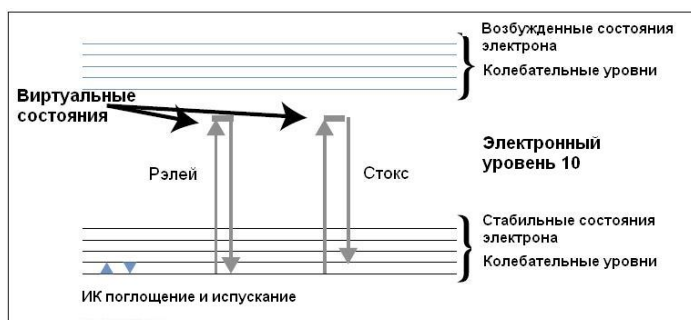


Рисунок 24 – Рассеяние падающего излучения

Рамановская спектроскопия дает важную информацию о структуре молекул. Для идентификации химического строения образца нужно анализировать положение и интенсивность полос в спектре. По положению полос в Рамановском спектре, можно установить внутримолекулярное взаимодействие. Используя библиотеку готовых спектров, легко устанавливать природу и строение образцов.

2.6 Определение теплопроводности алмазных образцов

2.6.1 Определение теплопроводности алмазных образцов методом лазерной вспышки

Методы определения теплопроводности материала подразделяют на стационарные и нестационарные [78]. К группе нестационарных методов, можно отнести метод лазерного импульса. Основными достоинствами этого метода являются:

- быстрая скорость измерения, которая составляет пару секунд;
- небольшие размеры исследуемых;
- широкий диапазон определяемых свойств термическая диффузия, теплоемкость, теплопроводность;
- высокая точность измерения.

К недостаткам метода относятся, прежде всего:

- дороговизна оборудования;
- серьезные требования к структуре и размерам образца.

Образец представляет собой таблетку, которая поглощает падающее на него лазерное излучение, изменение температуры (рисунок 25,26) регистрируется с обратной стороны образца.

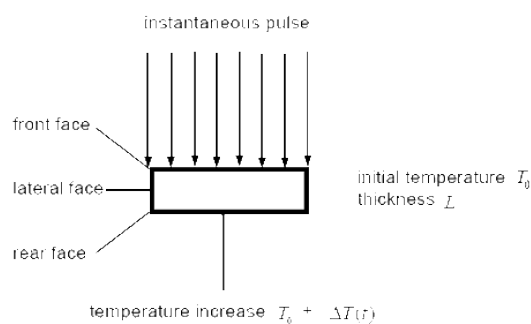
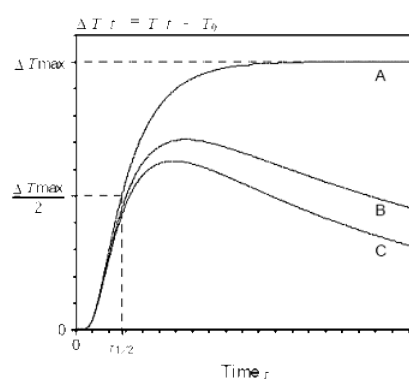


Рисунок 25 – Схема метода лазерной вспышки

В идеальном случае обратная сторона образцы нагревается и остается постоянной (рис.26, кривая А). Кривые (рис.26, кривые В и С) соответствуют реальному случаю.



А – идеальная кривая; В, С – реальные кривые

Рисунок 26 – График изменения температуры на обратной стороне образца в зависимости от времени

Имея габаритные параметры образца можно определить его теплоемкость, а по известной формуле рассчитать теплопроводность. Внешний вид установки для определения температуропроводности представлен на рисунке 27.



Рисунок 27 – Внешний вид установки для определения температуропроводности измерения коэффициента температуропроводности

2.6.2 Определение теплопроводности алмазных образцов методом интегрального преобразования уравнения Фурье

Для тонкой прямоугольной пластины передача тепла подчиняется уравнению линейной теплопроводности:

$$c\rho \frac{\partial u(x,t)}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2}; \quad x \in [0, L]; \quad t \in [0, T] \quad (1)$$

где c , λ – соответственно коэффициенты объемной теплоемкости и теплопроводности;

ρ – плотность вещества;

$q(t)$ – тепловой поток через сечение площадью $h \cdot w$;

$u(x, t)$ – температура, как функция длины интервала и времени; h , w – соответственно толщина и ширина пластины.

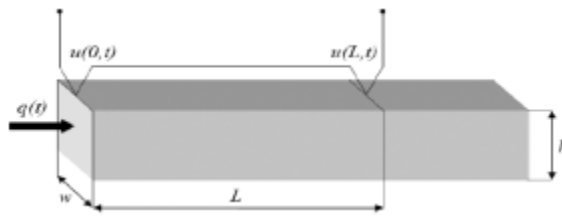


Рисунок 28 – Обозначения к решению уравнения Фурье

Имеется информация о разности температур, измеренная на границах интервала $[0, L]$, т.е.

$$u(0, t) - u(L, t) = \Delta u(t) \quad (2)$$

и количество теплоты, поступающее в пластину за время измерения T

$$Q(0, t) = Q(t) \Big|_{t=0}^{t=T} \quad (3)$$

Для определения коэффициента теплопроводности необходимо проинтегрировать уравнение (1) по x и t . После преобразования получаем (4).

$$\frac{L Q(t) \Big|_{t=0}^{t=T}}{h w} = \lambda \int_0^T [u(0, t) - u(L, t)] dt + c\rho \int_0^L \int_0^T u(x, t) dx dt \Big|_{t=0}^{t=T} \quad (4)$$

Наложим условие совпадения температурного поля пластины в моменты $t = 0$ и $t = T$, т.е.

$$u(x,0) = u(x,T) \quad (5)$$

Тогда с учетом (2), (3) и (5) из (4) выразим коэффициент теплопроводности λ , введя калибровочный коэффициент k , определяемый измерением эталонных образцов, получим (6).

$$\lambda = \frac{kL Q(t) \Big|_{t=0}^{t=T}}{hw \int_0^T \Delta u(t) dt} \quad (6)$$

Прибор состоит из теплоизмерительной ячейки, электронного блока, компьютера с платой АЦП и программного обеспечения. Исследуемый образец, нагревается импульсным источником тепла с одной стороны, с другой стороны находится теплоприемник. Разность температур определяется дифференциальной термопарой. Полученные данные поступают в программу где идет обработку информации о температуре образца и количестве тепла, поступившего в образец.

Ошибки измерения теплопроводности могут быть вызваны контактным термическим сопротивлением, в данном приборе это нивелируется специальной конструкцией измерительной ячейки [79]. На рисунке 29 представлена схема измерительной ячейки.

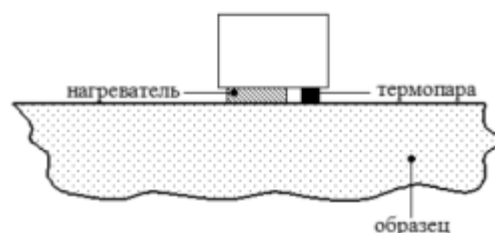
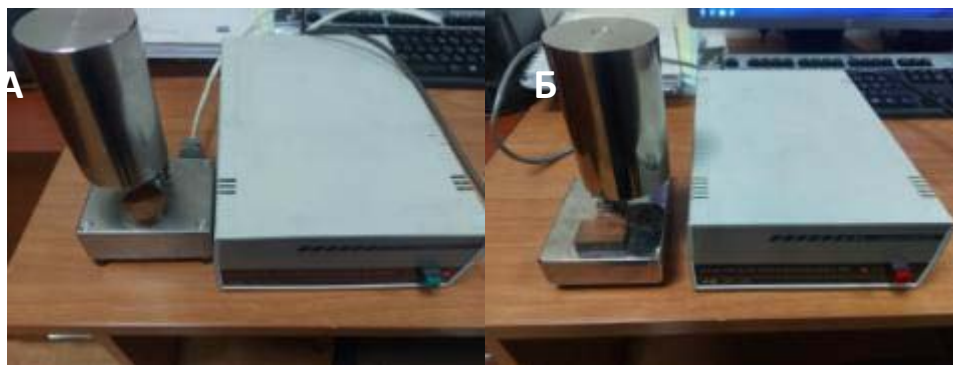


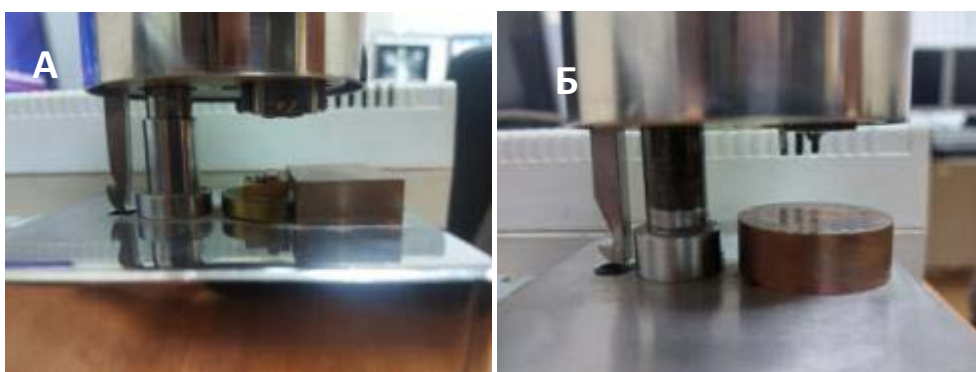
Рисунок 29 – Схема измерительной ячейки КИТ-02Ц

На рисунке 30 представлен внешний вид измерительных приборов для теплопроводности.



Определение теплопроводности вдоль слоя; Б – Определение теплопроводности через
слои

Рисунок 30 – Внешний вид прибора КИТ-02Ц для определения теплопроводности



А – Определение теплопроводности вдоль слоя; Б – Определение теплопроводности через
слои

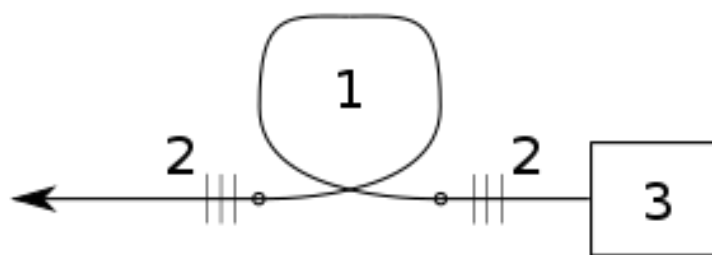
Рисунок 31 – Внешний вид измерительной ячейки прибора КИТ-02Ц для определения
теплопроводности

2.7 Лазеры для резки алмазных образцов

2.7.1 Волоконный лазер

Основу волоконного лазера составляет оптическое волокно [80]. При резке металлов и маркировки продукции, сварке и микрообработке металлов применяют волоконные лазеры. Основными преимуществами волоконных лазеров является их долговечность, компактность и возможность встраивания в волоконные линии.

Резонаторы типа Фабри–Перо и кольцевые резонаторы наиболее популярны из тех, что применяются в волоконных лазерах. Волоконный лазер состоит из широкополосного светодиодного модуля накачки световода, в котором происходит генерация и резонатора. На рисунке 32 представлена схема волоконного лазера.



1 – активное волокно, 2 – брэгговские зеркала, 3 – блок накачки

Рисунок 32 – Схема волоконного лазера

Основной оптического волокна является сверхчистый кварц, он обладает высокой прозрачностью. Легированный кварц различными примесями становится активным. Материал легирующего вещества определяется частотой излучения, на которой будет работать лазер. В зависимости от длины волны, на которой работает лазер можно получить различную стабильность лазерного излучения, это определяется прежде всего вероятностью переходов на основной уровень с подуровней метастабильного уровня.

На рисунке 33 активное волокно размещено внутри нескольких оболочек.

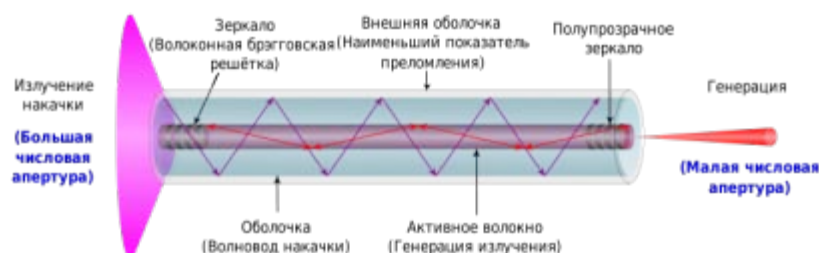


Рисунок 33 – Схема накачки лазера, основанного на волокне с двойным покрытием

В работе был использован лазер «SharpLase», представленный на рисунке 34.

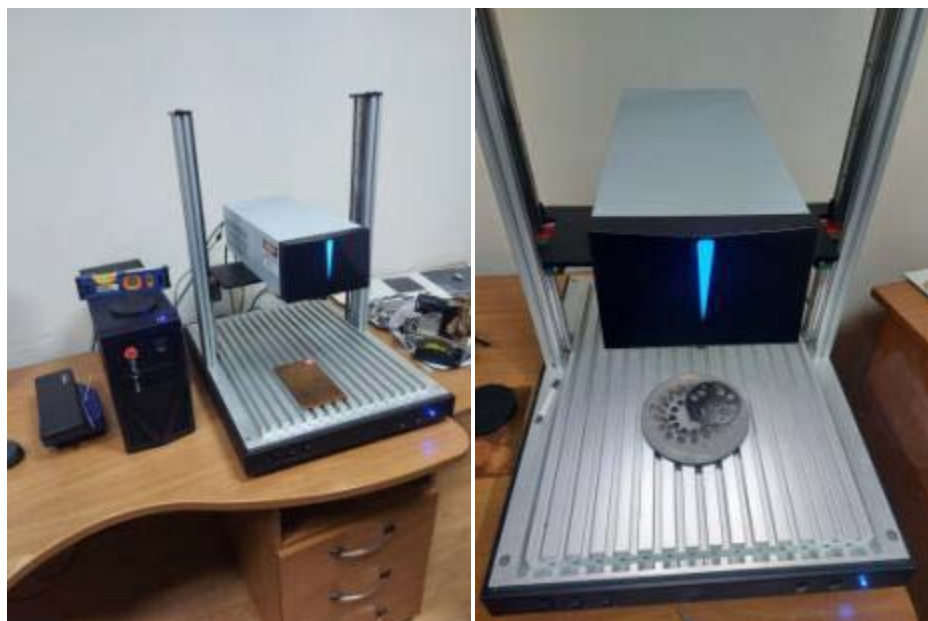


Рисунок 34 – Волоконный лазер фирмы «SharpLase»

2.7.2 Лазер на парах меди для резки алмаза

Лазер на парах меди обладает представлен на рисунке 35.



Рисунок 35 – АЛТУ «Каравелла-1»

Лазер работает на длине волны ($\lambda = 510,6 - 578,2$ нм) с частотой повторения до 30 кГц, мощность лазера доходит до 100 Вт [81]. В качестве источника излучения используют (АЭ) «Кулон LT-10Cu» со средней мощностью излучения 10 Вт.

2.8 Определение плотности методом гидростатическое взвешивание

Основу метода составляет закон Архимеда. Измерение производят в дистиллированной воде. Точность данного метода доходит до 0,1%. Установка для измерения представляет собой весы с подвеской для образца. На рисунке 36 представлены аналитические весы. На рисунке 36 представлены весы аналитические с точностью взвешивания до 0,0001 г.



Рисунок 36 – Аналитические весы с измерение до 0,0001г

Последовательность действий при определении плотности жидкости следующая:

- 1) Для начала необходимо взвесить исследуемый образец на воздухе. Обозначить полученную величину веса через P ;
- 2) На втором этапе необходимо взвесить образец вместе с проволокой, на которой он подвешивается в воде P_1 ;
- 3) Налить в емкость дистиллированной воды и поместить эту чашку на весы.

Проследить, чтобы взвешиваемый образец не касался стенок и дна стакана, на поверхности тела не было пузырьков воздуха, и через поверхность воды проходила не перекрученная проволока (для уменьшения капиллярного действия). Уравновесив весы, получить вес тела с проволокой в воде P_2 . Вес вытесненной телом воды будет равен разности $P_1 - P_2$, а ее объем, равный объему исследуемого тела вычисляется по формуле (7).

$$V = \frac{P_1 - P_2}{\rho_0 g} \quad (7)$$

ρ_0 – плотность дистиллированной воды при температуре опыта, кг/м^3 .

После подстановки в формулу (8) выражения для объема V непоправленная плотность твердого тела определится по формуле (9).

$$\rho_{\text{тв. т}} = \frac{P}{P_1 - P_2} \rho_0 \quad (8)$$

Погрешность определения плотности, определяется точностью взвешивания аналитических весов 0,0001 г. Погрешность определения веса составляет половину цены деления 0,00005 г [82].

2.9 Метод ЭПР

Метод ЭПР применяется к парамагнитным материалам, так как частицы этого материала обладают магнитным моментом. Данный метод применим не только к материалам, проявляющим парамагнитные свойства, но и к примесям проявляющим парамагнитные свойства[83].

Магнитный момент, создаваемый неспаренным электроном, может ориентироваться хаотичным образом, при этом общий магнитный момент материала будет равен нулю. Наличие внешнего магнитного поля принудительно ориентирует магнитные моменты по полю (рисунок 37).

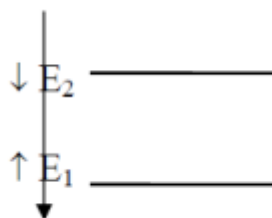


Рисунок 37 – Разворот магнитных моментов

Разница в энергии электронов определяется выражением (9).

$$\Delta E_1 = E_2 - E_1 = g \cdot \beta \cdot H \quad (9)$$

Где, β - константа, называемая магнетоном Бора и равная $9,27 \cdot 10^{-21}$ эрг/Гс;

g – фактором равный 2;

H - напряженность магнитного поля, Гс.

2.9.1 Устройство и принцип работы ЭПР-спектрометра

Ввиду того, что технически величину магнитного поля изменять проще, то частота СВЧ излучения постоянна. Значение магнитного поля изменяется в интервале, на котором можно наблюдать парамагнитный резонанс. ЭПР спектрометр можно представить в виде схемы на рисунке 38 и 39.

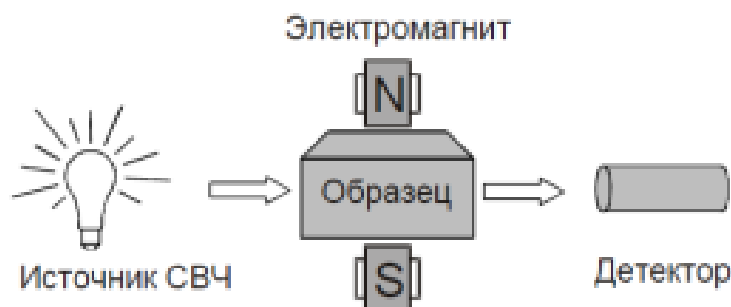


Рисунок 38 – Схема ЭПР спектрометра

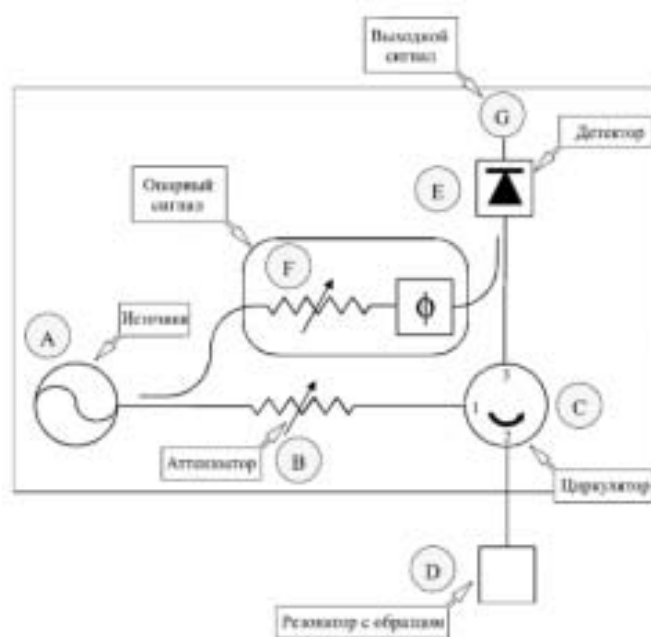


Рисунок 39 – Схема ЭПР спектрометра

Установка представляет собой источник СВЧ излучения- магнетрон. Излучение, из которого по волноводу проходит через аттенюатор и циркулятор, который гасит отраженную составляющую СВЧ. После облучения материала СВЧ энергией отраженная волна от материала попадает в детектор, а затем регистрируется компьютерной системой.. На рисунке 40 представлен внешний вид установки для ЭПР.



Рисунок 40 – Внешний вид установки для ЭПР

2.10 Фазовый анализ

Фазовый анализ проводили на установке ДИФРЕЙ 401, внешний вид установки представлен на рисунке 41.



Рисунок 41 – Рентгеновский дифрактометр Дифрей 401

В таблице 2 представлены основные характеристики рентгеновского дифрактометра Дифрей 401.

Таблица 2 –характеристики дифрактометра Дифрей 401

Рентгенооптическая схема	Брэгга-Брентано
↑ Радиус гониометра, мм	114
↑ Полный диапазон измерений углов дифракции, $2\theta^\circ$	-100+154
↑ Диапазон одновременной регистрации	Не менее 50

спектра, град	
↑ Тип детектора	Изогнутый позиционно-чувствительный
↑ Тип рентгеновской трубки	BCB-33
↑ Материал анода рентгеновской трубки	Co(Cu, Cr, Fe)
↑ Диапазон регулирования параметров рентгеновской трубки, кВ	10-30
Диапазон регулирования параметров рентгеновской трубки, мА	1-8
↑ Потребляемая мощность, Вт	<500
↑ Питание, В/Гц	220/50
↑ Габаритные размеры, мм	600x600x400
↑ Масса, кг	45
↑ Установочная площадь, м ²	1,5
↑ Интерфейс с ПК	USB, Izernet

В реальности детектирование проводят по большому кругу сферы Эвальда (рисунок 42).

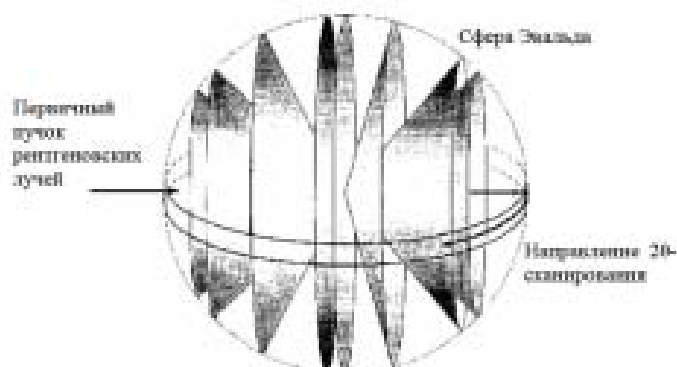


Рисунок 42 – Схема регистрации дифрагированного рентгеновского излучения поликристаллическим образцом Изогнутая стрелка показывает направление 2 θ -сканирования

Порошковая рентгенограмма представляет собой зависимость интенсивности отраженного рентгеновского излучения от угла 2θ . Расположение пиков на дифрактограмме и количество определяется кристаллической решеткой материала с которого была получена дифрактограмма. В случае многофазного образца дифрактограмма будет представлять собой наложение рентгенограмм отдельных фаз. На дифрактометрах используется схема съемки Брэгга-Брентано (см. рис. 43).

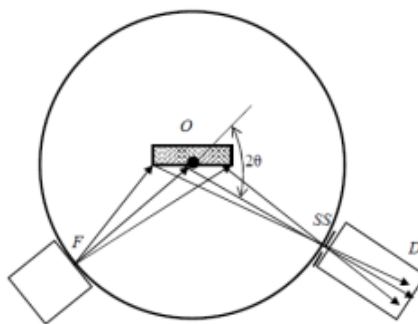


Рисунок 43 – Съемка поликристаллического образца по схеме Брэгга-Брентано

На рисунке 44 представлен вариант схемы Брэгга-Брентано, реализованный на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 [84].

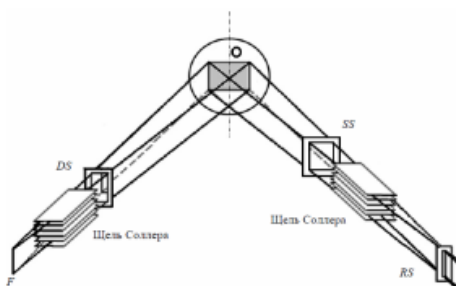


Рисунок 44 – Реализация схемы Брэгга-Брентано на приборе Shimadzu XRD-7000

2.11 Методика определения пористости

Определение пористости проводилось по микрофотографиям, полученным с использованием сканирующего электронного микроскопа. Строили сетку хорд пересекающих поверхность образцов, отмечались поры, и проводили расчет длин пор по всех поверхности. В итоге пористость рассчитывалась путем деления длин секущих попадающим на пору к общей длине секущих (рисунок 45) [85].

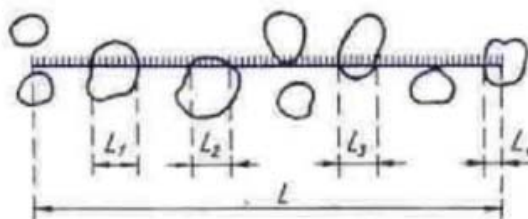


Рисунок 45 – Методика оценки пористости

2.12 Методика определения размера ОКР

Методом рентгеноструктурного анализа исследовалась дислокационная структура образцов. По уширению дифракционных линий можно определить причину их возникновения, связано ли это с размерами областей когерентного рассеяния (ОКР) или микронапряжениями.

Для определения напряжений второго рода используется метод Уильямсона-Холла (WH) [86]. Данная методика основана на учете взаимосвязи между шириной пика на полувысоте (β), микронапряжениями (ε) и размером ОКР (D) (9).

$$\beta \cos \theta \lambda = 2\varepsilon \cdot \sin \theta \lambda + K D \quad (9)$$

Где, β – ширина линии на полувысоте пика;

Θ – брегговский угол, град;

K – постоянная Шерера,

λ – длина волны рентгеновского излучения, м.

Ширина линии на полувысоте с учетом инструментальной ошибки вычисляется по формуле 10.

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad (10)$$

Где, B – ширина линий образца;

b – ширина линий эталона.

Плотность дислокаций в этом случае рассчитывается по формуле (11).

$$\rho = 3\sqrt{2\pi \cdot \varepsilon D b} \quad (11)$$

где b – вектор Бюргерса, м;

D – Размер ОКР, м;

ε – Микроискажения.

2.13 Измерение вольтамперной характеристики алмазного варистора

Для измерения вольтамперной характеристики алмазного варистора необходимо собрать цепь, представленную на рисунке 46.

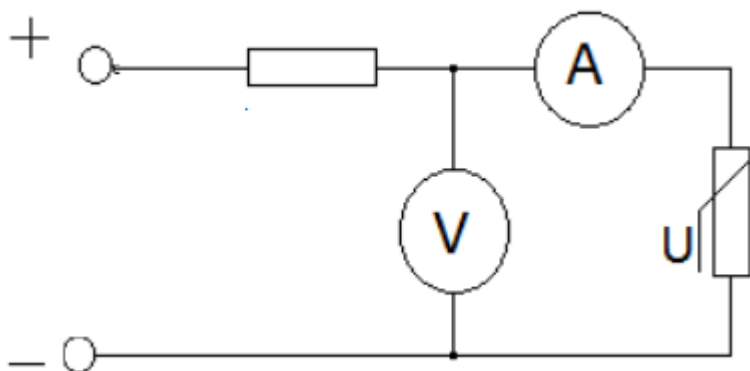


Рисунок 46 – Схема измерения ВАХ варистора

К схеме подключали источник питания постоянного тока. Затем с некоторым шагом проводили измерение ВАХ варистора, при этом источник питания имеет свои датчики тока и напряжения. В момент срабатывания варистора, значение тока начинает возрастать. Для измерения ВАХ в обратном направлении, достаточно поменять полярность вначале схемы, что осуществляется перестановкой клемм крепящихся к схеме и источнику питания [87].

3 Основы процесса аддитивного формирования алмазных изделий осадждением из газовой фазы

3.1 Идея аддитивного формирования алмазных изделий

Как было описано ранее в литературном обзоре, основным способом получения изделий методом 3D печати является сплавление слоев порошка по контуру будущего изделия. Однако такой подход не применим к алмазным порошкам, так как алмаз представляет собой метастабильное состояние и при попытке нагрева его, при атмосферном давлении, до температуры плавления он перейдет в стабильную фазу – графит. На рисунке 47 представлена структура готового изделия полученного методом аддитивного формирования с использованием химического осаждения алмаза из газовой фазы.

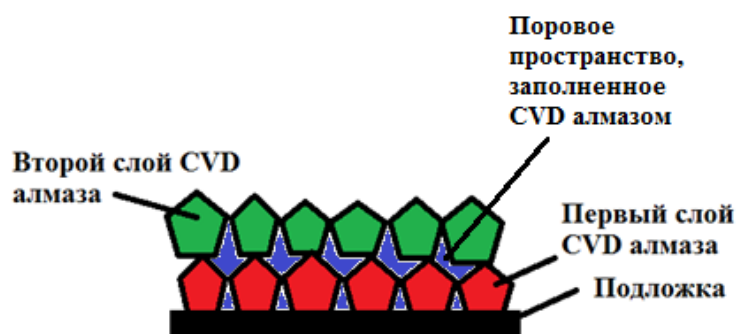


Рисунок 47 – Схема аддитивного формирования алмазных изделий

Идея аддитивного формирования алмазных изделий из порошков, заключается в нанесении слоев алмазного порошка и процессах роста алмаза из газовой фазы на их поверхности. В результате химического осаждения из газовой фазы, алмазные порошки, алмазные слои срастаются и представляют собой прочную поликристаллическую структуру.

3.2 Прототип алмазного 3D принтера

На рисунке 48 представлена концептуальная модель алмазного 3D принтера. СВЧ энергия вводится по волноводу в кварцевый реактор, с помощью плунжера, создаётся резонанс и зажигается разряд над подложкой. Подача плазмообразующего газа

осуществляется сверху, откачка происходит снизу. Так же имеется камера, в которой расположен дозатор порошка. Дозатор порошка может двигаться в трёх координатах, тем самым даёт возможность контролировать толщину насыпки и её форму.

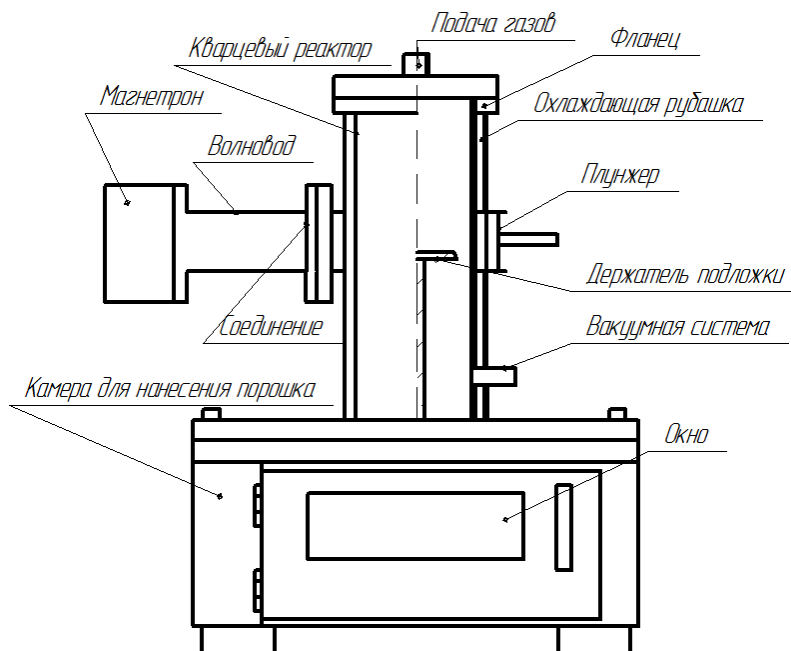


Рисунок 48 – Концептуальная модель алмазного 3D принтера

3.3 Расчет эффективной глубины проникновения реакции осаждения алмаза из газовой фазы

Для того чтобы определить на какую глубину проходит процесс химического осаждения алмаз из газовой фазы, проводили расчет эффективной глубины проникновения роста алмаза из газовой фазы. Уравнение (12) необходимо для определения эффективной глубины проникновения реакции.

$$L = D^* / K^* \quad (12)$$

Где, D^* – Эффективный коэффициент диффузии, г/(м·с),

K^* – Эффективная константа скорости, г/(м³·с).

Для определения глубины проникновения реакции рассчитывали эффективные коэффициенты диффузии и эффективные константы скорости. Эффективные величины позволяют связать значения скорости роста пленки и диффузию с размером порошка, его

формой, а также насыпной пористостью. Эффективный коэффициент диффузии рассчитывали по формуле (13).

$$D' = \frac{24}{13} \cdot \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \frac{\delta^2 \cdot \sqrt{R \cdot T}}{S_0 \cdot \sqrt{M}} \quad (13)$$

Где, T – абсолютная температура, К,

S_0 – удельная поверхность, $\text{г}/\text{м}^2$,

R – универсальная газовая постоянная, Дж/К·моль,

M – молекулярная масса, г/моль,

δ – пористость, %.

Эффективную константу скорости рассчитывали по формуле (14).

$$K' = K \cdot S \quad (14)$$

Где, K – константа скорости гетерогенной реакции, $\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$,

S – поверхность приходящаяся на единицу объема порошка, $1/\text{м}$.

Для расчета эффективной глубины проникновения реакции были взяты литературные данные по скорости осаждения алмаз из газовой фазы в случае активации газовой фазы СВЧ энергией [88].

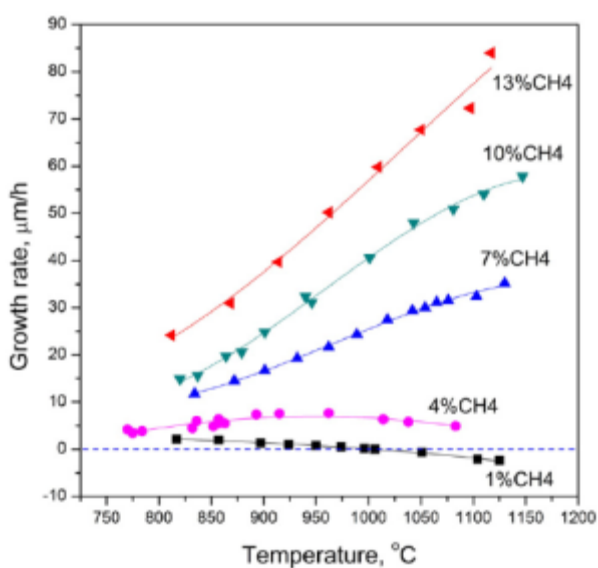
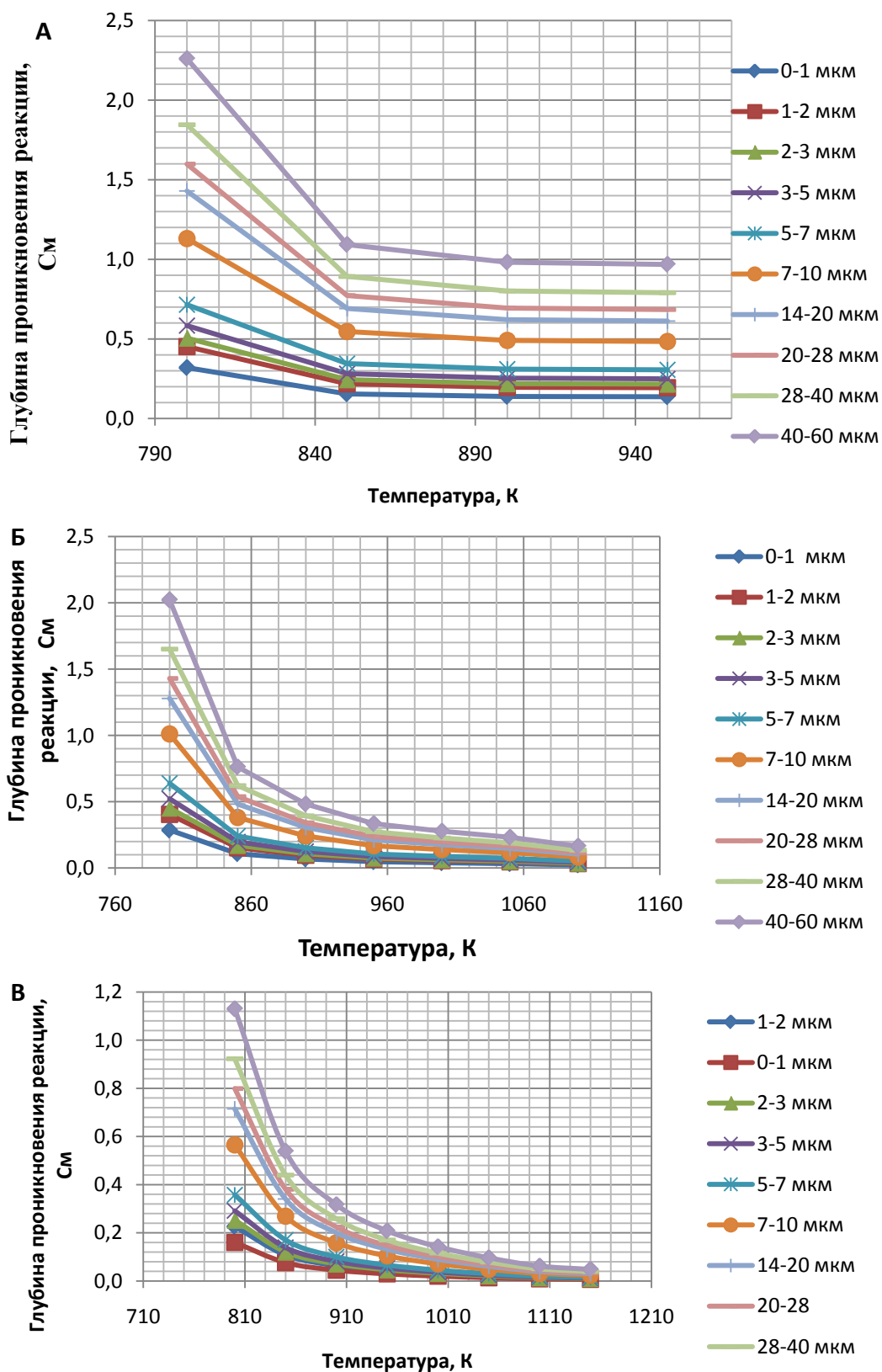
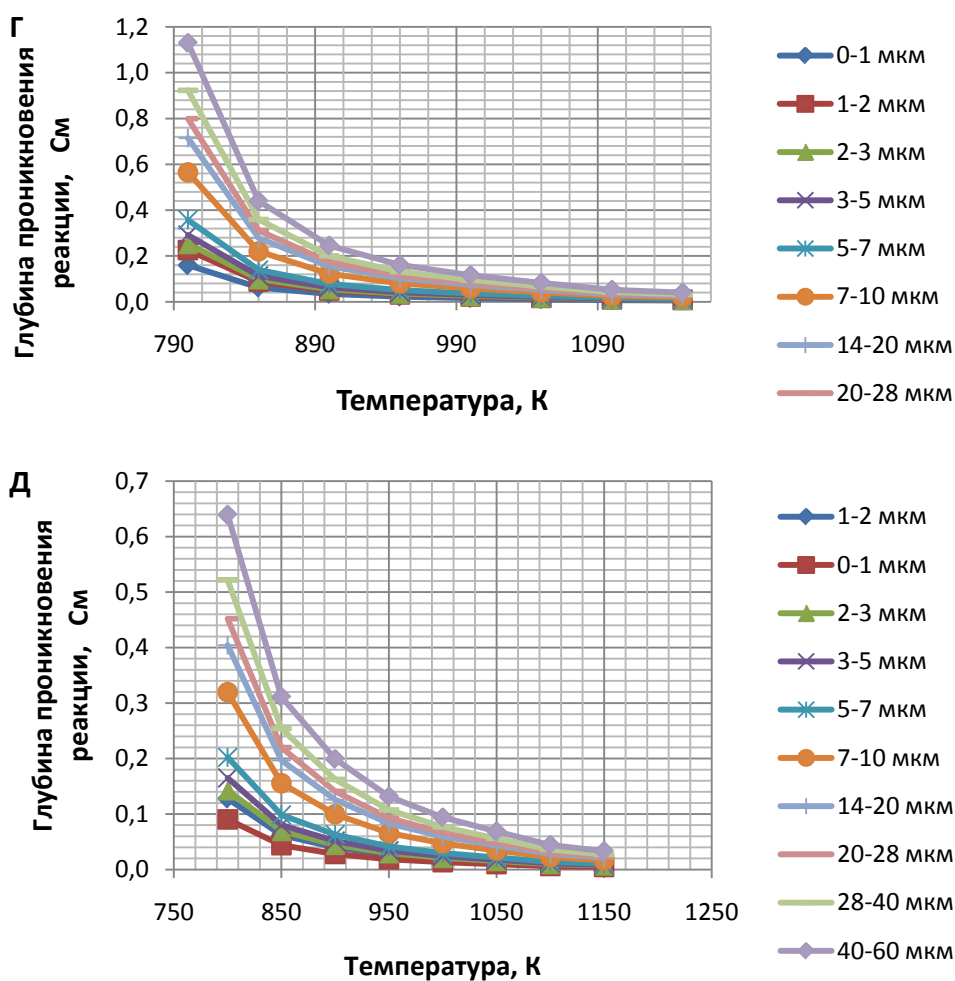


Рисунок 49 – График зависимости роста алмаза от температуры при разных концентрациях метана

На рисунке 50 представлены графики зависимости эффективной глубины проникновения от температуры для разных фракций алмазного порошка и разных концентраций метана.





А – Концентрация метана 1 об.%, Б – Концентрация метана 4 об.%, В – Концентрация метана 7 об.%, Г – Концентрация метана 10 об.%, Д – Концентрация метана 13 об.%

Рисунок 50 – График зависимости эффективной глубины проникновения осаждения алмаз в зависимости от температуры для разных фракций алмазного порошка при разных концентрациях метана

Из графиков видно, что увеличение размера порошка способствует увеличению глубины проникновения осаждения алмаза, так как удельная поверхность в этом случае снижается. Скорость роста алмаз не зависит от размера алмазного порошка. Размер и форма затравочных кристаллов алмазного порошка определяют будущую структуру алмазной пленки. Увеличение концентрации метана с 1% до 14 %, снижает начальную глубину проникновения роста алмаза из газовой фазы в насыпку алмазного порошка, так как скорость роста алмаза из газовой фазы возрастает, начинает активнее зарастать пористое пространство на поверхностный слой насыпки алмазного порошка.

Глубина проникновения роста алмаза с увеличением температуры также снижается это вызвано тем, что идет активное зарастание порового пространства, тем самым газовая

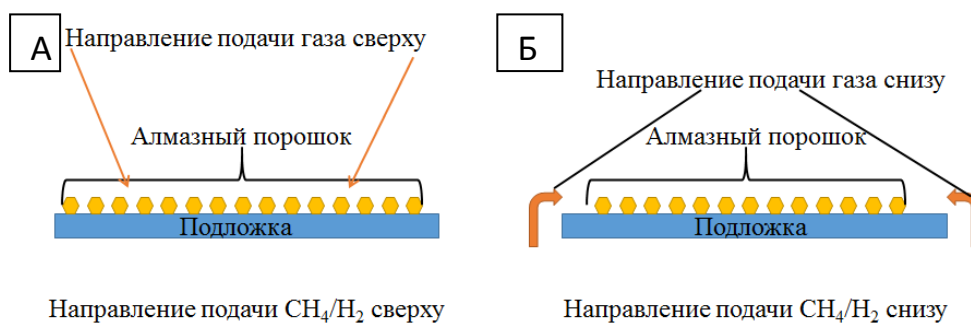
фаза не может проникать на большую глубину, так как пористые каналы в поверхностных слоях насыпки алмазного порошка зарастают.

Теоретический расчет позволяет заключить, что глубина проникновения роста алмаз из газовой фазы, по теоретическим прикидкам, составляет от 0,7 до 2 см. Тем самым процесс насыщения алмазом может быть экономически привлекательным, так как позволит выращивать крупные алмазные изделия, тем самым в целом позволит расширить возможности применения газовой фазы для аддитивного формирования.

4 Исследование процесса осаждения алмаза из газовой фазы в насыпки алмазных порошков

4.1 Изучение влияния направления подачи газа на рост алмаза на поверхности затравочных кристаллов

С целью оценки влияния направления подачи газа на структурообразование на поверхности затравочных кристаллов проводили два эксперимента. В каждом из экспериментов подготавливали кремниевую пластину, на которой был нанесен алмазный порошок размером 10/14 мкм. Эксперименты проводили при концентрации метана 5 об.%. На рисунке 51 представлены схемы проведения экспериментов.

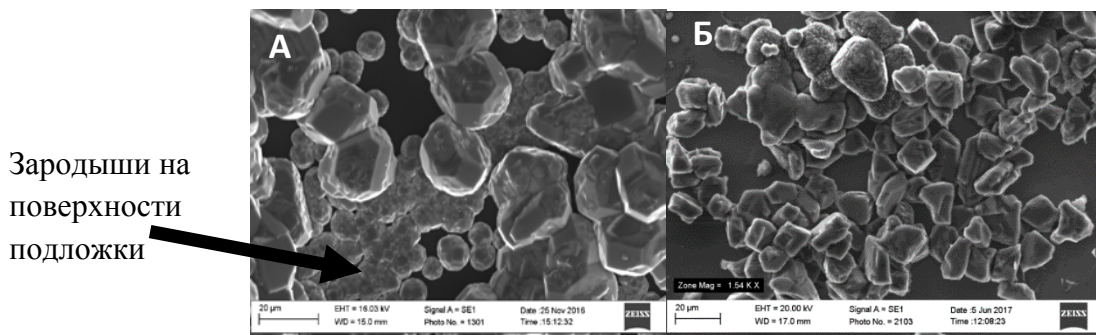


А – Подача газа снизу; Б – Подача газа сверху

1 – Динамика движения газа; 2 – Схема подачи газа; 3 – Резонатор

Рисунок 51 – Схема подачи газов

На рисунке 52 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии экспериментальных образцов.



А – Структура поверхности при подаче газа сверху, Б – Структура поверхности при подаче газа снизу

Рисунок 52 – Структуры экспериментальных образцов

Из рисунка 52 следует, что подача газа сверху способствует проникновению атомарного водорода и метильных радикалов в глубину насыпки алмазного порошка, что способствует росту на глубине слоя насыпки алмазного порошка. На рисунке 72А, видно, как происходит процесс зародышеобразования на подложке между частицами алмазного порошка. Когда газ подаём снизу осаждения алмаза происходит лишь по поверхности алмазного порошка, газ проходит по касательной к поверхности, нет его принудительного проникновения между кристаллами алмазного порошка. Таким образом, подача газа сверху является более предпочтительной, так как будет способствовать процессу проникновения газов в слои алмазного порошка.

4.2 Эксперименты по определению глубины проникновения осаждения алмазной пленки из газовой фазы

Для определения глубины проникновения процесса осаждения алмаза, опытным путем были подготовлены специальные экспериментальные образцы. Образцы представляют собой кремниевые пластины толщиной 700 мкм, в которых проделаны углубления с использованием алмазных свёрл, диаметр углубления 2 мм. На рисунке 53 представлено схематичное изображение подложки.

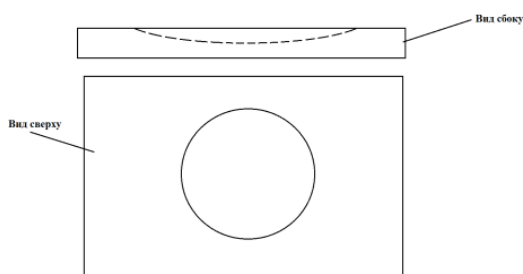


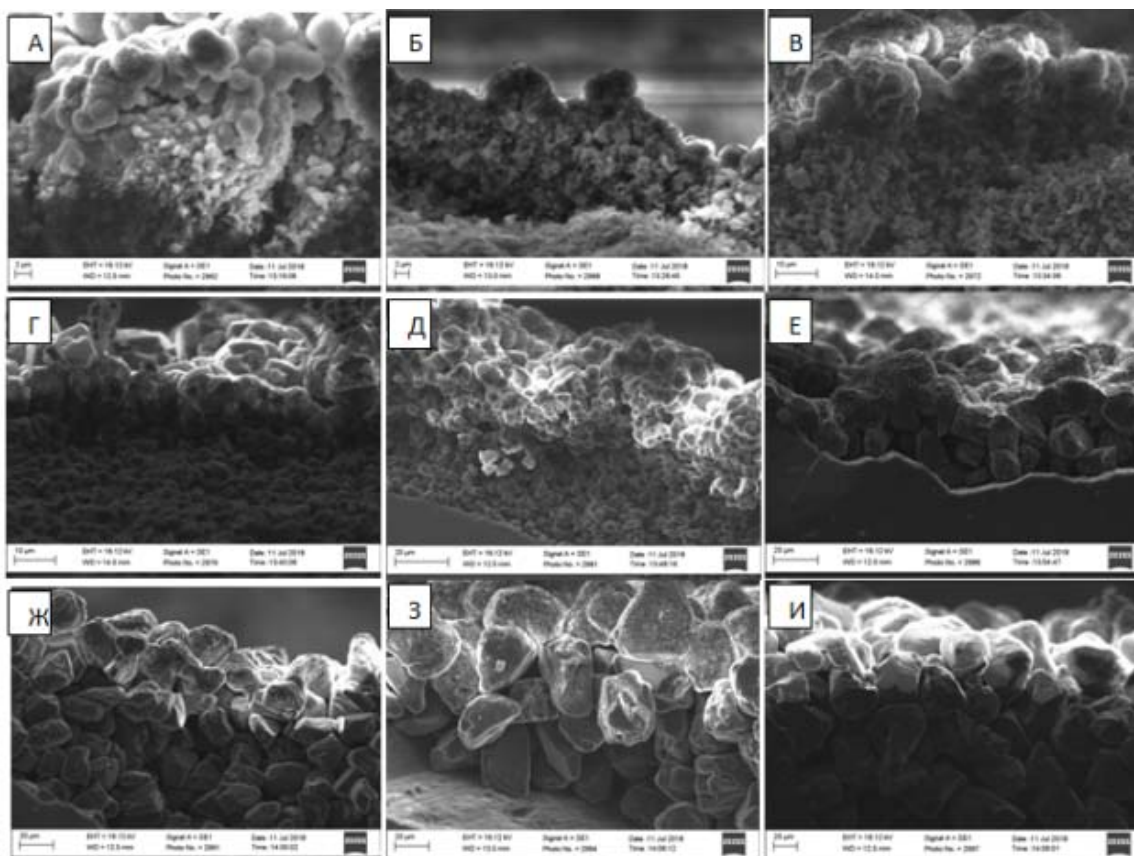
Рисунок 53 – Внешний вид подложки

В углубление в кремниевой подложке засыпали алмазный порошок соответствующей фракции. Внешний вид образцов представлен на рисунке 54. Роста алмаза из газовой фазы проводили при концентрации 7 об.% метана и 9 об.% метана. Процесс осаждения проводили в течение 4 часов для каждой из концентраций метана. Полученные образцы ломали, и исследовали поперечные изломы с целью установления глубины проникновения осаждения алмаза из газовой фазы.



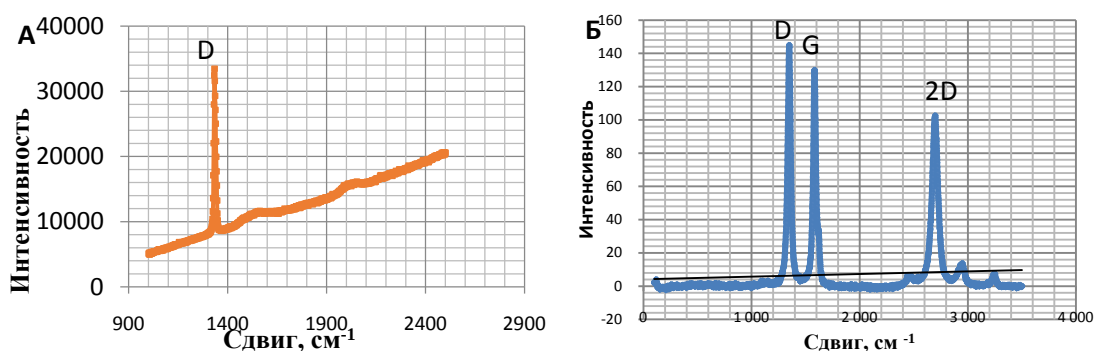
Рисунок 54 – Экспериментальные образцы

На рисунке 55 представлены структуры поперечных изломов экспериментальных образцов полученных при концентрации метана 7 об.%



А – Размер порошка 1/0 мкм; Б – Размер порошка 2/1 мкм; В – Размер порошка 3/2 мкм; Г – Размер порошка 5/3 мкм; Д – Размер порошка 5/7; Е – Размер порошка 7/10 мкм; Ж – Размер порошка 20/14; З – Размер порошка 28/20 мкм; И – Размер порошка 40/28 мкм;
Рисунок 55 – Поперечные изломы экспериментальных образцов осаждение проводили при 7 об.% CH_4

Из микрофотографий, представленных на рисунке 75 видно, что на первых слоях алмазного порошка идет активный рост алмаза, о чем свидетельствует контраст вызванный перезарядкой поверхности при изучении на СЭМ, а также увеличившийся размер алмазных порошков в сравнении с исходным. Визуально можно наблюдать резкое снижение интенсивности процесса роста с глубиной насыпки алмазных порошков. Нижние слои идентичны исходным, тем самым они не принимают участия в росте алмаза из газовой фазы. Были проведены исследования с целью определения аллотропных модификаций углерода по слоям насыпки алмазных порошков с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния. На рисунке 56 представлены результаты спектроскопии комбинационного рассеяния первого слоя и третьего слоя.

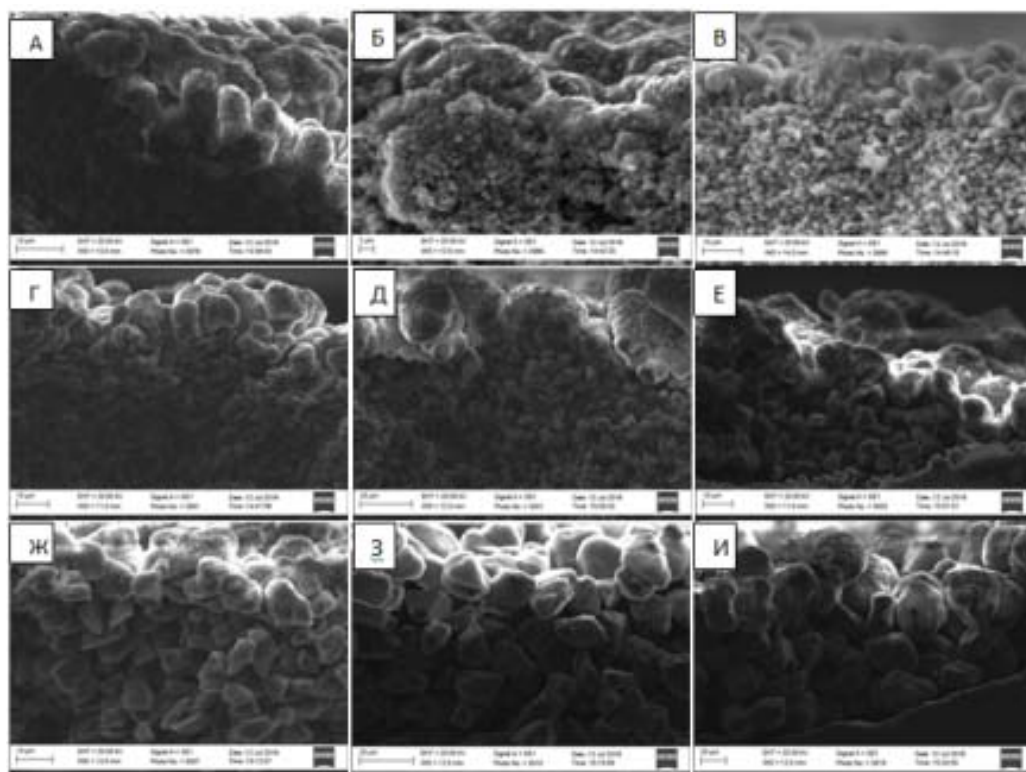


А – Спектр, снятый с первого слоя алмазного порошка; Б – Спектр, снятый с нижележащего слоя алмазного порошка

Рисунок 56 – Спектры комбинационного рассеяния

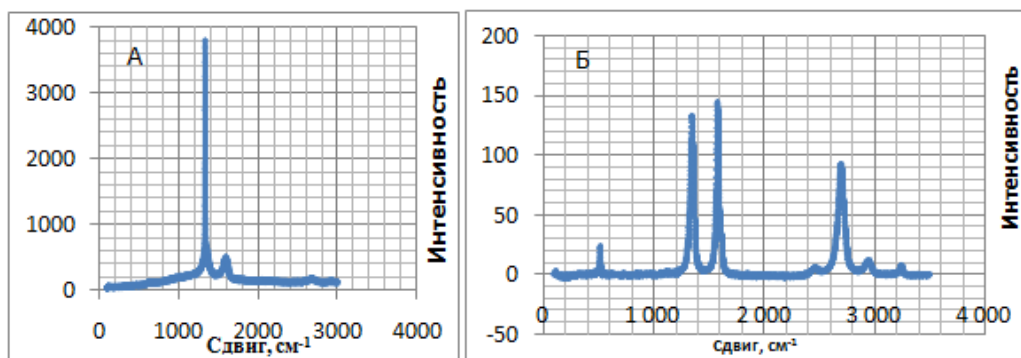
Согласно спектрам комбинационного рассеяния на поверхности первого слоя идет рост алмаза, о чем свидетельствует наличие единственного пика D (1332 см^{-1}), на поверхности третьего слоя алмазного порошка идет рост, смеси открытых и закрытых углеродных нанотрубок, подобный спектр приведен в работе [89], о чем говорит наличие пиков D(1332 см^{-1}), G(1580 см^{-1}), 2D (2690 см^{-1}) и их соотношение.

На рисунке 57 представлена структура поперечных изломов образцов полученных при концентрации метана 9 об. %.



А – Размер порошка 1/0 мкм; Б – Размер порошка 2/1 мкм; В – Размер порошка 3/2 мкм; Г – Размер порошка 5/3 мкм; Д – Размер порошка 5/7; Е – Размер порошка 7/10 мкм; Ж – Размер порошка 20/14; З – Размер порошка 28/20 мкм; И – Размер порошка 40/28 мкм;
Рисунок 57– Поперечные изломы экспериментальных образцов осадение проводили при 9 об.% CH_4

На рисунке 58 представлены спектры комбинационного рассеяния поперечного излома экспериментального образца.



А – Спектр, снятый с первого слоя алмазного порошка; Б – Спектр, снятый с нижележащего слоя алмазного порошка

Рисунок 58 – Спектры комбинационного рассеяния

Из рисунков 57 и 58 видно, что качественных изменений по глубине проникновения, при изменении концентрации метана нет. Стоит предположить, что

необходимая смесь газов для роста алмаз не поступает в глубинные слои алмазного порошка. Таким образом, необходимо обеспечить принудительную прокачку смеси разогретого газа через насыпку алмазного порошка.

4.3 Рост алмаза из газовой фазы в условиях принудительной прокачки газа

4.3.1 Особенности конструкции установки для роста алмаза из газовой фазы

В установке для химического осаждение из газовой фазы предусмотрены 4 отверстия для подачи газа, и 5 отверстий для откачки газа из камеры. При этом одно из отверстий расположено непосредственно под пьедесталом. Оно позволяет регулировать теплоотвод, увеличивая или уменьшая давление в зазоре пьедестала и водоохлаждаемого стола. На рисунке 59 представлена схема размещения отверстий для подачи и откачки газов.

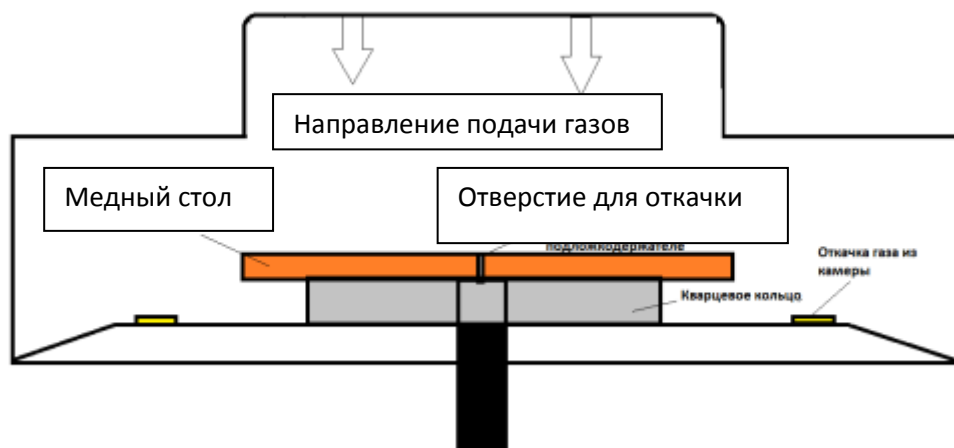


Рисунок 59 – Схема размещения каналов для откачки и подачи газов

Откачка во время роста алмазной пленки производится по всем 5 каналам, только с разным уровнем давлений, давления определяются подбором определенного режима, в зависимости от требований к качеству алмазного покрытия. Применительно к объёмной технологии, для прокачки газа через слой порошка, необходимо отключить откачку газа из камеры через 4 выводных канала и производить откачку газа через канал под пьедесталом.

Был проведен пробный эксперимент для подтверждения работоспособности предложенной схемы. Схема проведения эксперимента представлена на рисунке 60.

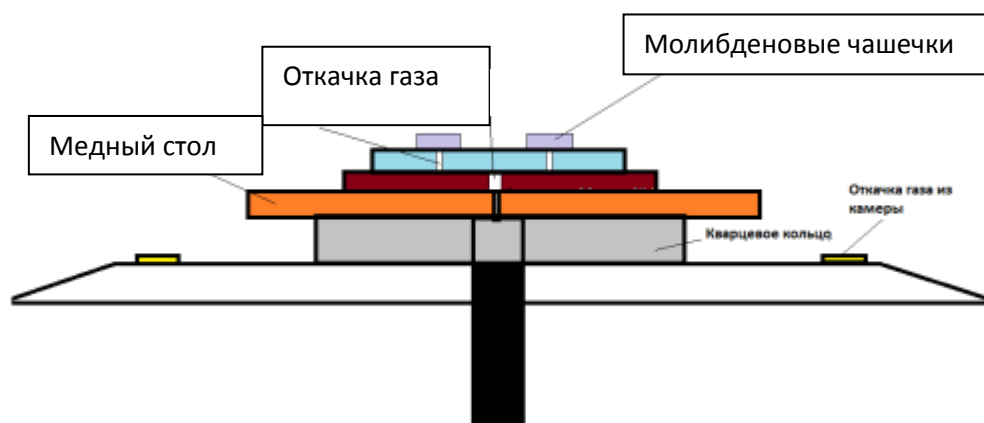


Рисунок 60 – Схема проведения эксперимента

На медный стол помещали молибденовый пьедестал с отверстием, на него помещали кремниевый диск со сквозными отверстиями, на кремниевый диск помещали молибденовые чашечки, изготовленные из молибденовой фольги толщиной 20 мкм. На дне молибденовой чашки проделано отверстие, на дно клали сито с размером ячейки 40 мкм, необходимо оно для того чтобы удерживать порошок размером более 40 мкм, иначе порошок может попасть в вакуумную систему.

В первом эксперименте использовали алмазный синтетический порошок, размером 40-60 мкм и 315-400 мкм. Было подготовлено 7 молибденовых чашечек высотой 2 мм, внешний вид образцов после эксперимента на рисунке 61.



Рисунок 61 – Внешний вид экспериментальных образцов

В первые минуты после подачи СВЧ и выхода на определенный режим, откачка газа из камеры осуществлялась через 4 выходных канала, затем на 5 канале выставляли определенное давление с разницей в 10 тор. Последовательно включали прокачку газа через образцы и отключаем откачку газа из камеры через 4 газовых канала, и в таком режиме проводили осаждение.

Ручной пирометр показал температуру на боковой стенке чашки около 1300 °С. При выключении установки, обратно переводили в режим откачки газа через 4 газовых канала, при этом отключая откачку газа через 5 канал. Из рисунка 61 видно, что весь порошок размером 40-60 мкм, разлетелся в процессе осаждения. Это может быть вызвано резким испарением жидкости с поверхности порошков.

Исследование образцов на световом микроскопе показало, что сита на дне молибденовой чашки расплавилась, результат пробного опыта представлен на рисунке 62.

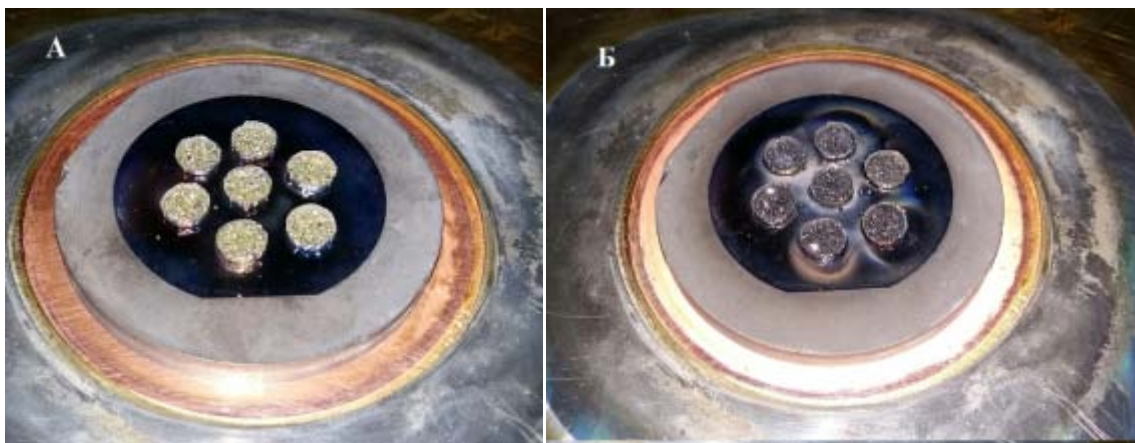


Рисунок 62 – Расплавление медной сетки в результате перегрева

Сетка изготовлена из меди имеющей температуру плавления 1083 °С, такое опытное наблюдение говорит о достаточно высокой температуре в насыпке алмазного порошка по всей его высоте.

С целью подтверждения гипотезы о росте алмаз из газовой фазы при прокачке газов были подготовлены новые образцы. Был взят алмазный синтетический порошок размером 315-400 мкм. Для снижения степени перегрева, был исключен молибденовый пьедестал, это позволило уменьшить высоту, на которую вдвигаются образцы в плазму. Чем выше образцы, тем быстрее они перегреваются при меньшей мощности, а если мощность будет небольшой, то скорость роста алмаза из газовой фазы будет крайне низкой, поэтому необходим, обеспечить оптимум нагрева и оптимум СВЧ мощности, которая будет закачена в плазменный разряд.

Эксперимент по осаждению алмаз из газовой фазы проводили в течение 1 часа, мощность СВЧ составляла 3200 Вт, давление в камере 70 тор, давление в 5 канале откачки 60 тор. На рисунке 63 представлены образцы до и после эксперимента.



А – Исходный вид образцов, Б – Вид образцов после эксперимента

Рисунок 63 – Внешний вид экспериментальных образцов

В период проведения эксперимента проводили фиксацию давления в камере в динамике. Данные сведены в таблицу 3.

Таблицы 3 – Результат измерения давления

Время, мин	Давление, тор	19	71,0623
0	70,3297	20	71,3065
9	70,5739	27	71,5507
12	70,8181	40	71,7949
14	71,0623	60	72,0391

В таблице 4 представлен результат взвешивания образцов до и после эксперимента.

Таблица 4 – Результаты измерения экспериментальных образцов

Номер чашки	Масса чашки	Масса чашки с порошком до эксперимента	Масса чашки с порошком после эксперимента	Привес, г	Привес, %
1	0,0220	0,0788	0,0811	0,0023	+4
2	0,0233	0,0683	0,071	0,0027	+6
3	0,0241	0,0725	0,074	0,0015	+3,1
4	0,0254	0,0904	0,1007	0,0103	+15,8
5	0,0247	0,0888	0,0932	0,0044	+6,9
6	0,0193	0,0839	0,0853	0,0014	+2,2
7	0,0247	0,0983	0,0873	-0,011	-14,9

Увеличение давления в камере указывает на постепенное зарастание, пористого пространства насыпок алмазных порошков. Из таблицы 3 видно, что идет высокий привес за короткий период эксперимента. Скорость роста алмаза в среднем от 1-5 мкм/ч, полученные высокие значения привеса можно связать с ростом не алмазной фазы, в частности графита, скорость роста которого в разы больше скорости роста алмаза.

На рисунке 64 представлена структура одного из образцов полученная на световом микроскопе.

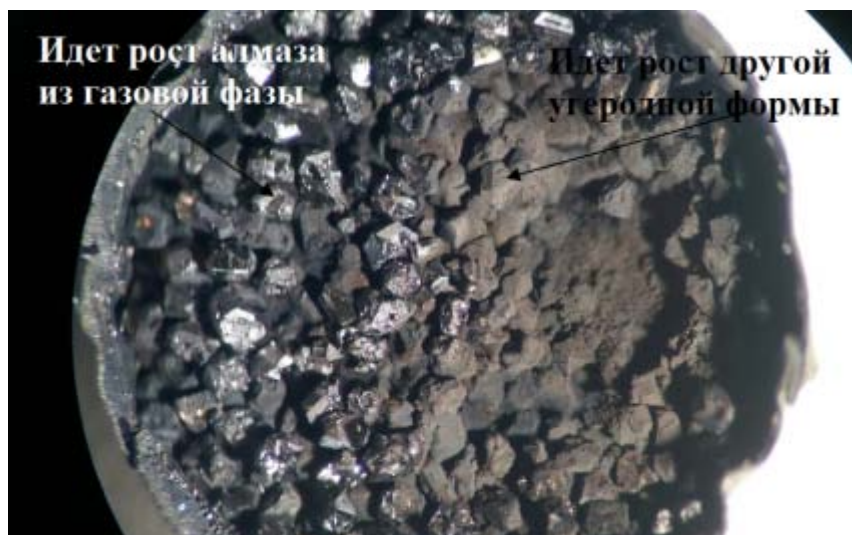
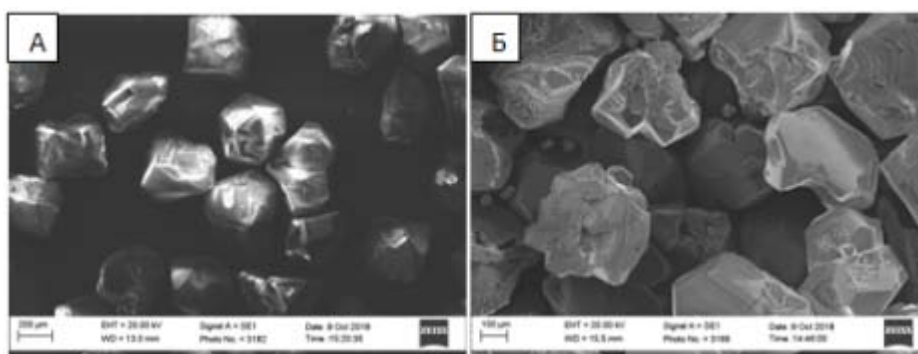
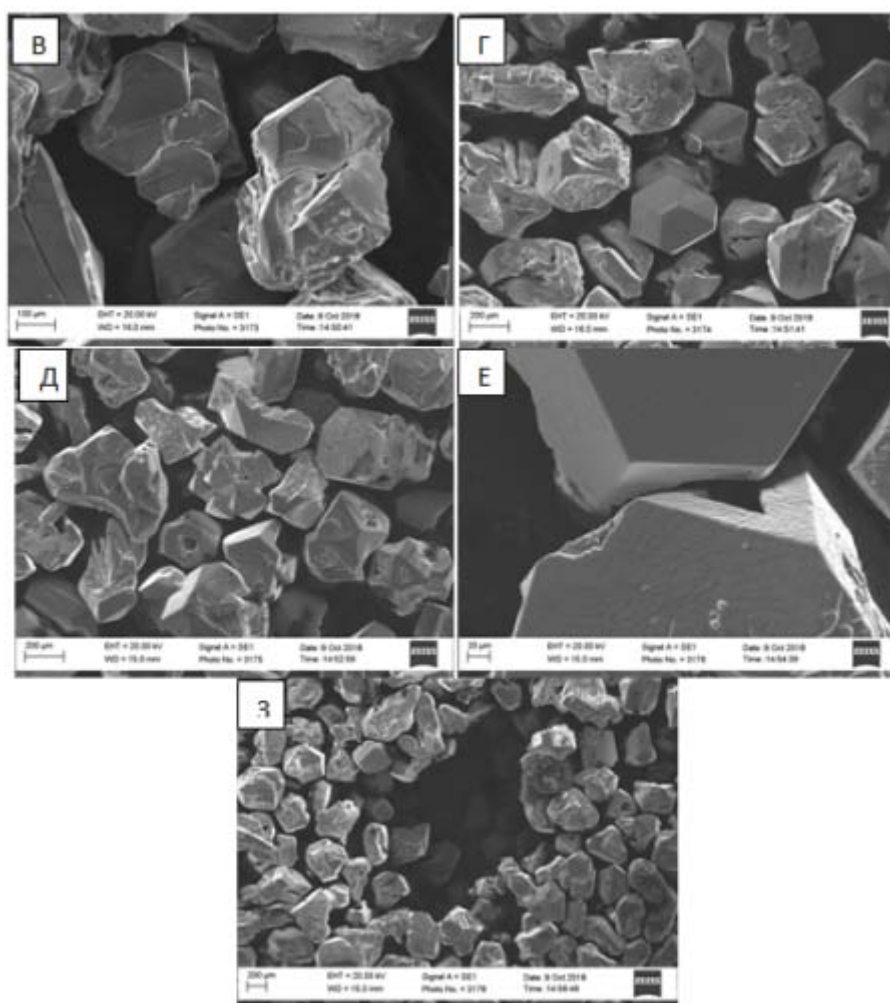


Рисунок 64 – Структура образца после эксперимента

С правой стороны лежат частицы имеющие блеск, а справа лежат частицы матового цвета. Предположительно такой контраст вызван, тем в разных областях идет рост разных углеродных форм. Частицы, лежащие справа были под слоем алмазного порошка. На рисунке 65 представлена структура образцов, полученная на сканирующем электронном микроскопе.





А – Исходный алмазный порошок, Б – Порошок из чашки №1, В – Порошок из чашки №2, Г – Порошок из чашки №3, Д – Порошок из чашки №4, Е – Порошок из чашки №5, Ж – Порошок из чашки №6, З – Порошок из чашки №7

Рисунок 65 – Структура алмазных порошков после процесса осаждения

Алмазный порошок, лежавший под первым слоем, хорошо проводит ток, такой вывод основывается на более темной картинке полученной с помощью сканирующего электронного микроскопа. Те области, где осаждался алмаз из газовой фазы более светлые, так как алмаз является диэлектриком и при прохождении электронного луча поверхность заряжается, в результате чего она видится как более светлая.

На рисунке 66 представлен результат исследования глубинных слоёв в чашке под номером 7.

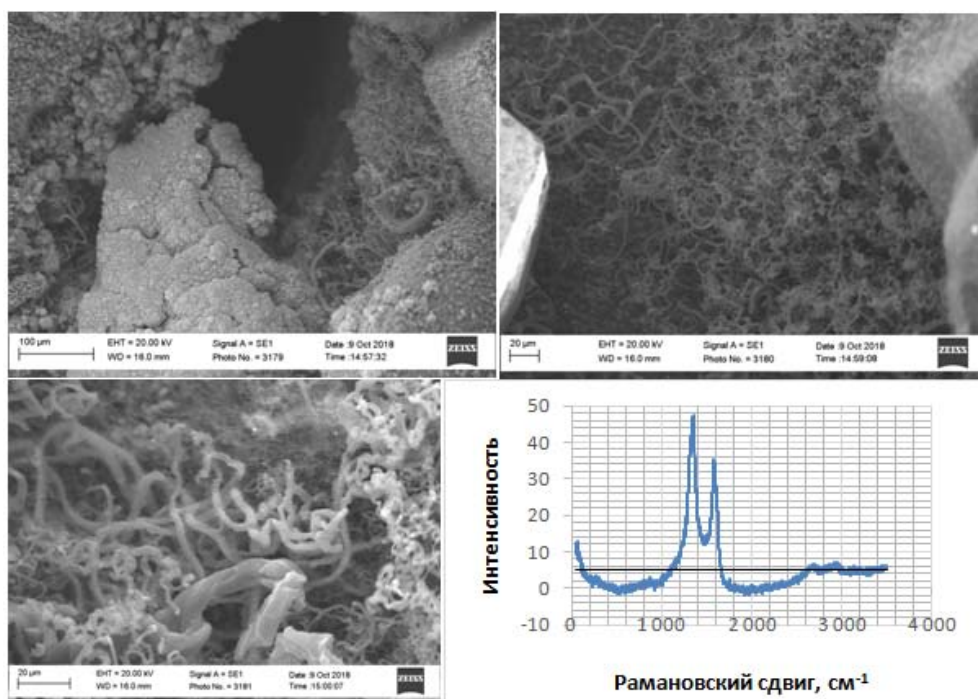
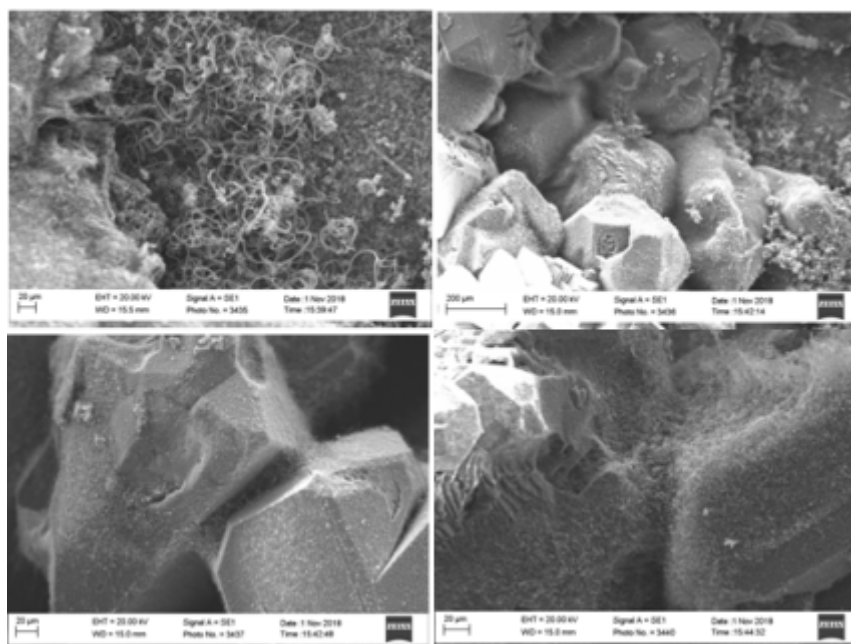


Рисунок 66 – Структура экспериментального образца и спектр комбинационного рассеяния

Из рисунка 66 видно, что на нижних слоях алмазного порошка растут углеродные нити с размером от 10 нм до 10 мкм. Согласно спектру комбинационного рассеяния они относятся к углеродным нитям [90].

На рисунке 67 представлена структура, снятая с порошка расположенного в чашке номер 2.



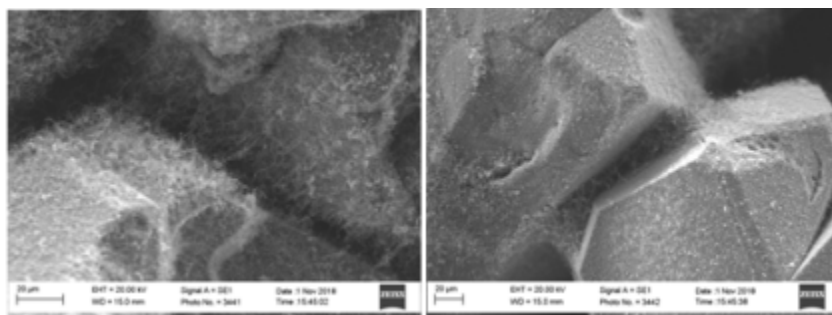


Рисунок 67 – Структура экспериментального образца и спектр комбинационного рассеяния

Из рисунка 67 видно, что углеродные волокна обволакивают алмазные частицы, в местах контакта образовались мостики из углеродных волокон.

На рисунке 68 представлена структура, полученная при изучении чашки под номером 3.

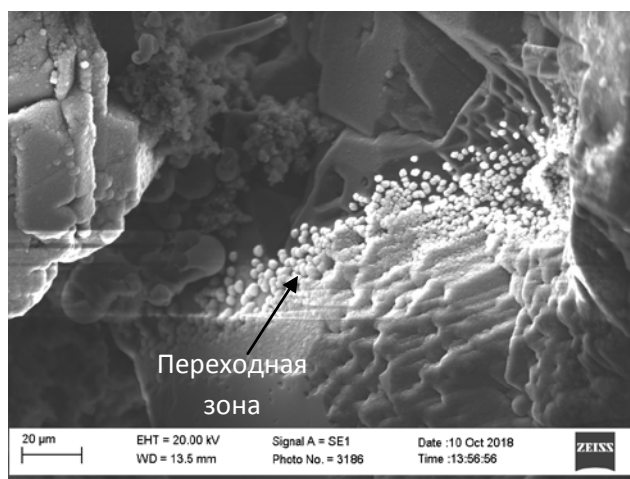


Рисунок 68 – Переходная зона при росте алмаза из газовой фазы

На рисунке 68 представлена алмазная частица, на поверхность которой производили осаждение алмаза из газовой фазы. Более светлая область является диэлектриком (в нашем случае алмазной пленкой). Видно, что постепенно рост алмаза из газовой фазы на поверхности частицы с глубиной прекращается. Монолитная пленка превращается в отдельные зародыши, растущие на поверхности алмазной частицы. Возможно, причина того что осаждение алмаза из газовой фазы в объёме прекращается это экранирование алмазными частицами СВЧ разряда, ввиду чего отсутствует энергетическая подпитка для поддержания водорода в активном состоянии.

На рисунке 69 представлена структура, снятая на образце из чашки под номером 6.

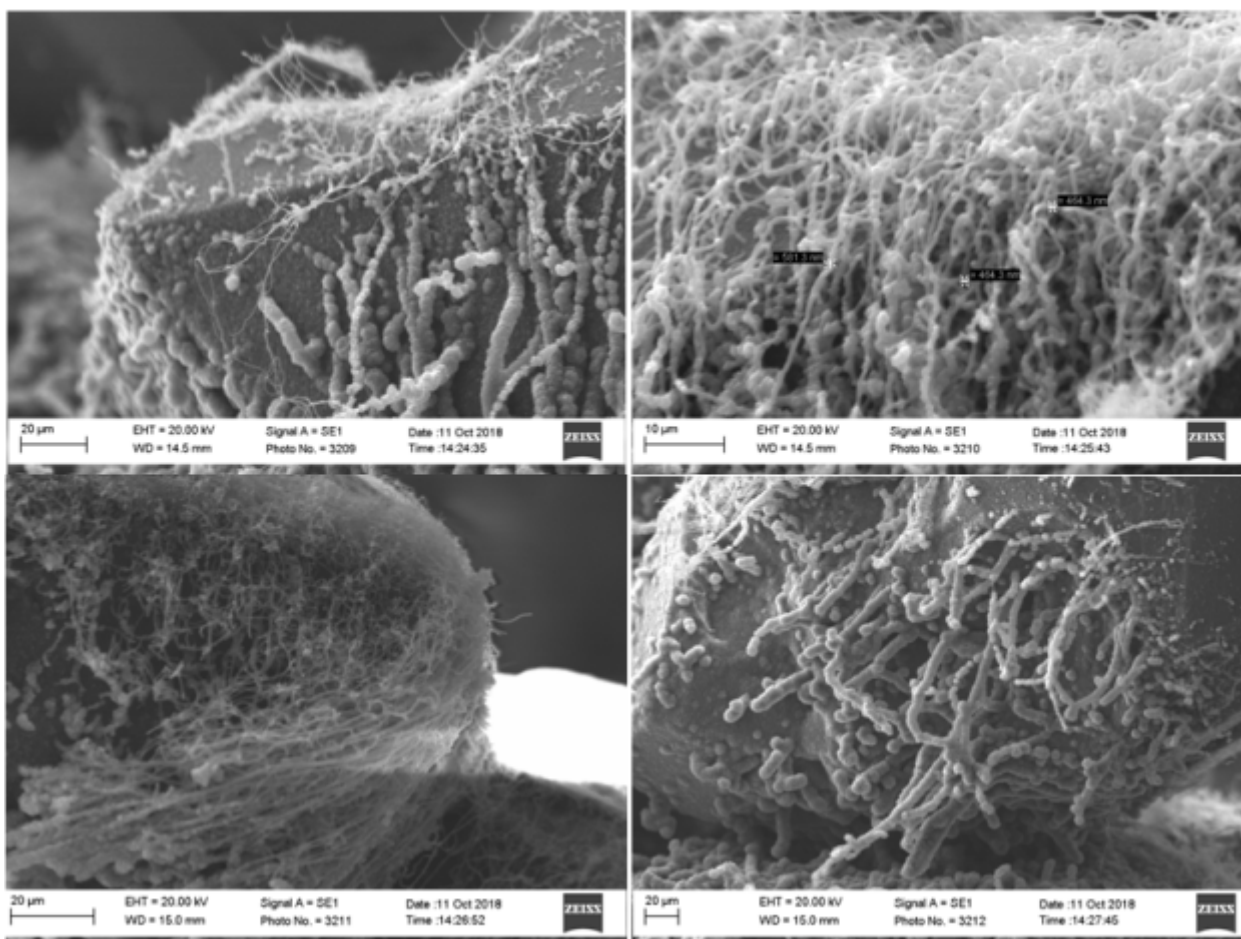


Рисунок 69 – Структура, снятая с порошка расположенного в чашке №6

На поверхности алмазных частиц идет рост графитовых нитей, которые направлены по ходу движения смеси газов через алмазный порошок.

На рисунке 70 представлены структуры отдельных частиц, где видна переходная граница между ростом алмаза из газовой фазы и ростом углеродных нитей.

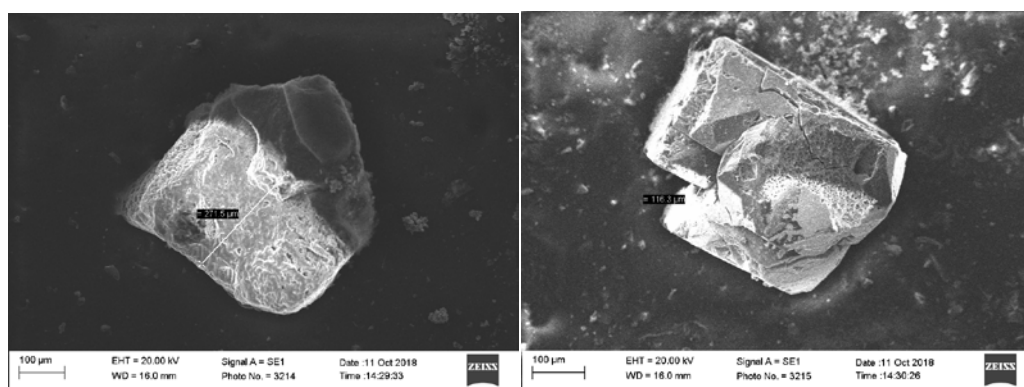


Рисунок 70 – Структуры отдельных алмазных частиц

Согласно рисунку 70 глубина осаждения алмаза из газовой фазы в среднем составляет 150 мкм, затем идет осаждение других углеродных модификаций. В литературе главным аргументом резкого снижения скорости осаждения по глубине порошка считают исчезновение атомарного водорода вследствие его рекомбинации в молекулу на поверхности порошка. Атомы водорода оседают на поверхности твердого тела, где мигрируя по ней, сталкиваются, образуя молекулу, которая покидает поверхность из-за слабой связи. В газе превращение атомов водорода в молекулу затруднительно ввиду большой выделяемой энергии (подвод СВЧ), которая не позволяет сформировать устойчивую молекулу. Этот избыток энергии надо кому-то передать. На поверхности твердого тела возбужденная молекула передает этот избыток атомам твердого тела. Мигрируя по поверхности, атом может столкнуться и взаимодействовать с атомом углерода находящемся в sp^2 -гибридизованном состоянии. В результате образуется радикал, который покинет поверхность и перейдет в газовую фазу. В обоих случаях на поверхность идет поток атомарного водорода, а с нее поток молекулярного водорода + радикалы. Молекулярный водород, попадая в область высокой температуры 2000-3000 К (в плазменный разряд), превращается в атомарный водород и процесс повторяется. В порошке молекулярный водород попадает в газовую среду с низкой температурой остается молекулярным. Процесс роста алмаза заканчивается.

4.3.2 Влияние размера порошка на рост алмаза из газовой фазы в условиях прокачки газа

На рисунке 71 представлены этапы изготовления медного пьедестала, для изготовления применяли фрезерный и токарный станки.

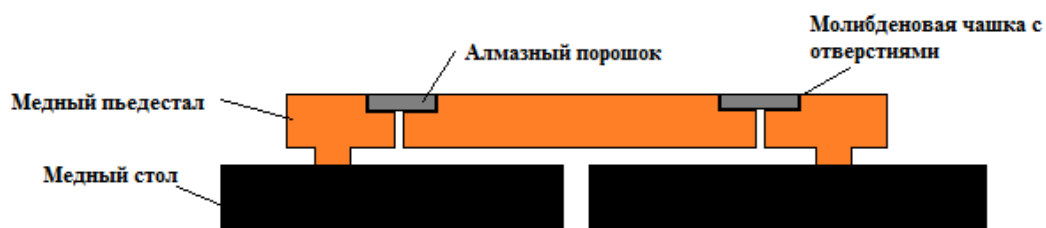




Рисунок 71 – Медный пьедестал

В углубления, в медном пьедестале запрессовывали молибденовые чашечки, изготовленные из молибденовой фольги толщиной 20 мкм. В чашках делались отверстия, не совпадающие с отверстием в меди, для обеспечения газового протока в зазоре, а также исключения попадания алмазного порошка в вакуумную систему. После изготовления медного пьедестала с запрессованными чашками, проводил отжиг его в атомарном водороде для удаления возможных загрязнений, затем в углубления засыпали порошок соответствующей фракции, так же проводилось шлифование обратной поверхности, для более плотного контакта с медным воохлаждаемым столом. На рисунке 72 представлен конечный вид медного пьедестала.

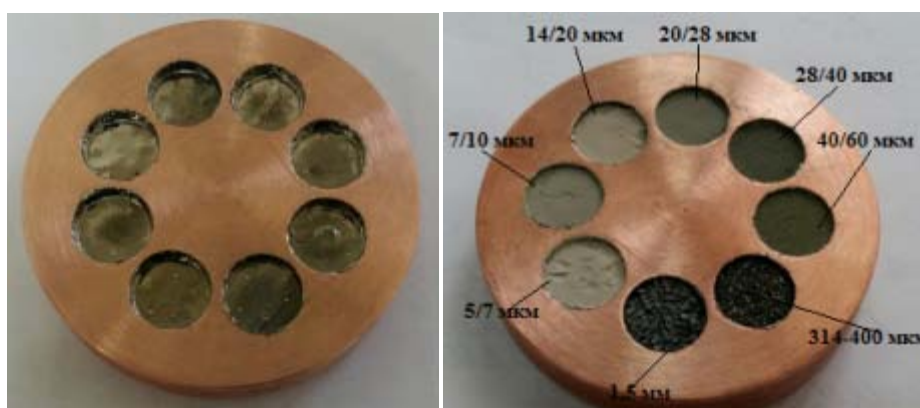
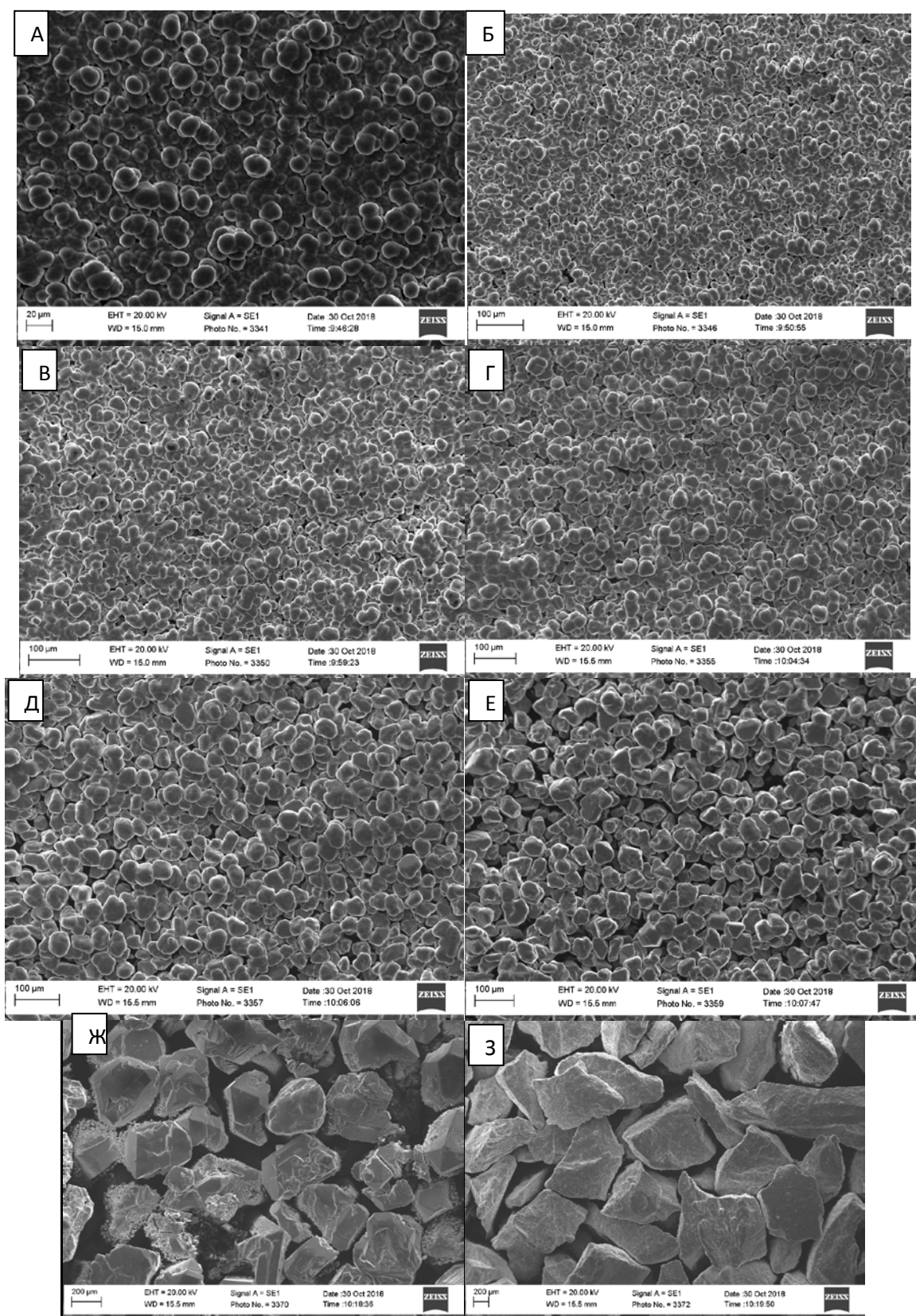


Рисунок 72 – Конечный вид медного пьедестала с алмазными порошками

Процесс осаждения проводили при мощности СВЧ генератора 3500 Вт, давлении в камере 60 тор, давление в системе откачки 50 тор, расход водорода составлял 400 мл/мин, расход метана 20 мл/мин. На рисунке 73 представлена структура поверхности образцов после 6 часов осаждения при прокачке газа через слой порошка.



А – Размер порошка 5/7 мкм; Б – Размер порошка 7/10 мкм; В – Размер порошка 14/20 мкм; Г – Размер порошка 20/28 мкм; Д – Размер порошка 28/40; Е – Размер порошка 40/60 мкм; Ж – Размер порошка 314/400 мкм; 3 – Размер порошка 1,5 мм

Рисунок 73 – Структуры поверхности алмазных порошков после 6 часов осаждения алмаза из газовой фазы

За 6 часов эксперимента при прокачке газа, практически полностью заросла поверхность алмазных порошков размером от 5 до 28 мкм. В промежутках между алмазным порошком размером 315-400 мкм наблюдается образование нитей. Данное наблюдение подтверждает, то, что при данной схеме эксперимента газ проходил через алмазный порошок.

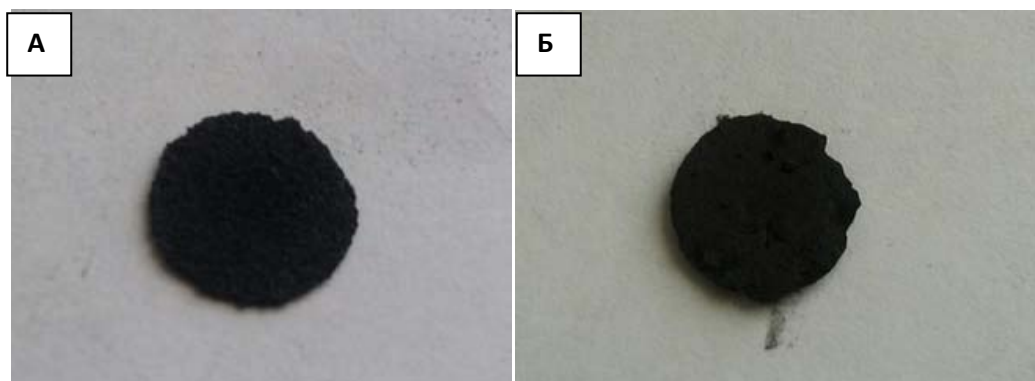
4. 3. 3 Определение глубины проникновения роста алмаз из газовой фазы в условия принудительной прокачки газа

На рисунке 74 представлен внешний вид медного пьедестала с алмазными порошками после 6 часов осаждения алмаза из газовой фазы.



Рисунок 74 – Медный пьедестал после осаждения алмаза при прокачке газа через алмазные порошки

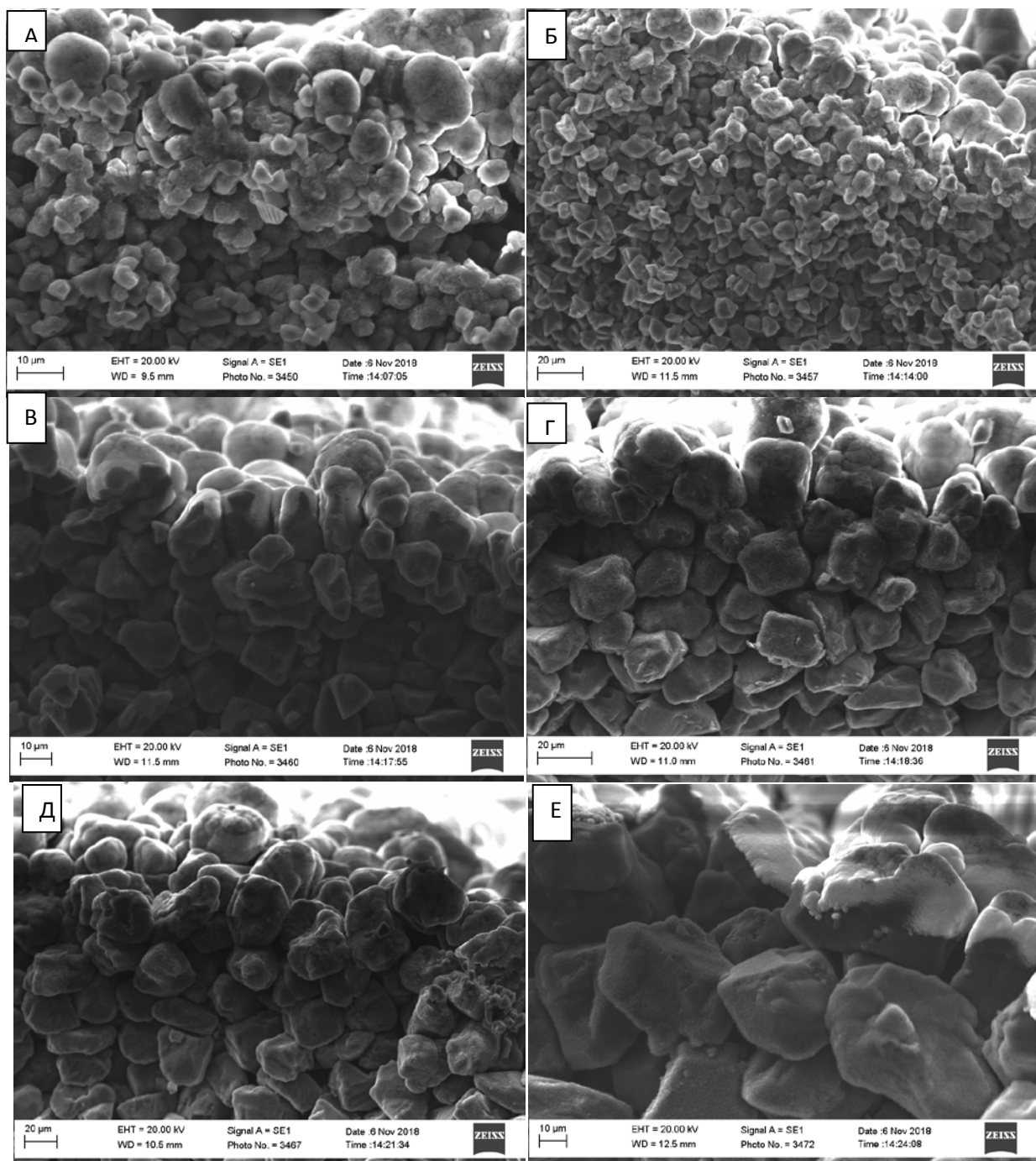
Перед исследованием поперечных изломов производили извлечение образцов из углублений в медном пьедестале, при этом было отмечено, что извлеченные образцы имеют форму таблетки. На рисунке 96 представлен внешний вид образцов.



А – Алмазный порошок 7/10 мкм; Б – Алмазный порошок 14/20 мкм

Рисунок 75 – Внешний вид экспериментальных образцов

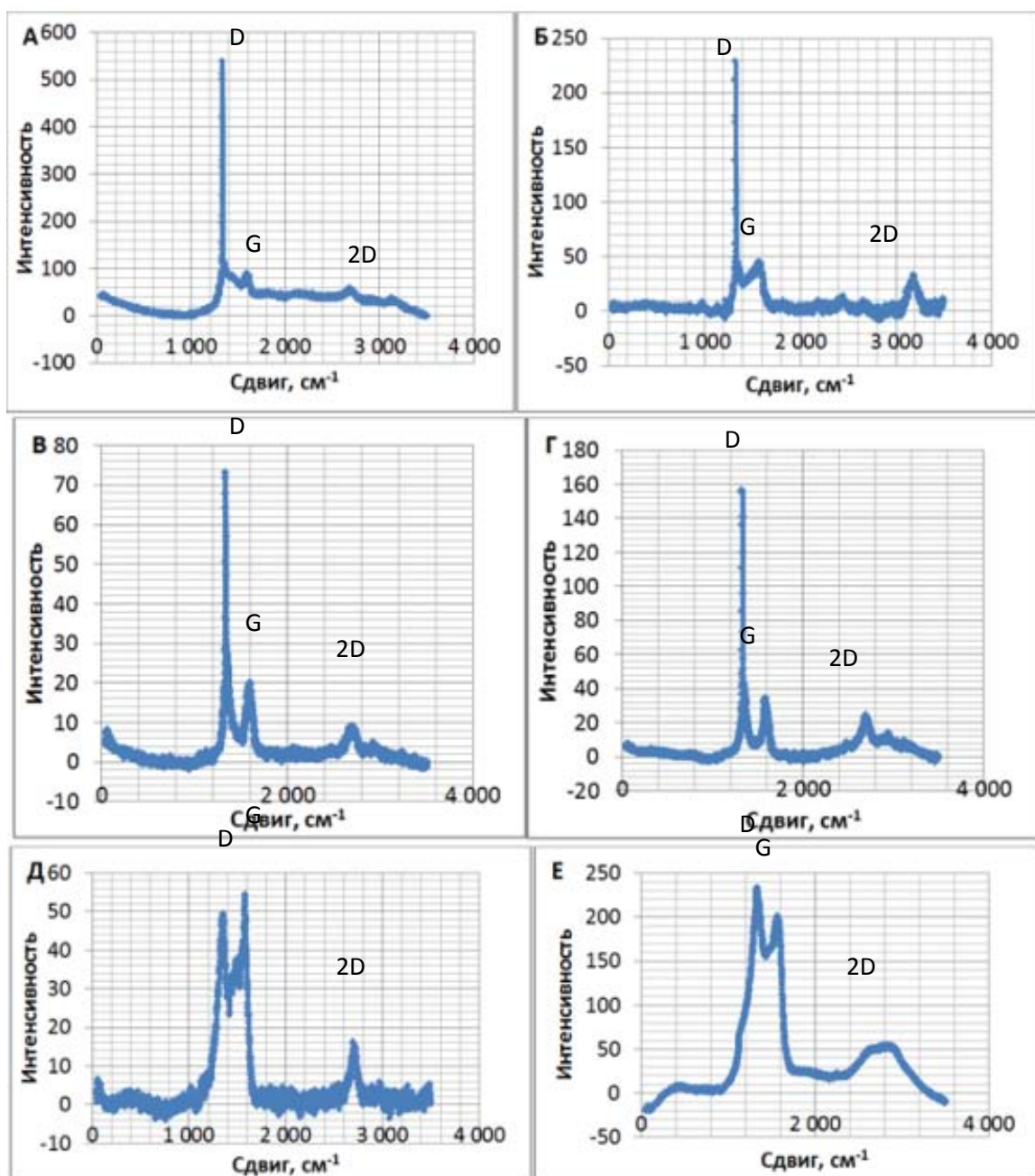
На рисунке 76 представлена структура поперечных изломов экспериментальных образцов.



А – Размер порошка 5/7 мкм; Б – Размер порошка 7/10 мкм; В – Размер порошка 14/20 мкм; Г – Размер порошка 20/28 мкм; Д – Размер порошка 28/40; Е – Размер порошка 40/60 мкм;

Рисунок 76 – внешний вид поперечных изломов экспериментальных образцов

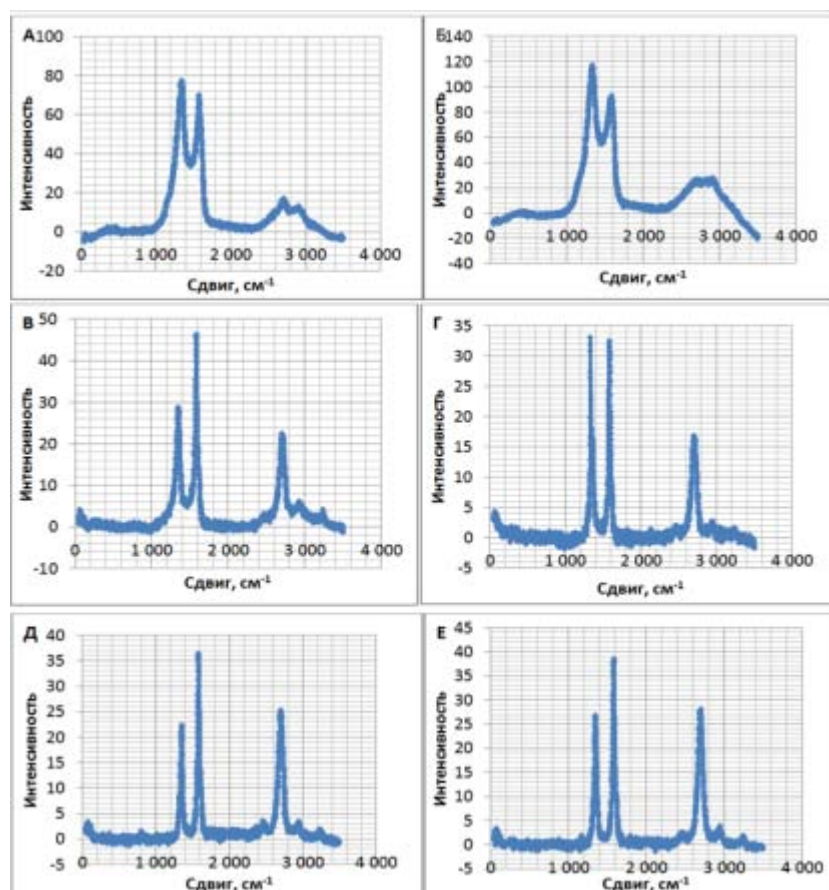
Как видно из рисунка 76, в первом слое алмазного порошка идет активный рост, частицы на рисунке 76А увеличились примерно вдвое по сравнению с первоначальным размером, при этом в глубинных слоях так же наблюдается роста, видно, что внутренние слои практически заросли и отсутствуют поры. Были получены спектры комбинационного рассеяния с поперечных изломов экспериментальных образцов, результаты представлены на рисунке 77. Согласно рисунку 77, на всех спектрах наблюдается интенсивная линия D, которая указывает на рост алмаза из газовой, однако при переходе к более крупным фракциям идет увеличение пиков G и 2D, которые соответствуют графитовой фазе. Тем самым при прокачке газа идет рост композиции алмазной и графитовой фазы. В случае спектров на рисунке 78 Д,Е прекращается уже в первом слое алмазного порошка, данный аспект может быть вызван особенностями условий теплового контакта частиц. Чем меньше размер порошка, тем выше его удельная поверхность, а значит число границ контакта, в результате чего у насыпки порошка с дисперсным порошком теплоотвод выше, чем у крупного порошка. Хорошая теплопроводность насыпки алмазного порошка препятствует графитизации алмазного порошка в процессе разогрева его плазменным разрядом. Таким образом, постепенное увеличение дисперсности, в случае прокачки газа через алмазный порошок, ведет к переходу от роста алмаза к графиту и другим углеродным модификациям



А – Размер порошка 5/7 мкм; Б – Размер порошка 7/10 мкм; В – Размер порошка 14/20 мкм; Г – Размер порошка 20/28 мкм; Д – Размер порошка 28/40; Е – Размер порошка 40/60 мкм

Рисунки 77 – Спектры комбинационного рассеяния первого слоя алмазного порошка

На рисунке 78 показаны спектры второго слоя алмазного порошка.



А – Размер порошка 5/7 мкм; Б – Размер порошка 7/10 мкм; В – Размер порошка 14/20 мкм; Г – Размер порошка 20/28 мкм; Д – Размер порошка 28/40; Е – Размер порошка 40/60 мкм;

Рисунки 78 – Спектры комбинационного рассеяния первого слоя алмазного порошка

Начиная со второго слоя алмазного порошка и для крупных и для порошков малого размера наблюдается смещение термодинамического равновесия в сторону роста графита, пиролитического графита, сажи. Таким образом, принудительная прокачка газа через слой алмазного порошка не позволила увеличить, число слоев алмазного порошка участвующих в процессе осаждения алмаза из газовой фазы.

При рекомбинации атомарного водорода выделяется энергия 105 ккал = 440 кДж. Даже если 10% этой мощности выделяется в порошке, то 100мг порошка нагреются на 1000 градусов за 30 секунд. При рекомбинации двух атомов выделяется энергия 8 эВ = 90000К, что эквивалентно остыванию на 1000 градусов 90 молекул. Казалось бы, что в свою очередь позволит разогреть глубинные слои алмазного порошка, и позволит поддерживать постоянный процесс осаждения.

Произведем приблизительный расчет, который покажет, сколько мощности отдается в порошок при прокачке газа через него. При расходе газа 0,4 л/мин=0,03

г/мин= $5 \cdot 10^{-4}$ г/с и теплоемкости водорода 15 Дж/г нагретый до 1500 К газ несет мощность 7,5 Вт, или при установке 7 чашек на одну чашку будет приходиться 0,93 Вт. Пусть чашка имеет диаметр 12 мм и высоту 1 мм. Площадь ее поверхности 1 см^2 , при степени черноты 0,3 стенок чашки и порошка мощность 0,93 Вт будет отводиться при температуре 750 °С.

Исходя из данных по калориметрии, когда производили измерение температуры воды подходящей в установку и ее температуру на выходе по разности температур удалось выяснить что при контакте с плазмой выделяемая мощность составляет от 10 до 20 Вт/см², в сравнении с 1 Вт/см² это величина ничтожно мала поэтому учитывать разогрев порошка за счет прокачки газа нет смысла.

4.4 Осаждение алмаза из газовой фазы в условиях отсутствия контакта с водоохлаждаемым столом

Было выдвинуто предположение о том, что рост алмаз из газовой фазы не идет во внутренних слоях порошка, так как они не разогреты. Идет активное охлаждение нижних слоёв за счет контакта с водоохлаждаемым столом. С этой целью был подготовлен экспериментальный образец, схема которого представлена на рисунке 79.

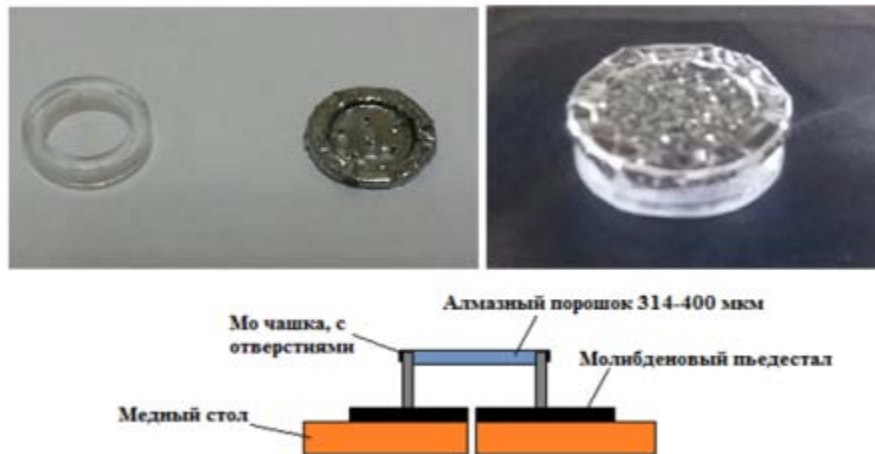
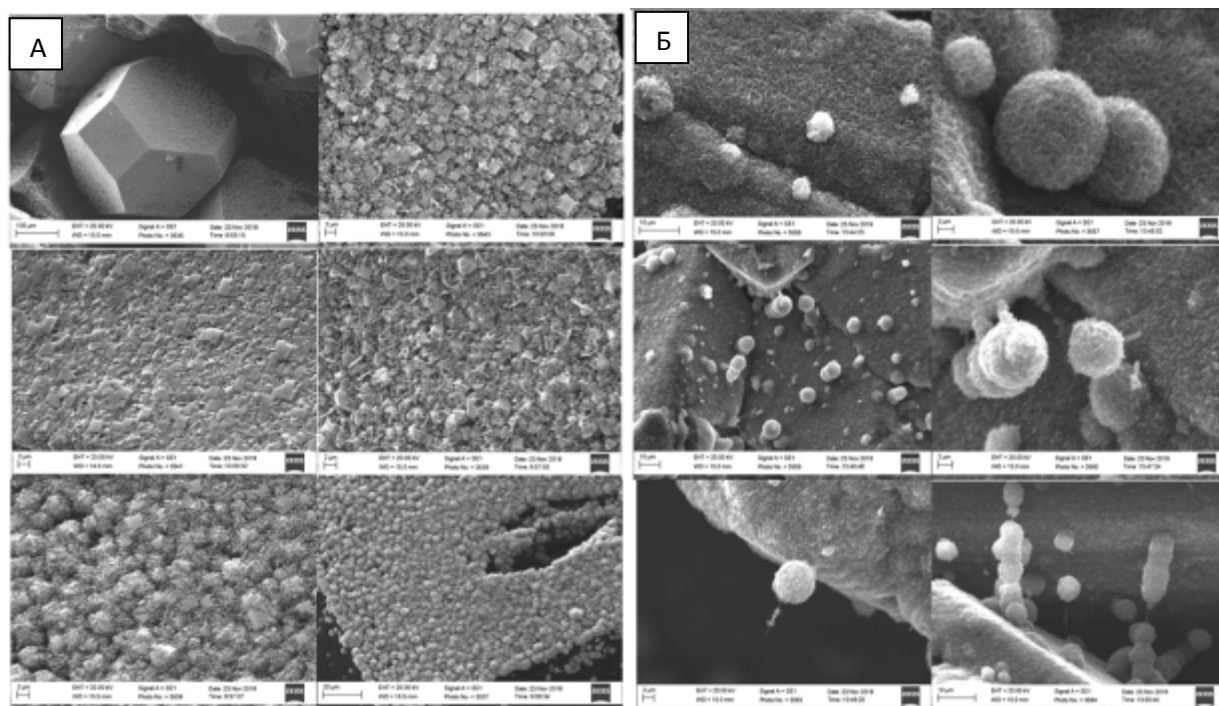


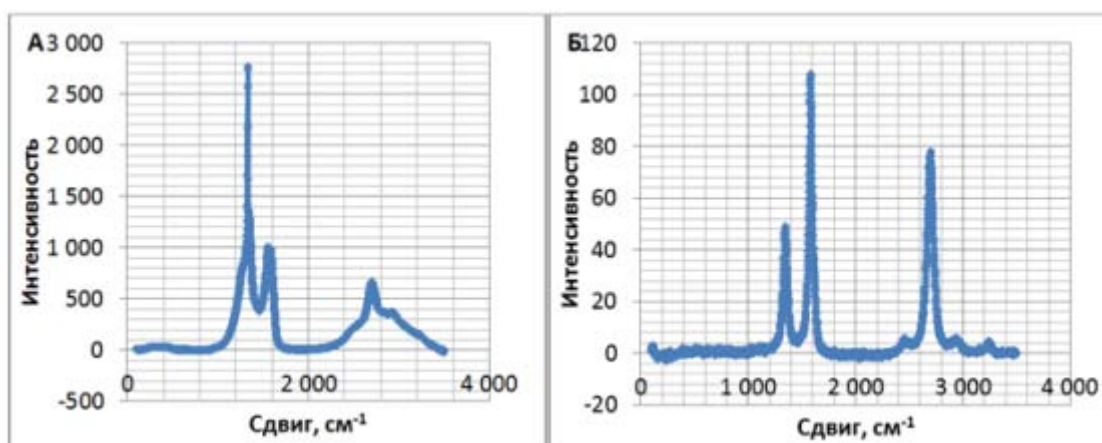
Рисунок 79 – Схема проведения эксперимента

Образец представляет собой чашку, изготовленную из молибденовой фольги толщиной 20 мкм, в которой проделаны отверстия для прокачки газа. Молибденовая чашечка располагается на кварцевом кольце, которое отделяет алмазный порошок от водоохлаждаемого стола.



А – Верхний слой порошка, Б – Нижний слой порошка
Рисунок 80 – Внешний вид порошка после эксперимента

На поверхности первого слоя получен, так называемый пластинчатый алмаз. Ранее в работе [91] в условиях дугового разряда была получена подобная структура. Основным условиям получения подобной структуры является нагрев поверхности на которой идет рост до 1100°C . На ниже лежащих слоях идет рост структуры визуально отличающейся от пластинчатого алмаза. На рисунке 81 представлены результаты спектроскопии комбинационного рассеяния поверхностного и внутреннего слоя насыпки алмазного порошка.



А – Верхний слой порошка, Б – Нижний слой порошка
Рисунок 81 – Спектры комбинационного рассеяния

Согласно спектрам комбинационного рассеяния, пластинчатый алмаз представляет собой смесь алмаза и нанокристаллического графита. В глубинных же слоях идет рост лишь графита. Таким образом, отсутствие теплоотвода и разогрев всей насыпки алмазного порошка не позволил увеличить глубину проникновения роста алмаза из газовой фазы.

Источниками роста алмаза являются метильный радикал и атомарный водород. Атомарный водород в процессе химического осаждения из газовой фазы травит графитовую составляющую в 10 раз быстрее чем алмазную фазу. Атомарный водород переводит в газовую фазу любые графитоподобные кластеры с поверхности растущей алмазной пленки. Атомарный водород взаимодействует с метаном, что приводит к образованию активных метильных радикалов участвующих в процессе роста алмаза из газовой фазы. Так же атомарный водород препятствует росту различных полимерных структур. Таким образом, в условиях отсутствия атомарного водорода или ввиду его очень низкой концентрации рост алмаза прекращается очень быстро и происходит рост иной модификации углерода. Основным источником атомарного водорода является СВЧ плазменный разряд. Атомарный водород, адсорбируясь на поверхности алмазного порошка в результате диффузии, может соединиться с другим атомарным водородом, образуя молекулу водорода, которая, отдав тепло в алмазную порошок десорбируется с ее поверхности и вновь попадает в плазменный разряд где снова распадается на атомы водорода. Таким образом, наличие прямого контакта с плазменным разрядом позволяет поддерживать необходимую концентрацию атомарного водорода для поддержания роста алмаза. Обратная ситуация наблюдается внутри алмазного порошка, где нет прямого контакта плазменного разряда с молекулами образующегося водорода, в результате чего концентрация атомарного водорода значительно ниже и происходит рост иных модификаций углерода.

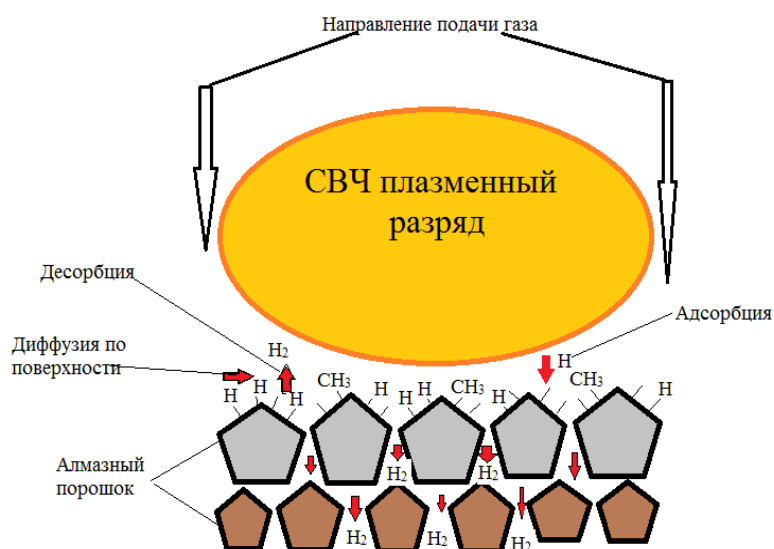


Рисунок 82 – Схема процесса осаждения алмаза из газовой фазы

Показано, что размер фракции алмазного порошка не влияет на глубину проникновения роста алмаза из газовой фазы и рост алмаза из газовой фазы идет в первом слое алмазного порошка. Однако размер алмазного порошка влияет на теплопроводность насыпки, тем самым снижая или увеличивая долю графита в готовом изделии. В глубинных слоях алмазного порошка для всех фракций растут различные углеродные модификации, такие как нанокристаллический графит, синтетический графит, углеродные нанотрубки.

Отсутствие теплоотвода от алмазного порошка не влияет на глубину проникновения и рост алмаза из газовой фазы. Причиной того, что рост алмаза за счет прокачки газа не наблюдается, является отсутствие прямого контакта глубинных слоев алмазного порошка с плазменным разрядом, который поддерживает концентрацию атомарного водорода на уровне, необходимом для роста алмаза из газовой фазы. Таким образом, прокачка газа не является эффективным методом для увеличения глубины роста алмаза из газовой фазы, однако такой подход может применяться для получения композиционных материалов. Основу таких материалов будет составлять алмазный порошок, связанный между собой различными углеродными модификациями, осаждаемыми из газовой фазы в пористую насыпку алмазного порошка.

При этом ввиду разной скорости их роста имеется возможность регулировать пористость получаемых алмаз-углеродных композиционных материалов (АУКМ).

4.5 Обобщенная схема процесса аддитивного формирования алмазных изделий из газовой фазы

В схеме на рисунке 83 собраны все параметры, влияющие на процесс роста алмаза из газовой фазы в насыпке алмазного порошка.

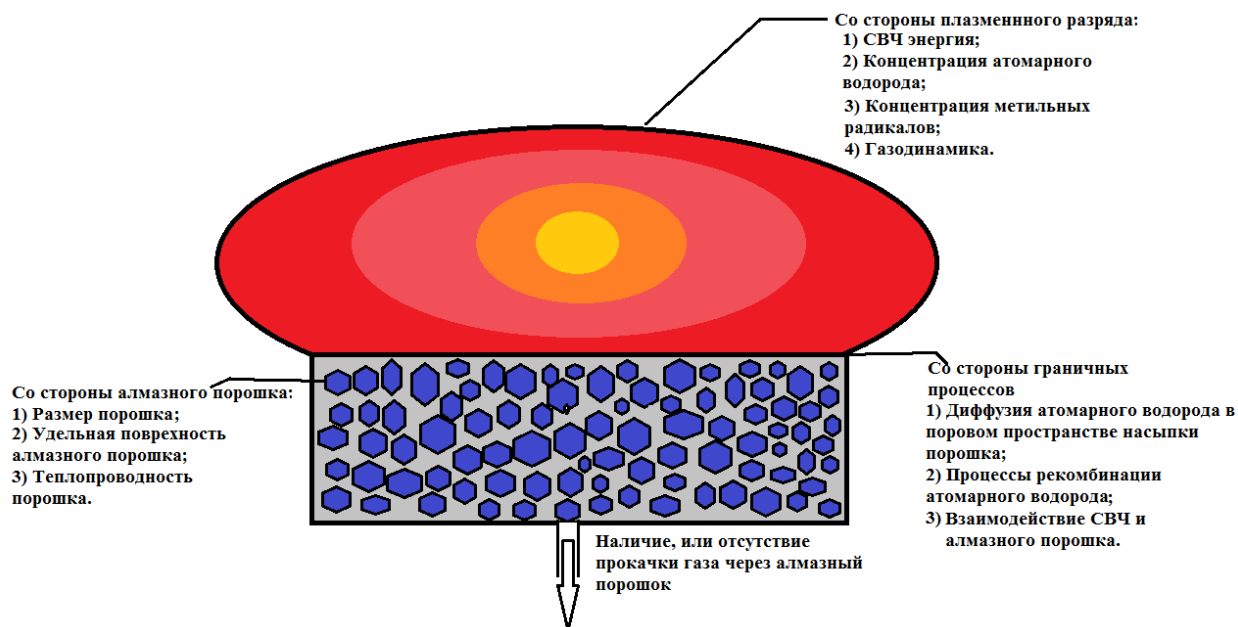


Рисунок 83 – Параметры газофазного процесса влияющие на процесс аддитивного формирования алмазных изделий

Процесс роста алмаза из газовой фазы является многопараметричной системой, его можно рассматривать с нескольких позиций. Со стороны газовой фазы, здесь необходимо понимать взаимосвязь между подаваемой СВЧ энергией, концентрацией образующихся продуктов реакции, а также газодинамикой. Со стороны алмазного порошка необходимо понимать, как размер порошка влияет на процесс роста алмаза в объеме, какова степень его теплопроводности. Соединив два этих фактора можно перейти к граничным процессам. Процессам, которые происходят на границе газовой фазы и твердой поверхности в роли, которой выступает алмазный порошок.

После подачи СВЧ энергии в реакционную камеру идет генерация плазменного разряда. В зависимости от подаваемой мощности СВЧ разряда идет управление не только размером разряда, но и его температурой. При переходе от центра плазменного к краю разряда температура его снижается. Температура плазменного разряда определяет концентрацию атомарного водорода и метильного радикала. Плазменный разряд должен разогреть подложку, для начала процесса гетерогенного роста алмаза, при этом в

плазменный разряд должно быть закачено достаточно большое количество СВЧ энергии. По опытным данным мощность, подаваемая в разряд, составляет 5 кВт.

Газодинамика определяет равномерность покрытия, при подаче газа сверху, реализуется система типа «душ» и газ равномерно поступает ко всей поверхности подложки. При подаче газа снизу, образуются отдельные турбулентные зоны, где рост алмаза идет быстрее ввиду подвода большего количества продуктов. Опытным путем было установлено, что при подаче газа снизу скорость роста алмазной плёнки на краю подложки в 2 раза больше чем в центральной зоне. При подаче газа снизу, газ идет по касательной к поверхности подложки, а при подаче сверху он идет перпендикулярно к подложке, что позволяет, продуктам реакции, проникать на определенную глубину насыпки алмазного порошка.

Концентрация метана, определяет скорость и качество алмаза получаемого из газовой фазы. Однако, скорость роста повышает не сам метан, а количество азота, примесь, которая ускоряет рост алмаза за счет быстрого встраивания в алмазную решетку. Опытным путем установлено, что потенциал использования метана не достигает и 10 %. Был проведен эксперимент в течение 120 ч, в качестве образца выступал кремниевый диск диаметром 100 мм, расход метана составлял 19 мл/мин (концентрация метана в газовой смеси 5 об.%). За 120 часов образовалась алмазная пленка массой 5,27 г. Общее количество метана, которое расходовалось за это время 91,5 г. Количество углерода, которое приходится на эту массу составляет 68,44 г. Таким образом, потенциал использования углерода составляет 7,7%.

Нельзя сказать, что весь метан просто выходит в атмосферу, на самом деле нужно ещё учитывать газофазные реакции, которые протекают в плазменном разряде, на рисунке 84 представлена обобщенная схема участия метана в синтезе алмаза из газовой фазы.

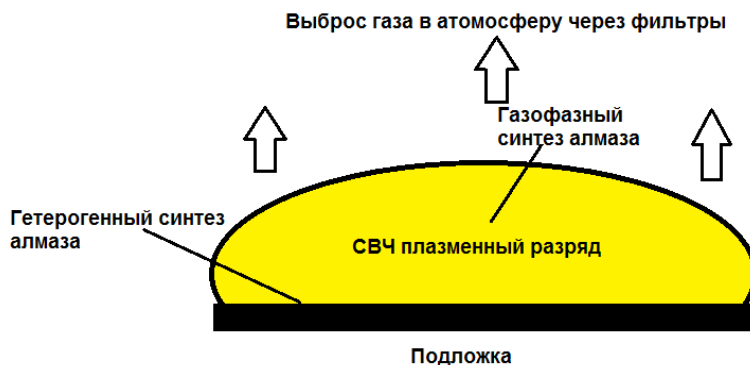


Рисунок 84 – Схема реакций в плазменном разряде

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод, что нет необходимости подавать в установку большое количество метана. Данный тезис был бы справедлив в условиях отсутствия атомарного водорода, который занимает до 95 вес.% реакционной смеси. Уменьшение концентрации метана ниже 1 % ведет к переходу в область травления поверхности подложки атомарным водородом. Таким образом, концентрация метана должна быть выше той, при которой идет травление подложки, но ниже той, что ведет к потере качества алмазной пленки.

Алмазная поликристаллическая пленка обладает высокой теплопроводностью до 2100 Вт/м·К. Если рассматривать насыпку алмазного порошка, то теплопроводность насыпки значительно ниже, так как отсутствует плотный контакт между частицами, а площадь контакта определяется удельной поверхностью порошка. На рисунке 85 представлена схема демонстрирующая участие образцов в синтезе алмаза из газовой фазы.

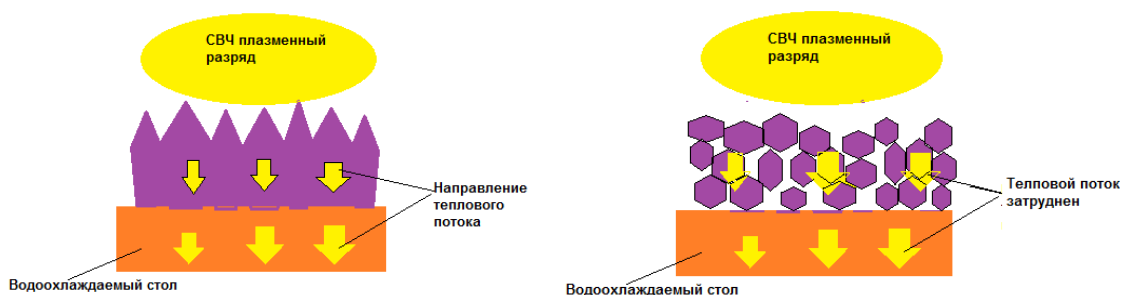


Рисунок 85 – Теплопроводность во время осаждения алмаз из газовой фазы

При пропитки алмазом из газовой фазы насыпки алмазного порошка, в конечном продукте может идти образование графита. Как видно из схемы на рисунке, это вызвано низкой теплопроводностью насыпки алмазного порошка, теплообмен с водоохлаждаемым столом затруднен, что ведет к перегреву алмазного порошка и началу процесса графитизации, а также ввиду низкой концентрации атомарного водорода внутри порошка идет рост различных графитоподобных аллотропных модификаций углерода.

Рассмотрим граничные процессы взаимодействия газовой фазы алмазным порошком, схема представлена на рисунке 86.

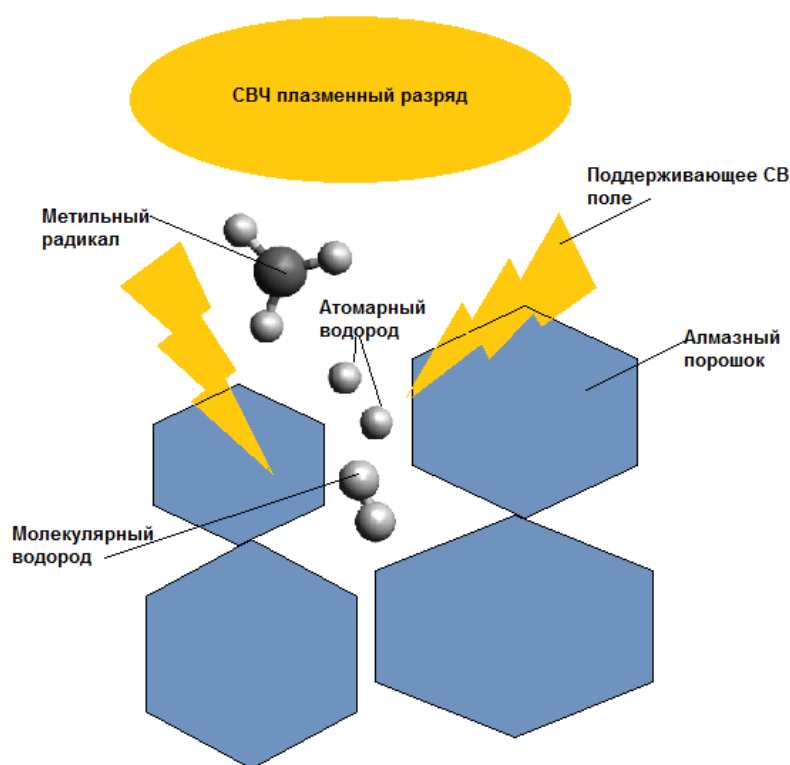


Рисунок 86 – Схема осаждения алмаза из газовой фазы на алмазном порошке

На границе плазменного разряда и алмазного порошка есть диффузионный слой, через который идет диффузия активных продуктов реакции к поверхности алмазного порошка. Как отмечалось ранее при синтезе алмаза из газовой фазы идут процессы, как роста алмаза, так и роста графита, но атомарный водород активно разрывает двойную связь, в результате чего постоянно поддерживается рост алмаза из газовой фазы. Прямой контакт поверхности роста с СВЧ разрядом поддерживает равновесие, и рост алмаз не прекращается.

СВЧ Энергия поглощается алмазом и ослабевает, в этой связи внутри порошка нет энергии для поддержания водорода в атомарном состоянии. Скорость прокачки газа через порошок не позволяет донести атомарный водород до глубинных слоёв, так как он рекомбинирует практически мгновенно, как только ослабевает воздействие СВЧ поля. Наличие прокачки газа через порошок позволяет доставить компоненты реакции внутри насыпки порошка в большем количестве, а не диффузионно, что позволяет создавать алмаз углеродные композиционные материалы.

Таким образом, для аддитивного формирования изделий из алмазных порошков следует наносить монослои алмазного порошка. С этой целью были проведены эксперименты сопровождаемые нанесением слоев алмазных порошков и процессов

пропитки алмазом из газовой фазы. На рисунке 87 представлен поперечный излом экспериментального образца полученного послойным формированием.

Рисунок 87 – Слоеое формирование изделий и алмазных порошков

Из рисунка 87 видно, что между монослоями полученными на порошках из газовой фазы есть порошки, которые имеет исходный вид, тем самым подтверждая ранее установленный факт, что процесс пропитки ограничивается монослоями. На рисунке 88 представлен поперечный излом образца с сросшимися монослоями, размер исходной фракции алмазного порошка 0/1 мкм.

Рисунок 88 – Поперечный излом экспериментального образца, с исходным размером алмазного порошка 0/1 мкм

Из рисунка 88 видно, что слои 1 и 2 срослись между собой полностью, в эксперименте удалось реализовать нанесение монослоев и получить прочное сцепление между слоями. На рисунке 89 представлен поперечный излом экспериментального образца с крупной фракцией алмазного порошка размером 14/20 мкм.

Рисунок 89 – Поперечный излом экспериментального образца, с исходным размером алмазного порошка 14/20 мкм

В результате эксперимента получилось 3 монослоя алмазного порошка, которые срослись между собой. Очевидно, что чем крупнее порошок, тем больше требуется больше времени на заращивание пористого пространства, в этой связи можно регулировать пористость образцов размером порошка и временем пребывания в плазменном разряде. Такая возможность позволит регулировать свойства получаемых алмазных изделий.

5 Взаимосвязь между мощностью СВЧ плазменного разряда и типом аллотропной модификации углерода

5.1 Рост аллотропных модификаций углерода в высокоэнергетической зоне СВЧ плазменного разряда

В предыдущих главах изучали процессы роста в поверхностном слое насыпки алмазных порошков, а также внутри них, при этом мы работали в низкоэнергетической зоне плазменного разряда. Однако, закономерно возникает вопрос если в плазменном разряде от центра к периферии меняются концентрации атомарного водорода, значит изменяются условия роста. В плазменном разряде, по его высоте, постепенно должна изменяться картина роста аллотропных модификаций углерода, переходя от одной к другой. С этой целью был проведен эксперимент с тонкой вольфрамовой проволокой, диаметр, которой составил 15 мкм. Проволока была засеяна наноалмазным порошком и размещена в высокоэнергетической зоне в плазменном разряде согласно схеме показанной на рисунке 90.

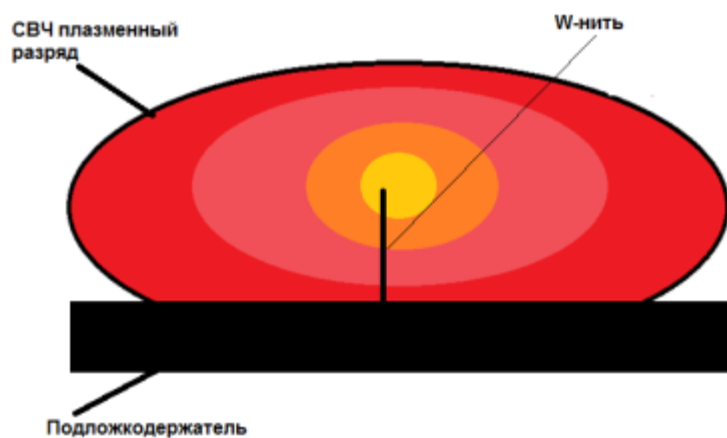


Рисунок 90 – Схема проведения эксперимента в высокоэнергетической зоне

Вольфрамовая проволока была выбрана ввиду высокой температуры плавления, малая толщина вольфрамовой нити не вызовет искажений в СВЧ поле. Эксперимент проводили при мощности СВЧ генератора 5 кВт, при концентрации метана 5 об.% в течение 3-х часов.

На рисунке 91 представлена вольфрамовая нить после эксперимента.

Рисунок 91 – Внешний вид вольфрамовой нить после эксперимента

Как видно из рисунка 91, при переходе справа налево, снижается интенсивность образующейся из газовой фазы аллотропной модификации углерода. На вольфрамовой нити имеется переходная зона, более подробно она представлена на рисунке 92.

1 – Нанокристаллический графит, 2 – Мультиграфен, 3 – Графен и пластинчатый алмаз, 4 – Пластинчатый поликристаллический алмаз, 5 – Поликристаллический алмаз

Рисунок 92 – Внешний вид переходной зоны полученной в газовой фазе

По высоте вольфрамовой нити, а значит, по высоте плазменного разряда происходит постепенный переход от роста одной аллотропной модификации к другой. В высокоэнергетической зоне где концентрация атомарного водорода высокая идет рост нанокристаллического графита, то есть углерод здесь находится в форме sp^2 -гибридизации, при этом известно, что атомарный водород разрывает двойную связь, что должно вести к росту алмаза в этой зоне. Отсутствие роста алмаза из газовой фазы в высокоэнергетической зоне, указывает на то, что концентрация метильных радикалов в этой зоне так же повышена, что препятствует росту алмаза при данных условиях. Постепенно опускаясь вдоль нити, видно как нанокристаллический графит переходит в мультиграфен, разница между которыми в количестве графеновых слоёв, затем образуется переходная зона, зона гибридных структур, в которой можно наблюдать образование графеновых чешуек на поверхности пластинчатого алмаза.

Пластинчатый алмаз образуется в зоне, где концентрация атомарного водорода высокая, ввиду чего идет травление графитовой фазы, но и алмазная фаза травится очень активно, при этом концентрация метильных радикалов в данной области снижена, о чем свидетельствует отсутствие роста графена или иных sp^2 -гибридизованных аллотропных модификаций углерода.

Наличие переходных зон, указывает на возможность получение гибридных, переходных структуры, которые сочетают в себе различные углеродные модификации.

5.2 Высокоэнергетическая гибридная углеродная структура

Наличие переходных зон в СВЧ плазменном разряде указывает на возможность получения переходных(гибридных) структур, за счет регулирования положения образца по высоте, то есть за счет регулировки концентрации атомарного водорода и метильных радикалов в газовой фазе. Создавая теневые зоны, в которых отсутствует прямой контакт с СВЧ разрядом полностью или частично, можно создавать термодинамические условия для роста переходных структур. Создание таких условий возможно за счет насыпки алмазного порошка, где сам алмазный порошок определенным образом располагается по отношению к СВЧ разряду, и создаются переходные или теневые зоны.

Например, в процессе осаждения алмаза из газовой фазы, в условиях прокачки газовой смеси через алмазный порошок размером 314-400 мкм, была обнаружена структура, внешний вид которой представлен на рисунке 93.

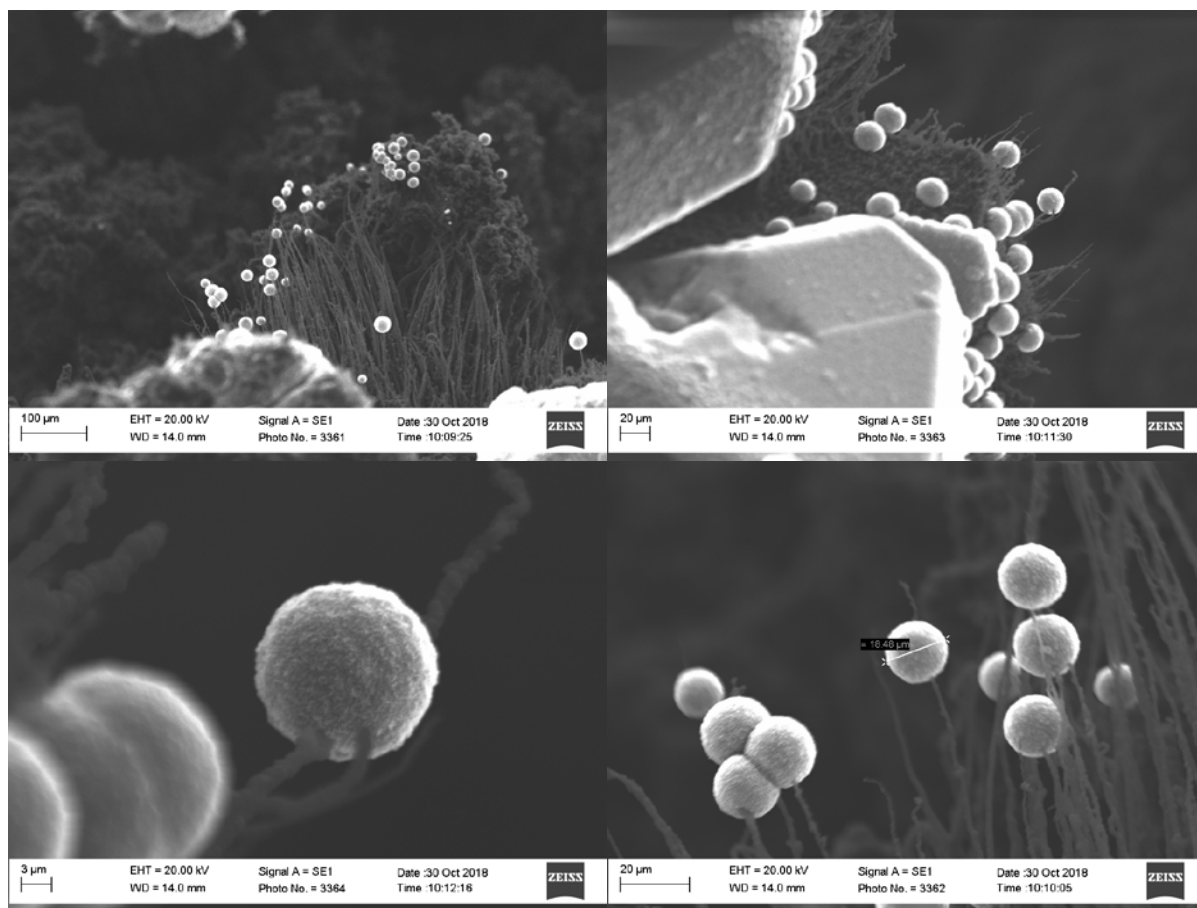
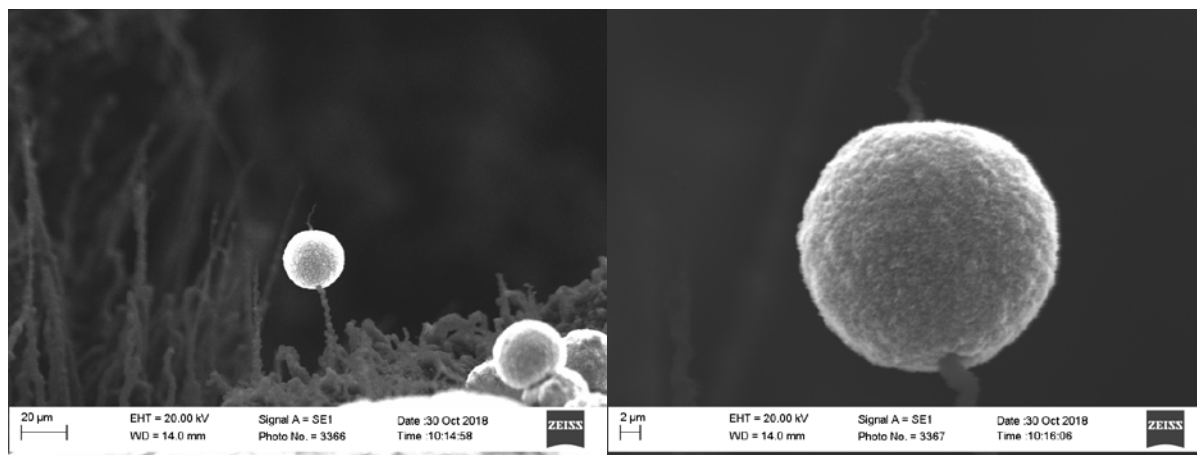


Рисунок 93 – Внешний вид нитей и шариков

При рассмотрении поверхностного слоя насыпки алмазного порошка, в промежутках между алмазным порошком, обнаружено, большое количество однонаправленных нитей, на нитях располагаются шарики диаметром около 18 мкм.

На рисунке 94 представлены микрофотографии шаровидного образования при большем увеличении.



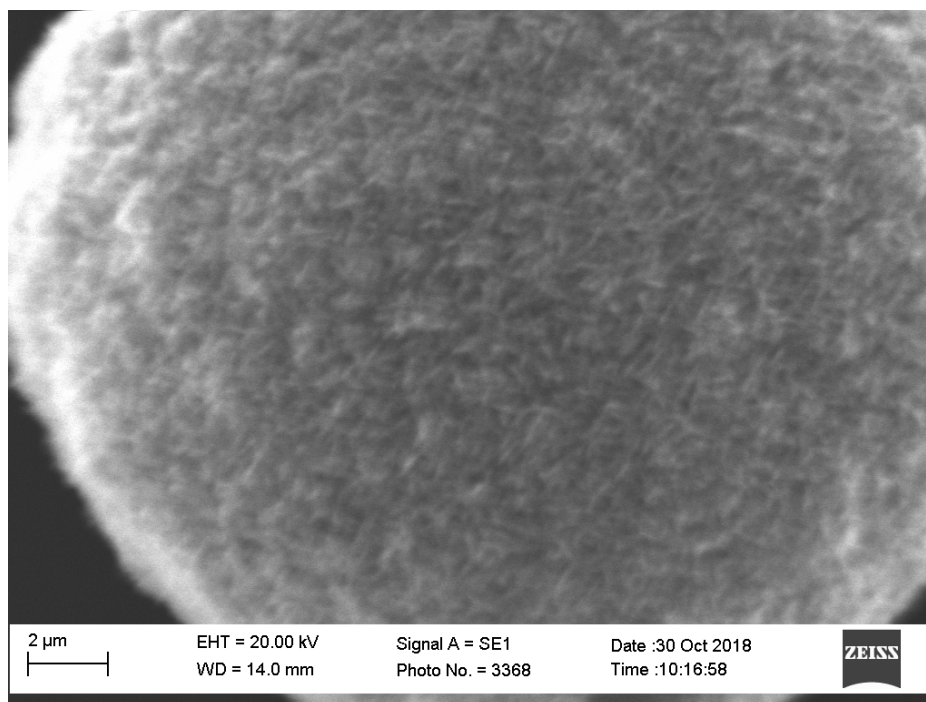


Рисунок 94 – Внешний вид шарика

Нить, пронизывает шарик насквозь. Поверхность же самого шарика шероховатая и представлена в виде отдельных веретенообразных образований или пластин, размером несколько нанометров. Для установления природы шарика, а так же нити была проведена спектроскопия комбинационного рассеяния, результат представлен на рисунке 115.

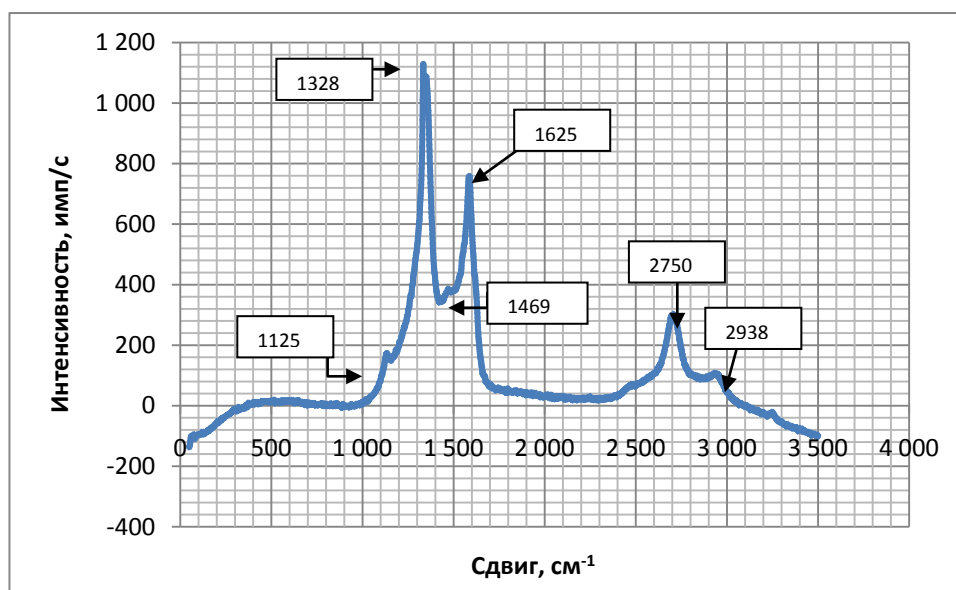


Рисунок 95 – Спектр комбинационного рассеяния шарика

Анализ спектра повозил установить, что пики на величине сдвига 1328 см^{-1} , 1625 см^{-1} , 2750 см^{-1} , 2938 см^{-1} соответствуют нанокристаллическому графиту.

Линии 1125 см^{-1} и 1469 см^{-1} соответствуют наличию транс-полиацетиленовых цепочек, которые являются индикатором наличия алмазных наночастиц, эти цепочки расположены по границам зерен нанокристаллических частиц, при этом размер наночастиц алмаза менее 2 нм [92]. Таким образом, шарик представляет собой гибридную углеродную структуру, состоящую из нанокристаллического графита и нанокристаллического алмаза связанного транс-полиацетиленовыми цепочками.

На рисунке 96 представлена фотография шарика снятого с использованием оптического микроскопа.



Рисунок 96 – Фотография гибридной структуры

Шарик состоит, преимущественно, из углерода, при этом он имеет характерный голубой цвет, природа света может быть вызвана интерференционной картиной.

На рисунке 97 представлен спектр комбинационного рассеяния нити, на которой был получен шарик.

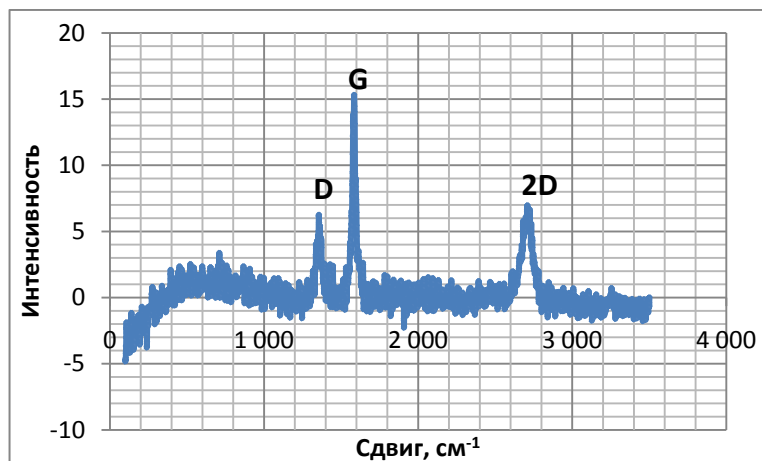


Рисунок 97 – Спектр комбинационного рассеяния нити

Спектр представлен тремя основными пиками: D, G, 2D. Наличие пиков G и 2D указывает на sp^2 -гибридизацию, такая электронная конфигурация соответствует решетке графита. Величина пика G составляет 1580 см^{-1} , что соответствует монокристаллическому графиту. Таким образом, в ходе эксперимента были получены нитевидные кристаллы графита, или вискеры.

Была рассмотрена структура, полученная непосредственно на поверхности алмазного порошка, расположенная на одном уровне с гибридными углеродными структурами, имеющими форму шарика. Структура представлена на рисунке 98.

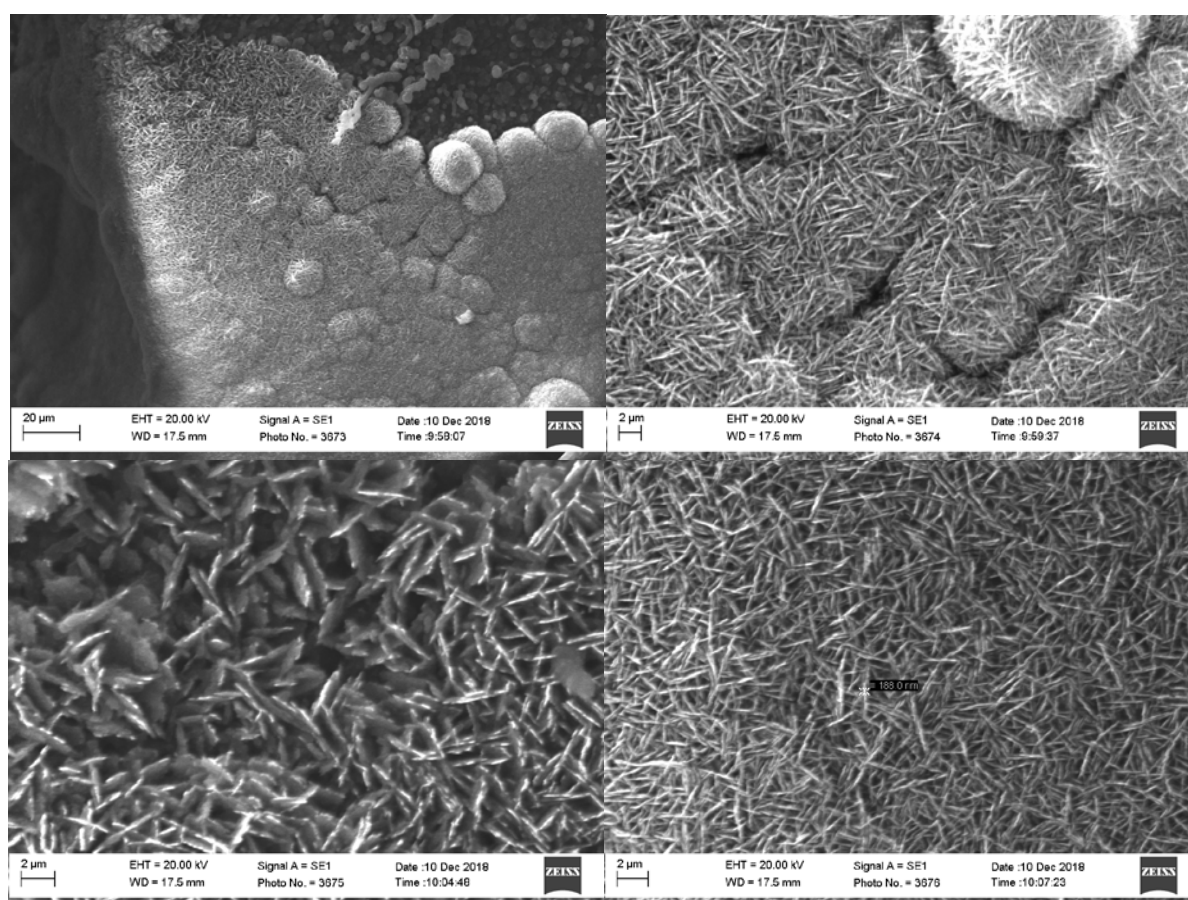


Рисунок 98 – Структура на поверхности алмазного порошка

Структура полученной пленки, на поверхности алмазной частицы представляет собой веретенообразные эллипсоиды, пересекающиеся под разными углами, их средняя длина 2 мкм, а толщина около 200 нм.

На рисунке 99 представлен спектр комбинационного рассеяния, снятый поверхности алмазной частицы.

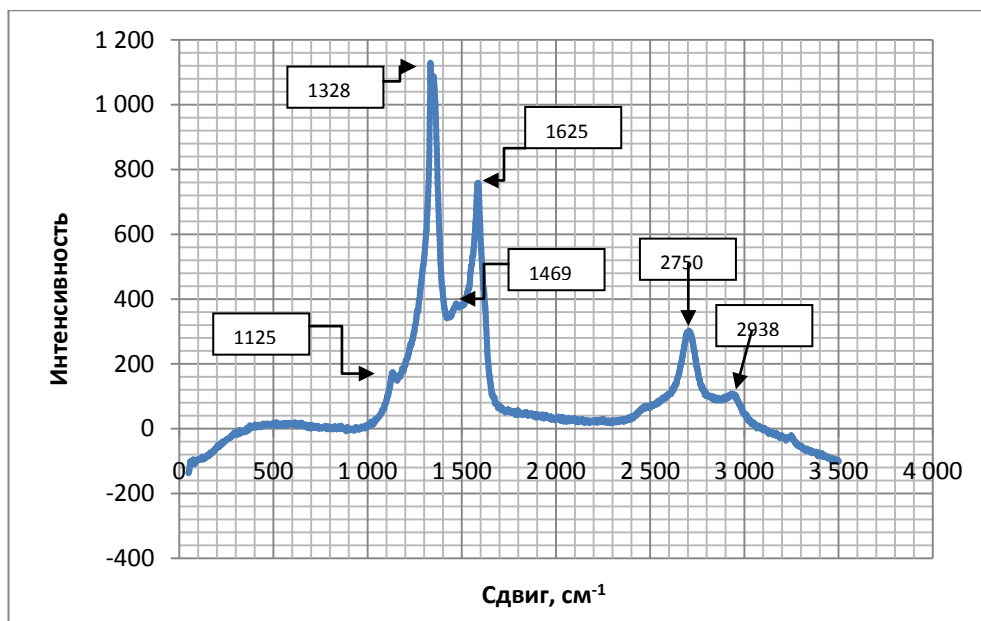


Рисунок 99 – Спектр комбинационного рассеяния нити

Спектр соответствует структуре полученной отдельно в виде шарика (рис. 94), это гибридная углеродная структура состоящая из нанокристаллического графита и наноалмаза связанного транс-полиацетиленовыми цепочками. Из этого можно сделать вывод, что, полученная гибридная углеродная структура, образуется не зависимо от типа поверхности, на которой она растет, то есть возможность её образование определяется не наличие определённого типа твердой поверхности, алмаза, или графитовой нити, а термодинамическими условиями, возникающими при прокачке газа через алмазный порошок.

Полученный результат свидетельствует о сложных процессах, происходящих у поверхностного слоя алмазного порошка при наличии прокачки газа в условиях, когда диаметр пор близок к длине свободного пробега атомарного водорода.

Наличие цветовой окраски, указывает на то, что есть граничная зона, где рост гибридной структуры заканчивается. Целью дальнейшего исследования будет установить, есть ли определенный высотный диапазон в плазменном разряде, где рост данной структуры происходит.

5.3 Определение термодинамических условий формирования гибридной углеродной структуры

Произведем расчет распределения температуры в плазменном разряде, знание температуры в каждой точке позволит произвести расчет концентрации атомарного водорода в каждой точке плазмы, особенно интересно распределение концентрации атомарного водорода непосредственно у поверхности подложки, или в данном случае у поверхности алмазного порошка. Для расчета распределения концентрации атомарного водорода будем использовать уравнение Саха. При общепринятом значении температуры плазмы $T = 3000\text{К}$ степень диссоциации $X = 0,3$ и $n_a \approx n_m = 10^{18}\text{см}^{-3}$.

Считая, что движения в системе плазма - подложка протекают в ламинарном режиме. Основание - более нагретая плазма выше подложки, нет конвективных потоков, только диффузия.

Длина пробега элементарной частицы (атома, иона, молекулы, электрона) в плазмоиде составляет $2 \cdot 10^{-4}\text{см}$. Если температура в плазмоиде меняется от точки к точке (расстояние между ними в несколько раз больше длины пробега), то частица, переходя на новое место, испытывает по пути множество столкновений, в результате обмена энергией примет температуру новой точки. Следовательно, концентрации частиц в каждой точке плазмоида определяется исключительно температурой в этой точке, так называемой термодинамическое равновесие.

Визуальные наблюдения (яркость свечения) показывают, что максимум температуры плазмоида находится на расстоянии 4 см от поверхности подложки. Поскольку из плазмоида в подложку течет поток тепла, то температура в плазмоиде спадает по направлению к подложке, а, следовательно, согласно вышесказанному, спадает концентрация атомов и радикалов. По мере движения к подложке, они рекомбинируют.

Таким образом, концентрация атомов непосредственно у подложки определяется температурой плазмы, максимум, на расстоянии десятка длин пробега $\approx 2 - 5 \cdot 10^{-3}\text{см}$. На таком расстоянии атом, двигаясь в диффузионном режиме, испытывает сотню столкновений.

Полагая, что в подложку уходит $1/3$ мощности, получаем плотность потока 50Вт/см^2 . Получаем $50 \approx \lambda \Delta T / (2 - 5) \cdot 10^{-3} \rightarrow \lambda \Delta T = 0,2$. Даже взяв наименьшее значение теплопроводности $10^{-2}\text{Вт/см} \cdot \text{К}$, получим $\Delta T = 20$ градусов. Даже при ошибке в несколько раз температура прилегающей к подложке плазмы отличается от температуры самой подложки на десятки градусов, т.е. практически равна ей. Именно она будет определять концентрацию атомов и радикалов у поверхности подложки.

С целью оценки условий, в которых шло формирование гибридной структуры, были проведены расчеты по распределению температуры в плазменном разряде, а также концентрации атомарного водорода. Принимались следующие упрощения, плазменный разряд имеет форму шара, теплопроводность водорода принималась постоянной, не учитывалось влияние реакций с метаном, а также наличие метильный и иных углеводородных радикалов не принималось во внимание.

Расчет распределения температуры в плазменном разряде проводили по формуле (15).

$$\frac{d^2t}{dr^2} + \frac{2dt}{rdr} + \frac{q_v}{\lambda} = 0 \quad (15)$$

Где, r – радиус плазменного разряда, м;

λ – теплопроводность, Вт/мК;

q_v – Мощность внутреннего источника тепла, Вт/м³.

Плазменный разряд постоянно поддерживается подводимой СВЧ энергией, которая является источников тепловыделения. Эксперимент проводился при 5000 кВт, объём плазменного разряда рассчитывается исходя из того что диаметр плазмоида 70 мм.

При расчете концентрации атомарного водорода проводили определение степени диссоциации молекулярного водорода при постоянном давлении, давлении проведения эксперимента 70 тор. Расчет концентрации атомарного водорода проводили по формулам (16) и (17).

$$K_p = \frac{4\alpha^2}{1-2\alpha} p \quad (16)$$

$$\lg K_p = 22570/T - 1,504 \lg T - 0,767 \quad (17)$$

На рисунке 100 представлены результаты построения распределений концентрации атомарного водорода и температуры в плазменном разряде.

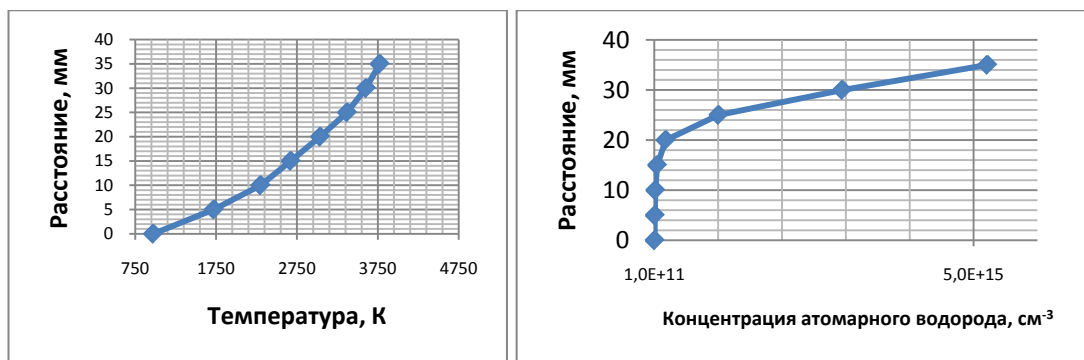


Рисунок 100 – Расчетные значения распределений в пламенном разряде

На рисунке 101 представлены результаты построения распределений концентрации атомарного водорода и температуры в плазменном разряде.

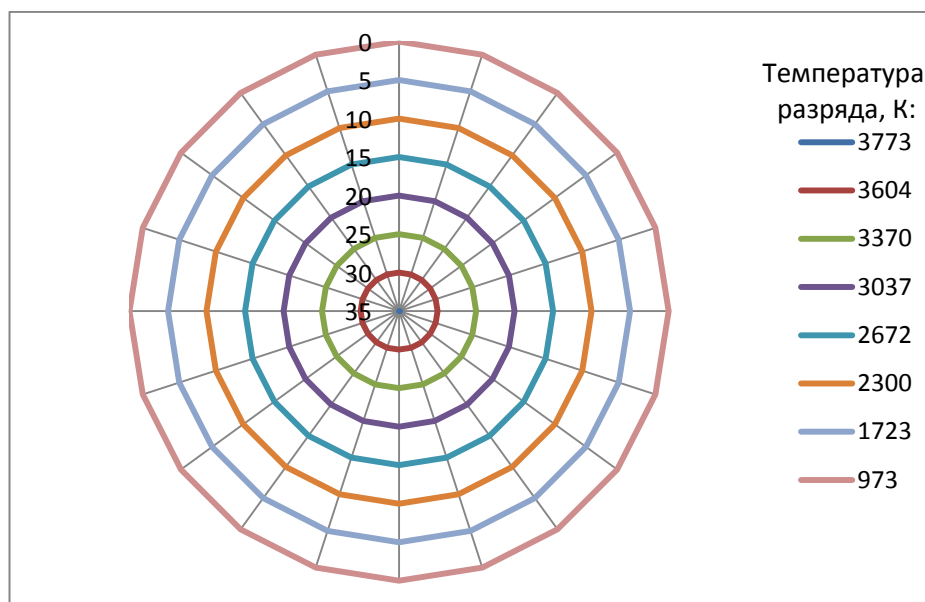


Рисунок 101 – Распределение температуры в плазменном разряде

Образец, располагался в плазменном разряде на уровне 10 мм, если считать, что температура плазменного разряда и образца одинакова, то образец имел температуру 1723 K.

На рисунке 102 представлен результат распределения концентрации атомарного водорода. Концентрация атомарного водорода, при которой идет рост гибридной структуры, составляет $1,6 \cdot 10^{13}$ 1/см³. Таким образом, были определены условия, при которых идет формирование гибридной углеродной структуры. Тип твердой поверхности не влияет на возможность образование гибридной углеродной структуры, она может расти как на графитовой нити, так и на алмазе. Температура газовой среды, при которой идет

образование данной структуры, составляет 1500°C . Концентрация атомарного водорода, при которой идет образование гибридной структуры, составляет $1,6 \cdot 10^{13} \text{ 1/см}^3$.

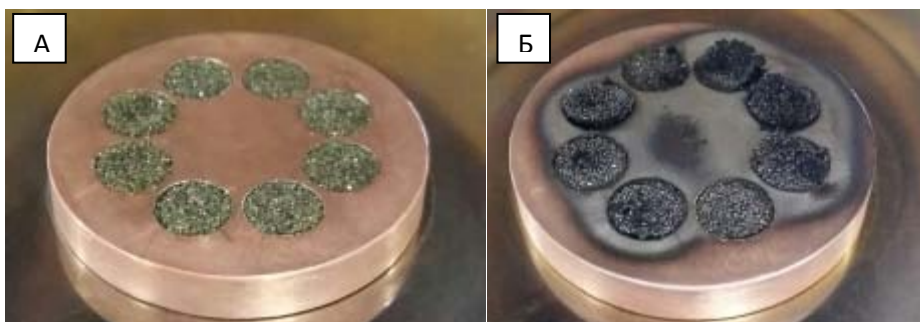


Рисунок 102 – Распределение атомарного водорода в плазменном разряде

5.4 Экспериментальное определение условий образования гибридной углеродной структуры

С целью установления условий образования гибридной углеродной структуры состоящей из наноалмаза и нанокристаллического графита проведен модельный эксперимент.

Был подготовлен медный пьедестал, в углубления которого были вставлены молибденовые чашечки с отверстиями, не совпадающими с отверстием в меди, для того, чтобы алмазный порошок не просыпался через отверстия. В нескольких чашках алмазный порошок был насыпан с горкой, а в некоторых были сделаны углубления, в насыпке алмазного порошка. Эксперимент проводился при расходе водорода 400 мл/мин и расходе метана 20 мл/мин, при давлении в камере 60 тор мощность магнетрона 5000 Вт, алмазный порошок размером 300-400 мкм. На рисунке 103 представлен внешний вид подложки.



А – Подложка до эксперимента, Б – Подложка после эксперимента

Рисунок 103 – Подложка с алмазным порошком

После 3-х часового эксперимента проводили исследование поверхности образцов с целью обнаружения гибридной структуры. В результате в нескольких углублениях были обнаружены подобные структуры, результаты представлены на рисунке 104.

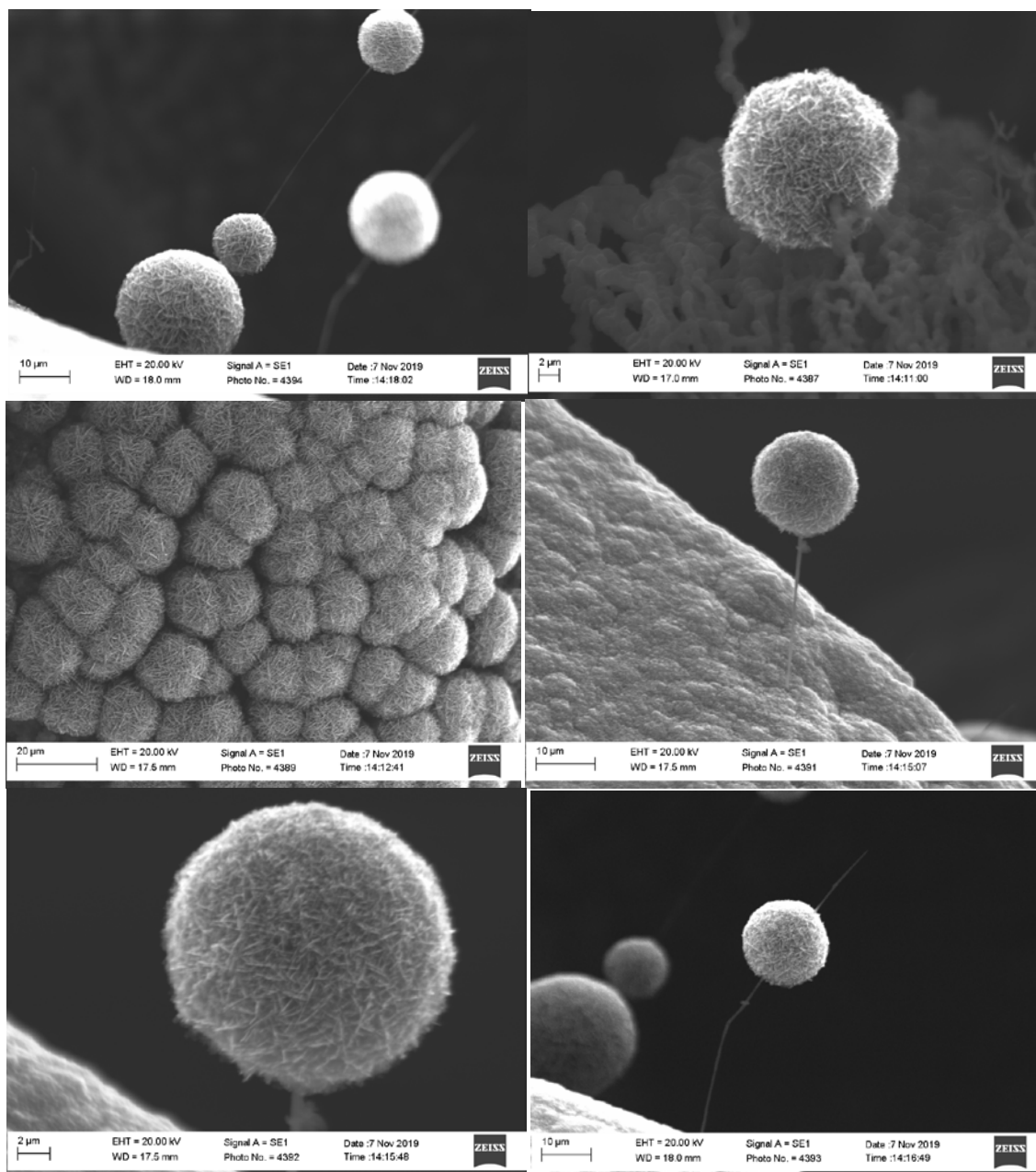


Рисунок 104 – Гибридная структура

Гибридная структура растет как на поверхности алмазной порошинки, так и на углеродной нити, причем на одной нити может расти несколько шариков с подобным составом. Это подтверждает ранее выдвигаемое предположение о том, что не от типа поверхности зависит образование гибридной структуры, а все определяют условия, в которых идет рост. Был проведен еще один эксперимент с образцом при тех же условиях

в течение дополнительных 3-х часов, результаты изучения поверхности представлены на рисунке 105.

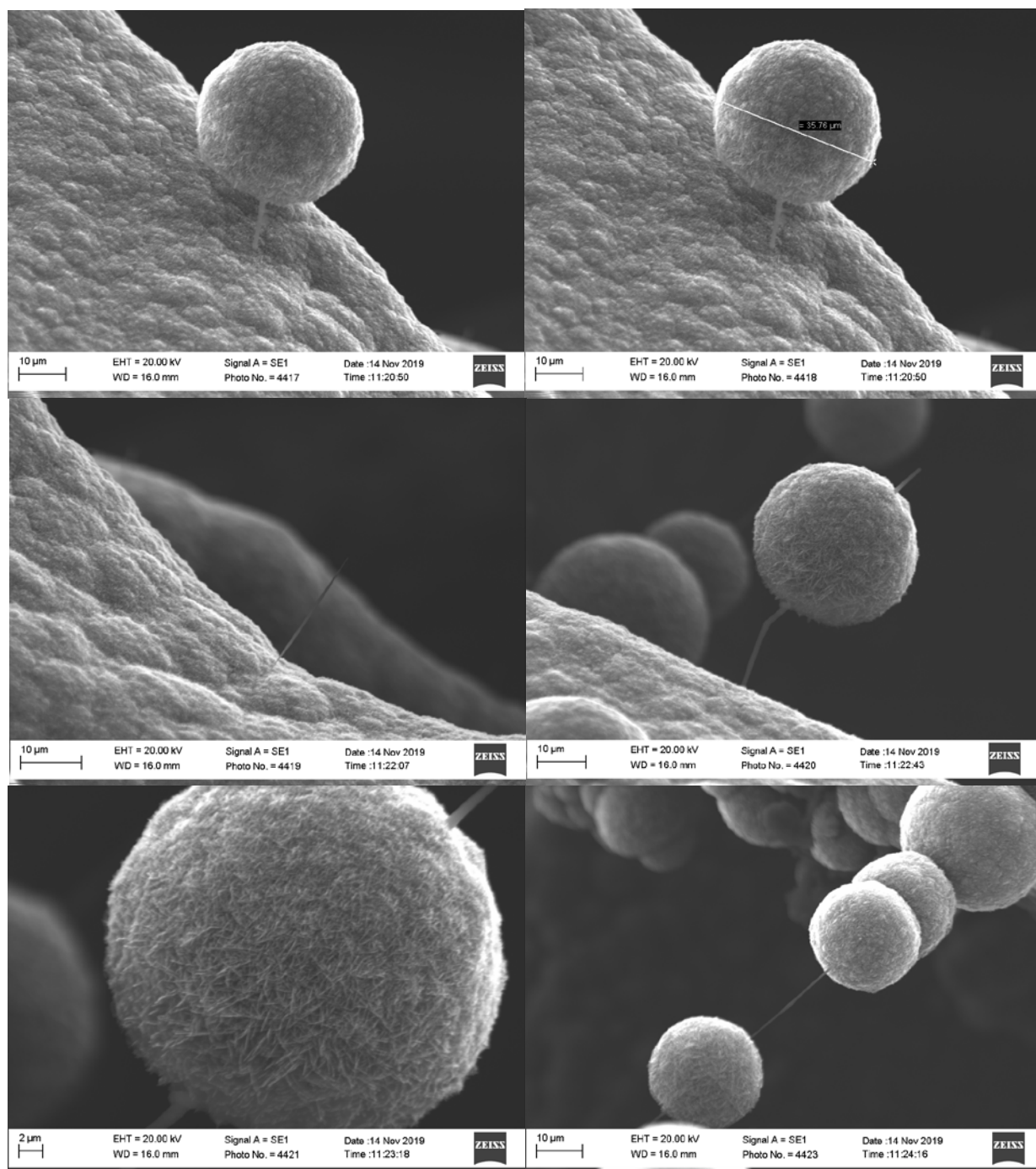


Рисунок 105 – Гибридная углеродная структура

Как видно из рисунка 105 шарик, который раст на углеродной нити исчез, возможно, вес его стал настолько большим, что он отломился, в других местах видно, что шарики выросли в два раза, примерная скорость роста этих структур 3 мкм /ч.

Изучение под световым микроскопом позволили локализовать места, где идет рост подобных структур. Примерная высота, где наблюдается рост, относительно медной подложки 5 мм. Вдвигая или выдвигая образец из плазменного разряда можно изменять концентрацию метильных радикалов и атомарного водорода, тем самым изменяя термодинамические условия роста тех или иных углеродных модификаций.

5.5 Атомное строение высокоэнергетической гибридной углеродной структуры

Гибридная углеродная структура состоит из наноалмаза, нанокристаллического графита и транс-полиацетилена. Известно, что транс-полиацетиленовые цепочки располагаются по границам наноалмазных зерен. Нанокристаллическим графитом стоит считать графит, толщина которого равна 50 графеновым слоям. В этой связи при моделировании гибридной углеродной структуры, решетка нанокристаллического графита будет рассматриваться как решетка графита. На рисунке 106 представлены элементы, составляющие гибридную углеродную структуру.

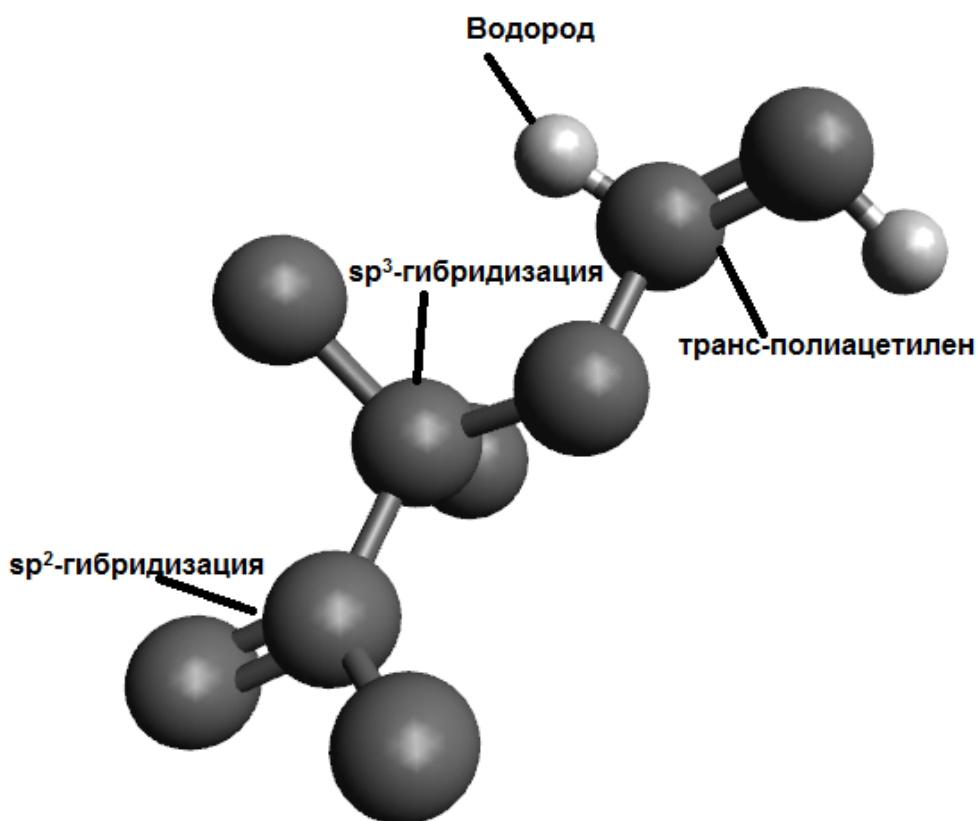


Рисунок 106 – Элементы, составляющие гибридную углеродную структуру

Из представленной схемы видно, что гибридная углеродная структура представляет собой чередование sp^2 - sp^3 - sp^2 -гибридизаций. Известно, что транс-полиацетиленовые цепочки соединяют границы зерен наноалмаза, ввиду чего внешний вид гибридной структуры преобразуется согласно рисунку 107.

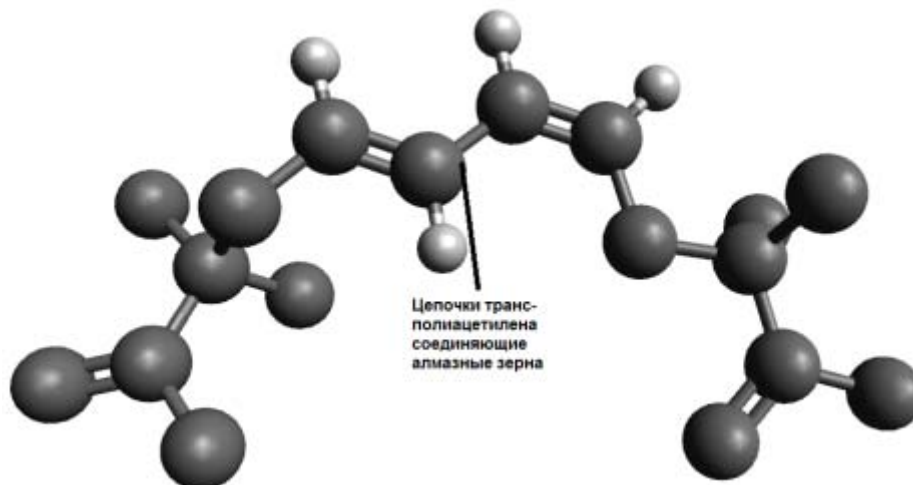


Рисунок 107 – Соединение комплексов sp^2 - sp^3 транс-полиацетиленовыми цепочками

Возможно, правильнее называть данную структуру углерод-углеводородной, так как транс-полиацетиленовые цепочки состоят из углерода и водорода. Транс-полиацетиленовые цепочки объединяют комплекс, состоящий из sp^2 - sp^3 - sp^2 -гибридизаций в комплекс из чередований sp^2 - sp^3 - sp^2 - sp^2 - sp^3 - sp^2 . Согласно диаграмме представленной на рисунке 108.

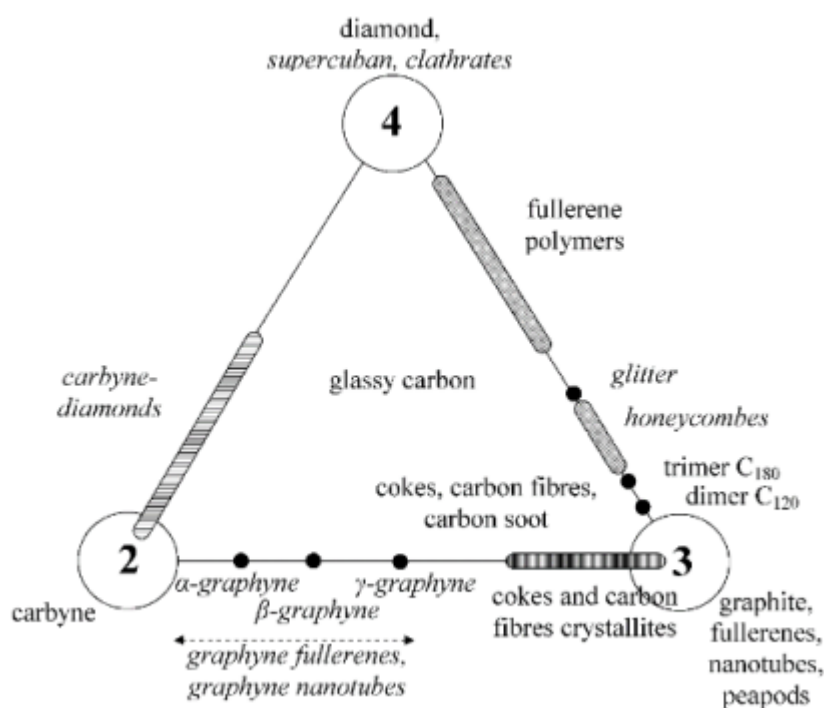


Рисунок 108 – Схема классификации гибридных углеродных материалов

В вершинах схемы указано количество соседних атомов, соответственно наличие одинарных, двойных или тройных связей, ребра треугольника соответственно представляют собой комбинацию различных типов гибридизации.

На ребре с вершинами 4-3 присутствуют полимеры, а в гибридной структуре есть транс-полиацетилен с общей формулой $[C_2H_2]_n$, который является полимером.

Полученная в работе гибридная структура может быть расположена на грани 4,3 между полимерами и сотовыми углеродными структурами, либо между полимерами и алмазом. Гибридная углеродная структура представлена комплексом sp^2 - sp^3 - sp^2 -гибридизаций которые посредством транс-полиацетилена соединяются в цепочку sp^2 - sp^3 - sp^2 - sp^2 - sp^3 - sp^2 .

Гибридная углеродная структура может располагаться в двух местах на схеме гибридных углеродных структур. Количество sp^2 -гибридизаций превышает количество sp^3 , в этом связи положение гибридной структуры смещается ближе к грани 3. Так как полученная гибридная структура не имеет сотового строение, то она должна располагаться между полимерами и блестящими гибридными композициями, с другой стороны в своем составе гибридная углеродная структура имеет алмаз, что смещает его ближе к вершине 4 и располагается он между полимерами и алмазом, на рисунке 109 показаны возможные положения гибридной углеродной структуры.

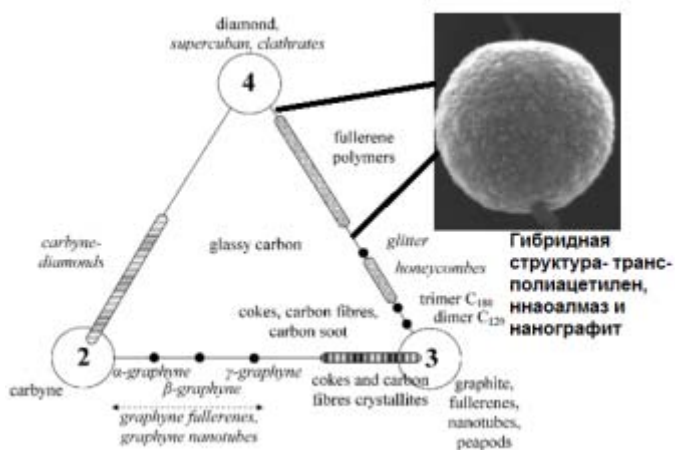


Рисунок 109 – Положение полученной гибридной структуре на схеме гибридных структур

5.6 Зависимость расстояние от плазменного разряда и типа образующейся модификации углерода

Суммируя все экспериментальные результаты можно выстроить зависимость между концентрацией атомарного водорода в плазменном разряде и типом растущей

аллотропной модификации углерода. В особенности показательным является эксперимент по получению гибридной структуры, который показал, что рост гибридной структуры происходит на определенной высоте, то есть в определенных термодинамических условиях.

На основе проведенных опытов, можно построить зависимость высоты насыпки алмазного порошка, по отношению к плазменному разряду, и типа образующейся аллотропной модификации углерода. Под высотой стоит понимать определенные термодинамические условия, а именно концентрацию атомарного водорода и метильных радикалов. Соотнеся высоту и концентрацию атомарного водорода, можно выстроить зависимость концентрации атомарного водорода и типа аллотропной модификации, которая растет в данных условия в СВЧ плазменном разряде. На рисунке 110 представлена соответствующая схема.

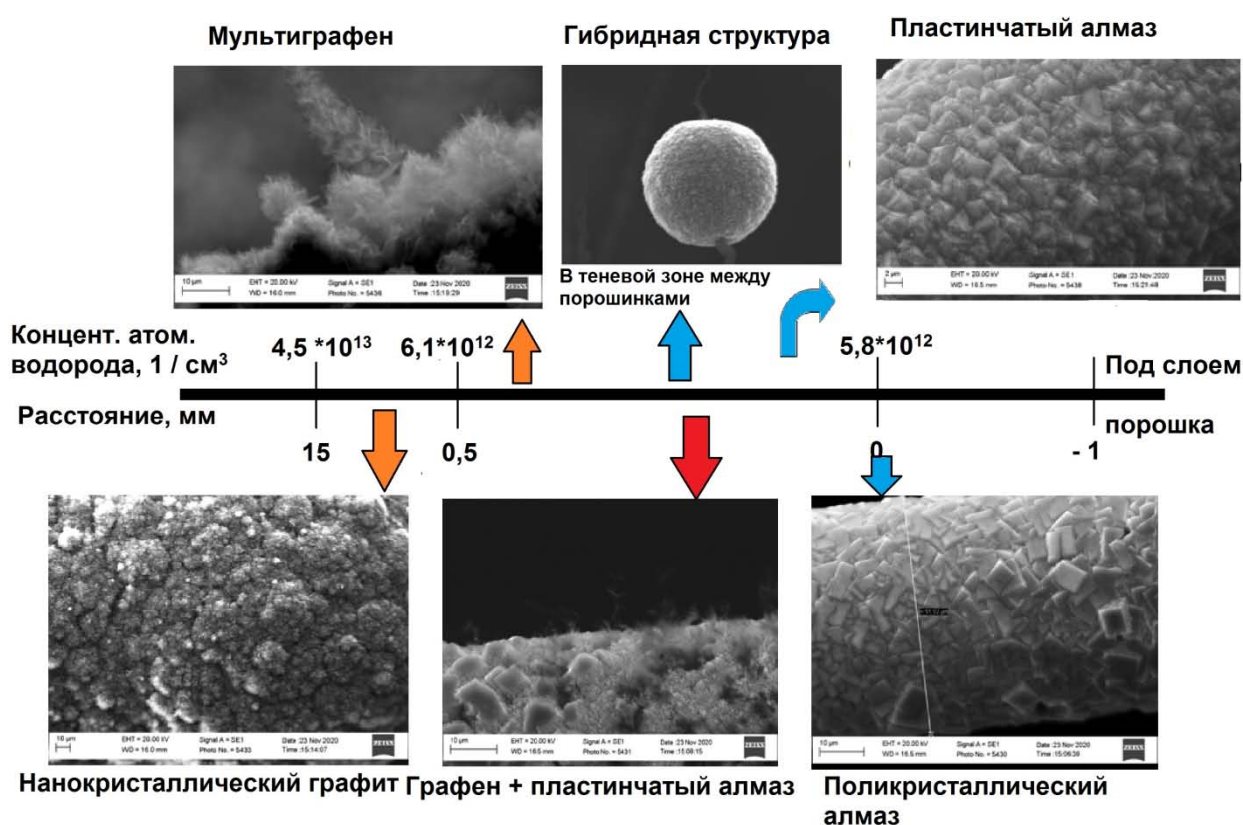


Рисунок 110 – Рост аллотропных модификаций в зависимости от положения в энергетической зоне

Из представленной выше схемы видно, что с уменьшением высоты, а значит концентрации атомарного водорода, структура меняется от нанокристаллического

графита к поликристаллическому алмазу. В дополнение есть переходная энергетическая зона, управляя которой можно создавать новые углеродные композиции.

Если бы полностью отсутствовал бы атомарный водород, то шел бы процесс роста графитовой фазы. Закономерность перехода от алмаза к к графитовым нитям, указывает на постепенное, а не резкое снижение концентрации атомарного водорода.

6 Формирование алмазных изделий заданной формы

6.1 Способ формирования изделий заданной формы

При аддитивном формировании для получения изделий сложной формы используют поддерживающие конструкции, они поддерживают провисающие слои изделия, а после окончания печати должны легко отделяться от основной детали. На рисунке 121 представлена схема использования оксидных порошков в качестве материала поддерживающих конструкций.



Рисунок 121 – Схема применения поддерживающих конструкций

Рост алмаза на оксидных порошках идет в несколько этапов, каждый из которых требует времени. Во-первых, идет процесс восстановления в среде водорода оксидного порошка, затем поверхность насыщается углеродом и только после этого начинается процесс образования алмазных зародышей. Таким образом, на оксидном порошке не сформируется плотное алмазное покрытие и, опустив образец в кислоту можно будет вытравить весь материал поддерживающей конструкции. Так же оксидные порошки поглощают СВЧ, а не отражают его, таким образом, снижается риск возникновения разряда в волноводе, или внезапного зажигания разряда под порошком, что приведет к его мгновенному расплавлению.

6.2 Влияние поддерживающих конструкций на термодинамическое равновесие в системе С-Н-О

В эксперименте с поддерживающими конструкциями использовались порошки оксида кремния, оксида алюминия и оксида циркония. Площади размеры порошков в среднем колебались в диапазоне от 45 мкм-85 мкм. В результате эксперимента было

установлено, что на всех оксидных порошках идет процесс зародышеобразования алмаза. Из теории роста на неуглеродных подложках алмаза из газовой фазы известно, что зарождение алмазных кристаллов вызвано насыщении поверхности материалов (кремний, молибден, вольфрам) углеродом с последующим выделением карбидов и образованием алмаза на поверхности карбидов металлов. Таким образом, роста алмаз из газовой фазы на металлах идет через карбидный слой.

Существует диаграмма Бахмана, которая показывает области роста алмаза из газовой фазы в зависимости от изменения соотношения кислорода, водорода и углерода в газовой фазе. Диаграмма Бахмана представлена на рисунке 122.

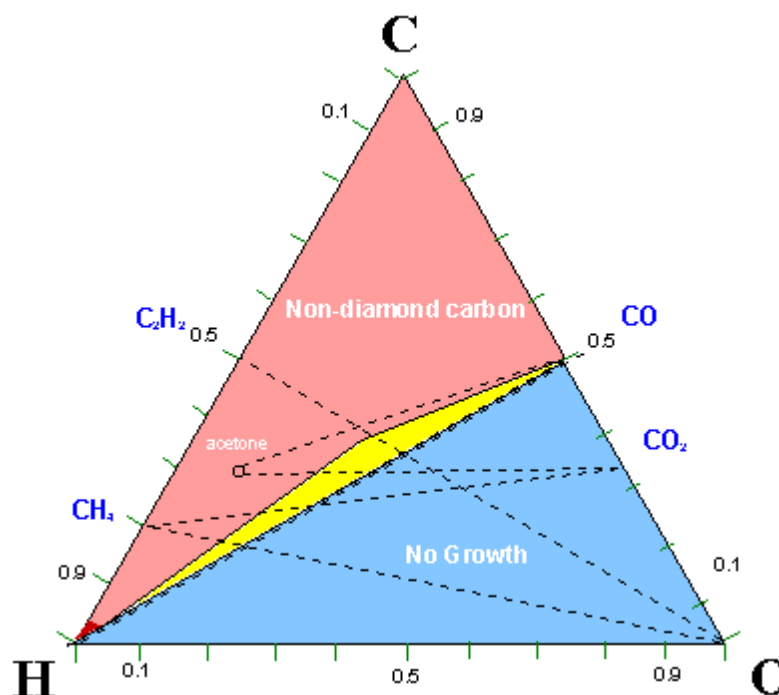


Рисунок 132 – Диаграмма Бахмана

На рисунке 122 представлена диаграмма Бахмана. Голубая область – область отсутствия роста, розовая – область роста неалмазного углерода, желтая – область роста алмазного углерода. Желтая область является областью роста алмаза из газовой фазы, таким образом изменяя соотношения C, H, O но, оставаясь, в этой области можно растить алмаз.

В случае, когда мы используем поддерживающие конструкции роль, которых выполняют оксидные порошки, в газовую фазу добавляется кислород, который может привести к смещению равновесия в область отсутствия роста алмаза из газовой фазы. В

этой связи важным является определить соотношение площадей, которое, должно всегда выполняться при построении той или иной трехмерной модели.

Эксперимент проводили при концентрации атомарного водорода 95 об.% концентрация метана 5 об.%. На каждый атом углерода приходится 4 атома водорода, таким образом получим соотношение 1 к 4, значит на 5 об.% метана приходится 1,25 об.% метана. Определяем положение на линии Н-С по диаграмме Бахмана. При данной концентрации углерода и водорода максимальное значение кислорода не должно превышать значение 0,1 об.%.

В эксперименте использовали порошки оксида циркония оксида кремния и оксида алюминия. Порошки, попадая в газовую фазу, преимущественно состоящую из водорода, будут восстанавливаться, таким образом, в газовую фазу буде попадать кислород и смещать равновесие в сторону отсутствия роста, или роста иных углеродных модификаций.

Для алмазных пленок из газовой фазы используют круглые подложки диаметром 56 мм, 65 мм, 75 мм, 100 мм. Размеры пьедесталов для подложек подбираются из соотношения используемой частоты, в данном случае частота магнетрона 2,45 ГГц.

Расчеты концентрации кислорода образующегося в результате контакта оксидного порошка с атомарным водородом, рассчитывается по реакции (18).



На рисунке 123 представлен график расчета концентрации кислорода в зависимости от площади занимаемой порошком оксида кремния.

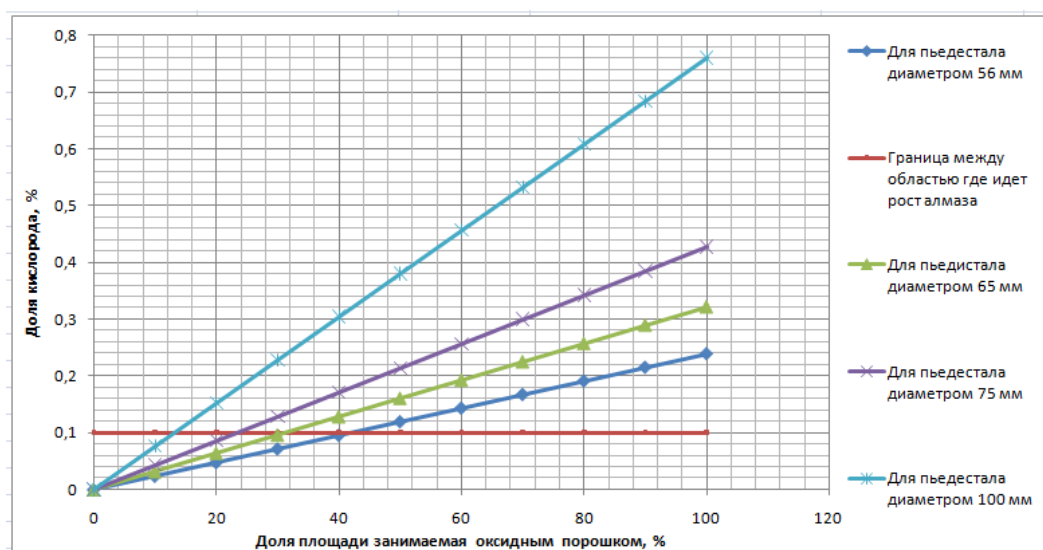


Рисунок 123 – График зависимости площади занимаемой оксидом кремния от площади пьедестала

Как можно видеть из графика при переходе от пьедестала 56 мм к диаметру 100 мм, количество оксидного порошка снижается.

На рисунке 124 представлен график расчета концентрации кислорода в зависимости от площади занимаемой порошком оксида алюминия.

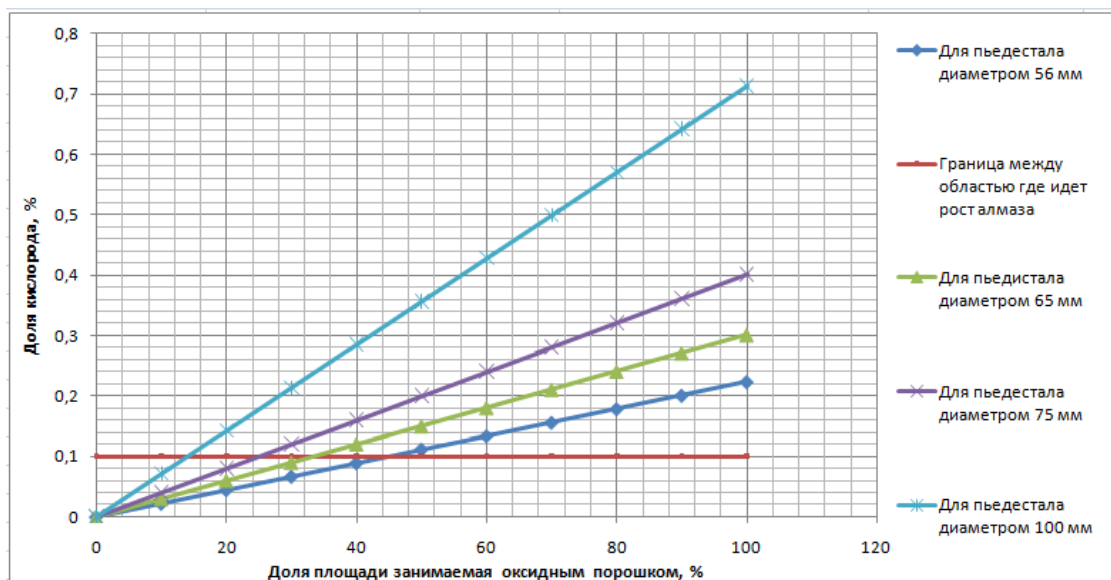


Рисунок 124 – График зависимости площади занимаемой оксидом алюминия от площади пьедестала

На рисунке 125 представлен график расчета концентрации кислорода в зависимости от площади занимаемой порошком оксида циркония.

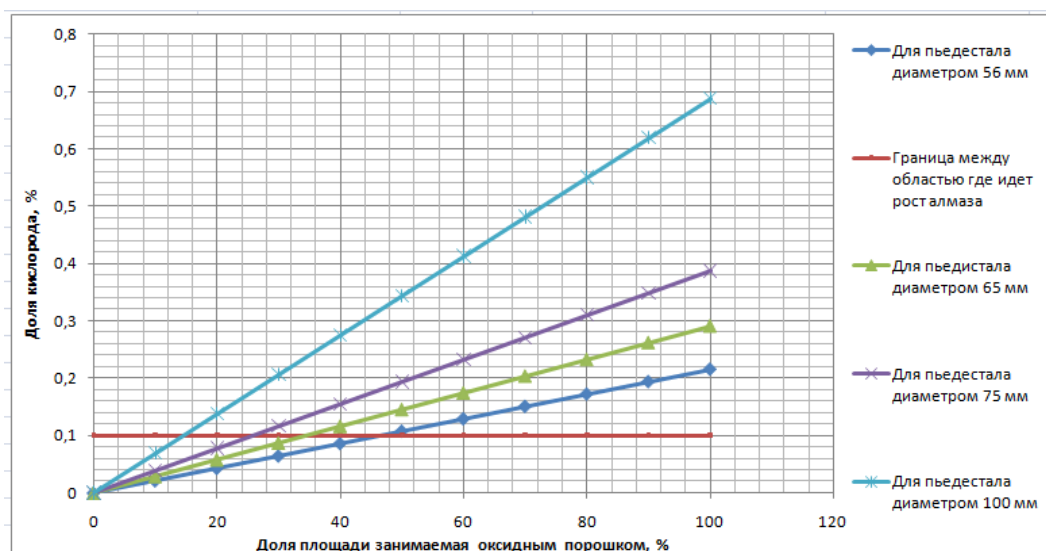


Рисунок 125 – График зависимости площади занимаемой оксидом циркония от площади пьедестала

Как видно из графиков изменения типа оксидного порошка влияет незначительно на площадь занимаемой поддерживаемыми конструкциями. На данном этапе технологии, когда идет речь о концепции в целом полученный результат может казаться незначительным, Однако, дальнейшее развитие данной технологии приведет к тому, что нужно будет оптимизировать параметры, важным будет изменение незначительной доли площади поддерживающих конструкции, чтобы по максимуму выиграть полезной площади, на которой идет рост алмаза. Отметим, что при использовании оксида кремния при переходе от пьедестала размером 56-100 мм площадь оксидного порошка максимально может составлять 12-41%, при использовании оксида алюминия площадь оксидного порошка максимально может составлять 13-47%, при использовании оксида циркония площадь оксидного порошка максимально может составлять 14-45%.

6.3 Формирование изделий из алмазных порошков заданной формы

Для придания формы алмазным изделиям, необходимо использовать поддерживающие конструкции. Роль поддерживающих конструкций будут выполнять оксидные порошки. Для хорошей сыпучести порошков, а также создания плотного поддерживающего слоя, порошки должны иметь сферическую форму и быть откалиброванными по размерам. С этой целью в работе были получены порошки и проведена их сфероидизация с использованием гибридного плазматрона.

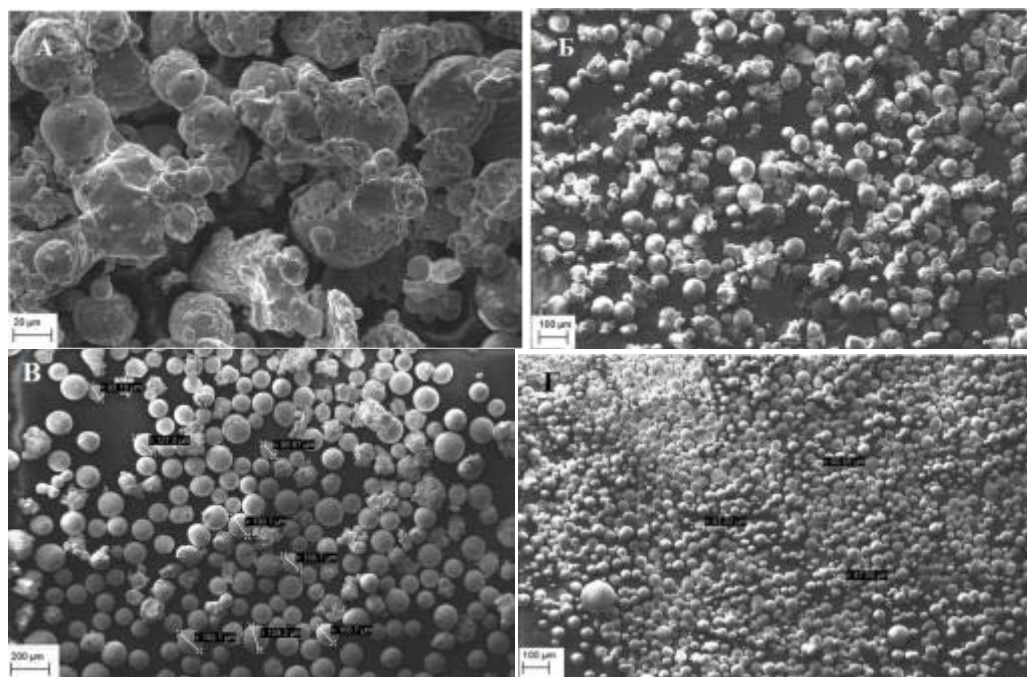
6.3.1 Сфероидизация модельного порошка на гибридном плазматроне

Перед сфероидизацией оксидных порошков, был использован железный порошок, на его базе были отработаны различные режимы по влиянию мощности СВЧ и дугового разряда на структуру порошка, а также на степень сфероидизации.

В качестве порошка для определения режимов сфероидизации был использован железный порошок марки ПЖРВ 2.200, полученный распылением сплава потоком сжатого воздуха. Порошок предварительно просеивали через сита размером 160 мкм, 85 мкм, 40 мкм. Для процесса сфероидизации использовали фракцию от 40 мкм до 160 мкм. Порошок подавался через специальный дозатор, с постоянной скоростью – 0,2 г/с. В качестве плазмообразующего газа использовали азот 99,5%, или гелий 99,995%.

Эксперименты проводились при различных мощностях импульсного СВЧ плазматрона 1,5 кВт, 3 кВт, 5 кВт, а также на гибридном плазматроне с мощностью СВЧ 2 кВт и постоянной мощностью 3 кВт.

Степень сфероидизации определяли по микрофотографиям снятым на сканирующем электронном микроскопе как число сфероидизированных частиц отнесенное к общему числу частиц. На рисунке 126 представлены изображения железного порошка до и после процесса сфероидизации при различных мощностях СВЧ.



А – Исходный порошок, Б – Мощность СВЧ 1,5 кВт, В – Мощность СВЧ 3 кВт, Г – Мощность СВЧ 5 кВт

Рисунок 126 – Изображение железного порошка до и после процесса сфероидизации при различных мощностях СВЧ

Увеличение мощности СВЧ-излучения повышает степень сфероидизации вплоть до полной, при воздействии на железный порошок СВЧ мощностью 5 кВт (табл.4).

Таблица 4 – Зависимость степени сфероидизации от мощности СВЧ

Мощность СВЧ, кВт	Степень сфероидизации, %
1,5	40
3	70
5	95

На рисунке 127 представлены структуры порошков, после сфероидизации при использовании различных плазмообразующих газов, азота и гелия при мощности 5 кВт. В ходе исследования сфероидизированных частиц, было установлено, что некоторые из них имеют полую структуру.

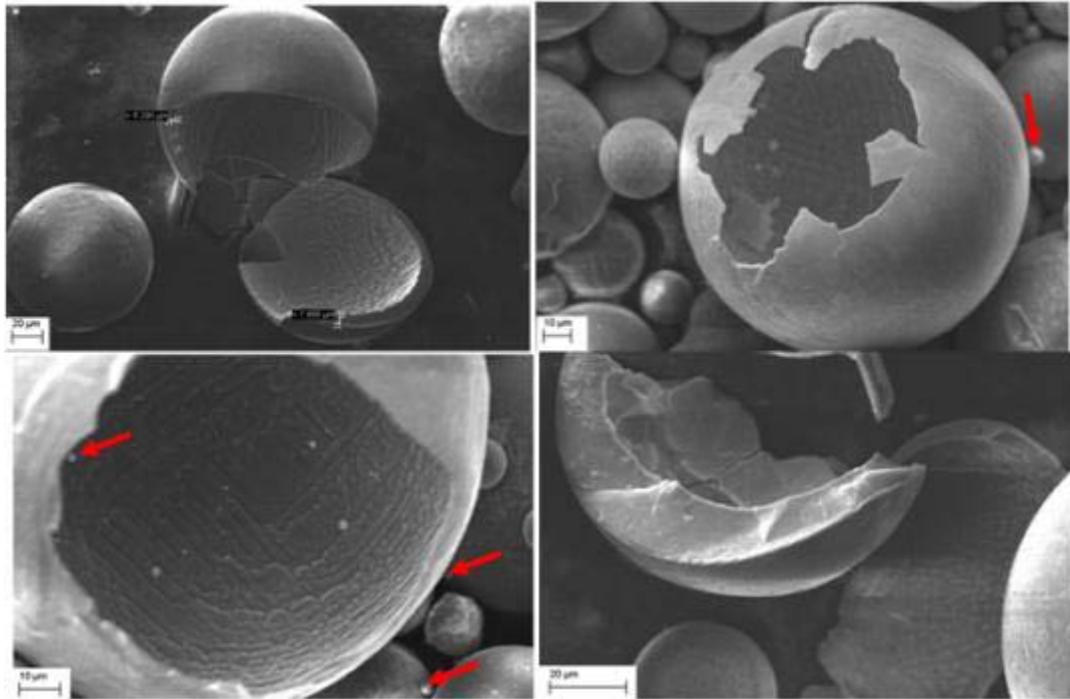


Рисунок 127 – Структура железного порошка после процесса сфероидизации

Толщина стенки полых частиц различна, от нескольких микрон до десятков микрон. Возможность образования полый структуры, в процессе сфероидизации, определяется исходной пористой структурой железного порошка. Часть частиц железного порошка имеют пористую структуру.

Схема, демонстрирующая механизм образования полых частиц в процессе сфероидизации, представлена на рисунке 128.

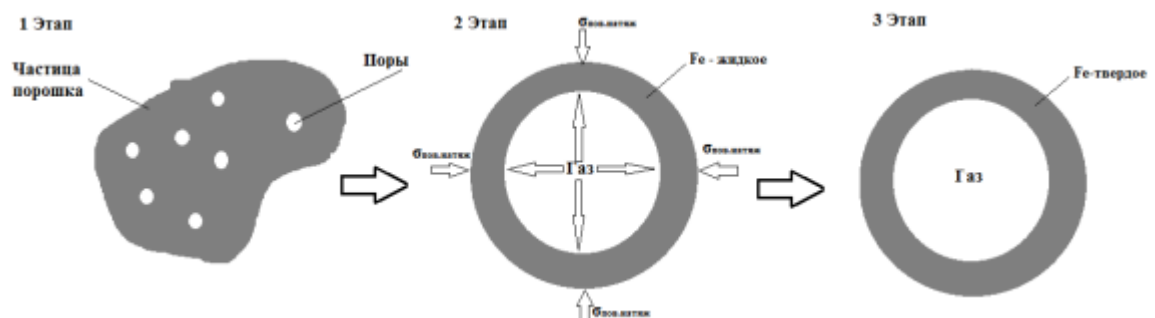


Рисунок 128 – Схема образования полый структуры при сфероидизации

На первой стадии, поверхностный слой частицы оплавляється и становится сплошным, закупоривая газ в порах внутри частицы. При дальнейшем нагреве происходит расплавление всей частицы и рост температуры газа внутри пор. Образование полый структуры обусловлено действием двух конкурирующих механизмов: давлением

нагретого газа изнутри частицы и поверхностным натяжением расплавленного металла. Резкое охлаждение такой частицы фиксирует образовавшуюся структуру.

На рисунке 129 приведена структура частиц после процесса сфероидизации на гибридном СВЧ плазматроне.

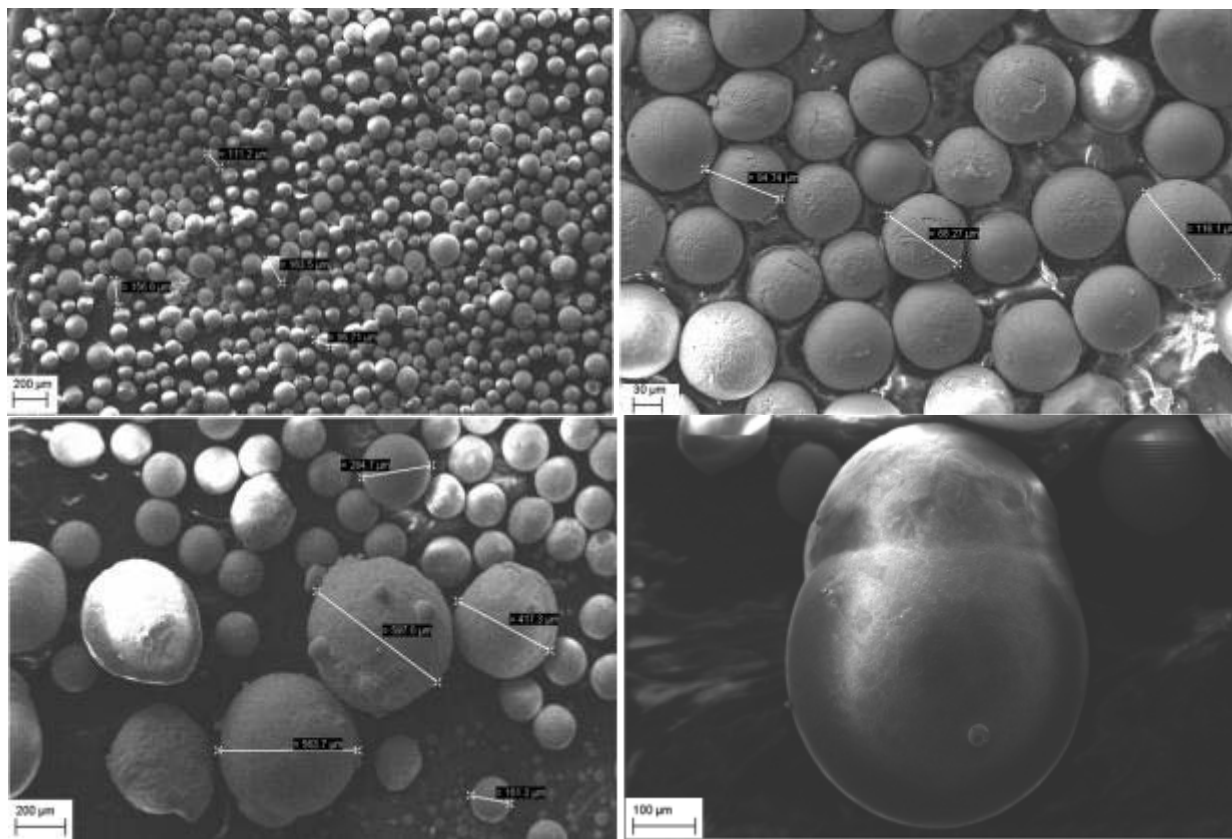
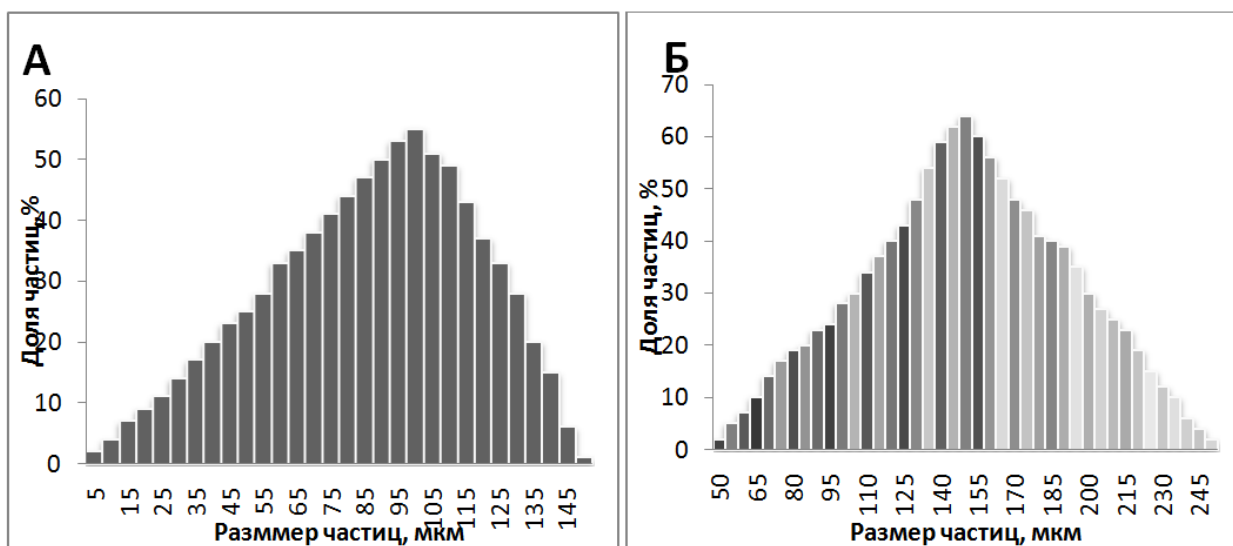


Рисунок 129 – Внешний вид частиц после сфероидизации на гибридном СВЧ плазматроне

Большинство частиц, приобрели сферическую форму, но их поверхность шероховатая. Кроме того, зафиксированы частицы с размерами, превышающими размеры исходного порошка, более 500 мкм, что указывает на сплавление частиц порошка в плазме, так как температура плазменного разряда в присутствии дугового разряда повышается в несколько раз.

На рисунок 130 представлены гистограммы распределения порошка по размеру.



А – Порошок сфероидизирован в режиме СВЧ- плазматрона, Б – Порошок сфероидизирован в режиме СВЧ совместно с дуговым разрядом плазматрона

Рисунок 130 – Распределение порошка по размеру

Ввиду более высокой температуры в режиме СВЧ совместно с дуговым разрядом, происходит увеличение размера сфероидизированного порошка, ввиду их сплавления между собой. Средний размер преобладающей фракции порошка возрастает в 1,5 раза при соотношении СВЧ разряда к дуговому 1:1. Экспериментально установлено, что с увеличением мощности СВЧ от 1,5 кВт до 5 кВт степень сфероидизации железного порошка растет линейно и при 5 кВт составляет 95 %. Степень сфероидизации железного порошка в режиме СВЧ разряда совместно с дуговым разрядом мощности СВЧ к мощности дугового разряда 1:1 приближается к 100 %, при этом происходит спекание отдельных частиц и увеличение размера порошка в 1,5 раза в сравнении с режимом СВЧ. Это связано с большой степенью выделяемой тепловой мощности в разряде при данном режиме. Таким образом, работа в режиме СВЧ как и в режиме СВЧ совместно с дуговым разрядом является перспективным способом сфероидизации порошков применяемых в аддитивных технологиях.

6.3.2 Сфероидизация оксида алюминия

Эксперименты проводились при различных мощностях СВЧ плазматрона 1,5 кВт, 3 кВт, 5 кВт. В качестве порошка использовали белый электрокорунд. На рисунке 131 переставлены результаты микроскопии исходного порошка Al_2O_3 .

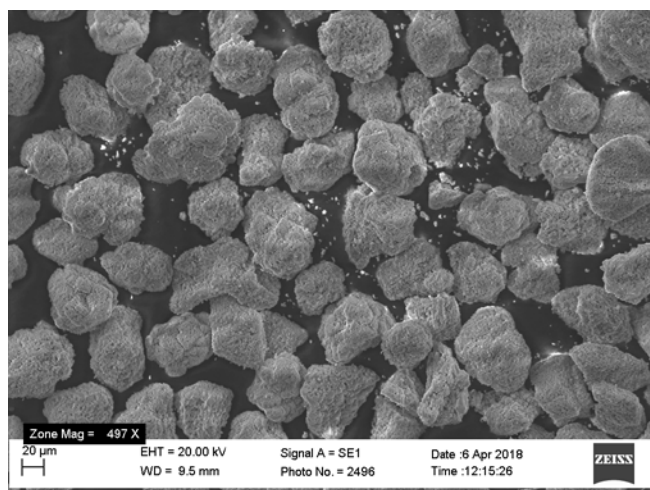
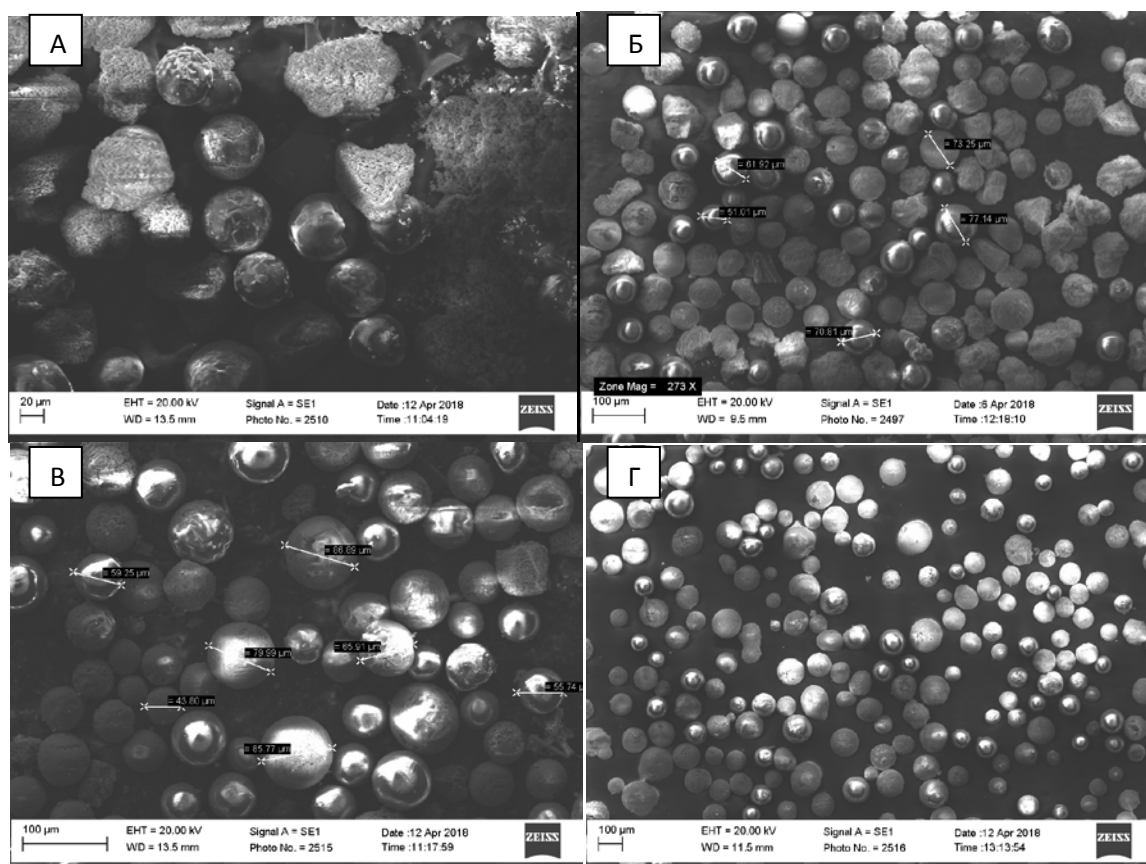


Рисунок 131 – Структура исходного порошка Al_2O_3

Размер порошка в пределах 30 – 80 мкм. При этом поверхность порошка очень шероховатая, и порошок имеет форму близкую к овальной.

На рисунке 132 представлена структура порошка после процесса сфероидизации с использованием СВЧ плазматрона при различных мощностях СВЧ плазматрона.



А – Мощность СВЧ 1 кВт, Б – мощность СВЧ 3 кВт, В – мощность СВЧ 4 кВт, Г – мощность СВЧ 5 кВт

Рисунок 132 – Структура порошка после сфероидизации

В таблице 5 представлены результаты расчета степени сфероидизации.

Таблица 5 – Степень сфероидизации в зависимости от мощности СВЧ

Мощность СВЧ, кВт	Степень сфероидизации, %
1	25
3	43
4	80
5	97

Повышение мощности СВЧ влечет увеличение степени сфероидизации порошка. Однако при исследовании обнаружены частицы с размером больше размера исходного порошка, поэтому повышение мощности влечет не только увеличение степени сфероидизации, но так же приводит к спеканию частиц порошка. Это предположение подтверждается результатом распределения частиц по размеру.

На рисунке 133 представлен результат распределения частиц по размеру после сфероидизации при 5 кВт.

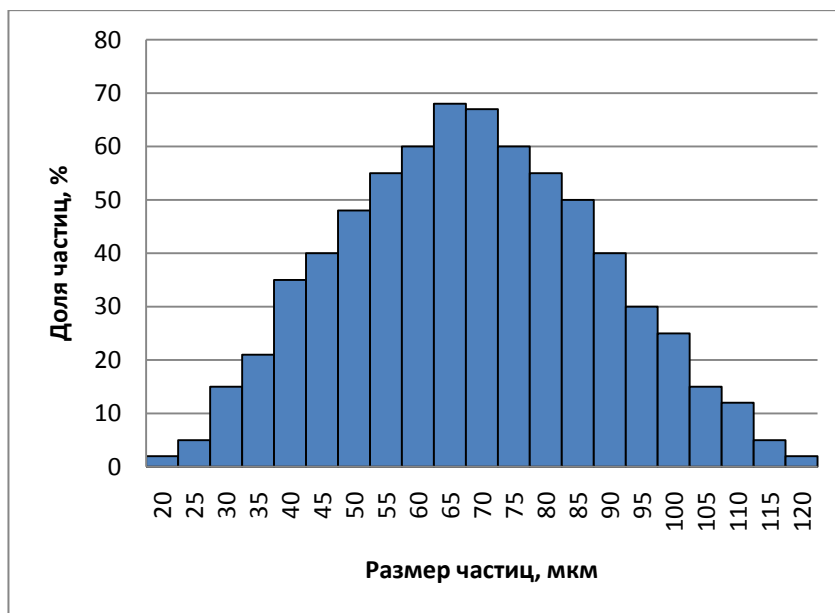


Рисунок 133 – Результат распределения частиц по размеру

В таблице 6 представлены результаты по степени сфероидизации в зависимости от расхода газа при мощности СВЧ генератора 5 кВт.

Таблица 6 – Степень сфероидизации в зависимости от расхода транспортирующего газа.

Расход транспортирующего газа, л/мин	Степень сфероидизации, %
0,5	96
1	80
2	60
3	45

Увеличение скорости транспортного потока ведет к снижению степени сфероидизации, так как время пролета через плазменную струю уменьшается.

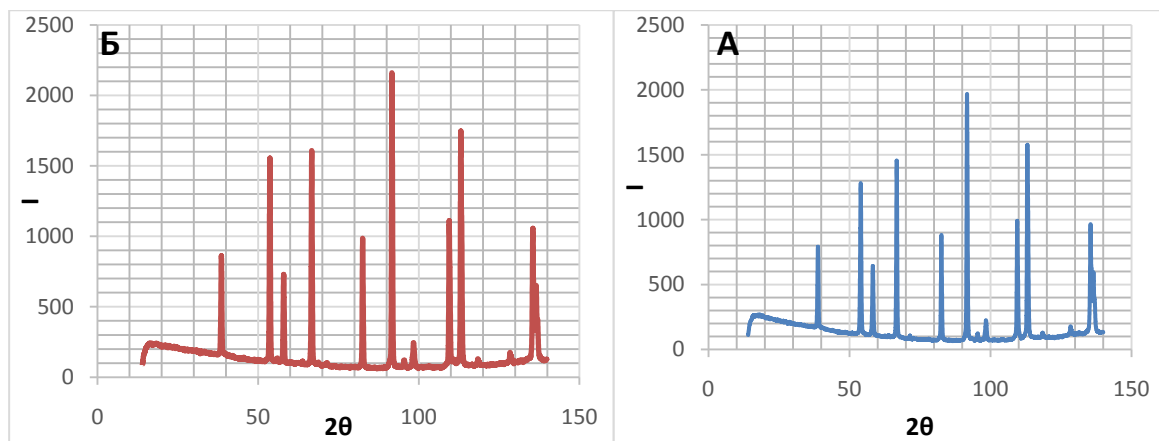
На рисунке 134 представлена фотография структуры порошка после сфероидизации, полученная на световом микроскопе.



Рисунок 134 – Внешний вид порошка после процесса сфероидизации

Частицы после обработки на СВЧ плазматроне не только приобрели сферическую форму, но так же стали прозрачными, таким образом, получены сферические частицы лейкосапфира.

Проведенный фазовый анализ, результаты которого представлены на рисунке 145, позволил установить, что обработка в СВЧ плазме не приводит к образованию новых фаз.



А – дифрактограмма исходного порошка, Б – дифрактограмма порошка после сфероидизации

Рисунок 135 – Дифрактограммы порошка

Так же проводилось исследование структуры отдельных частиц, после процесса обработки в СВЧ плазме, результат представлен на рисунке 136.

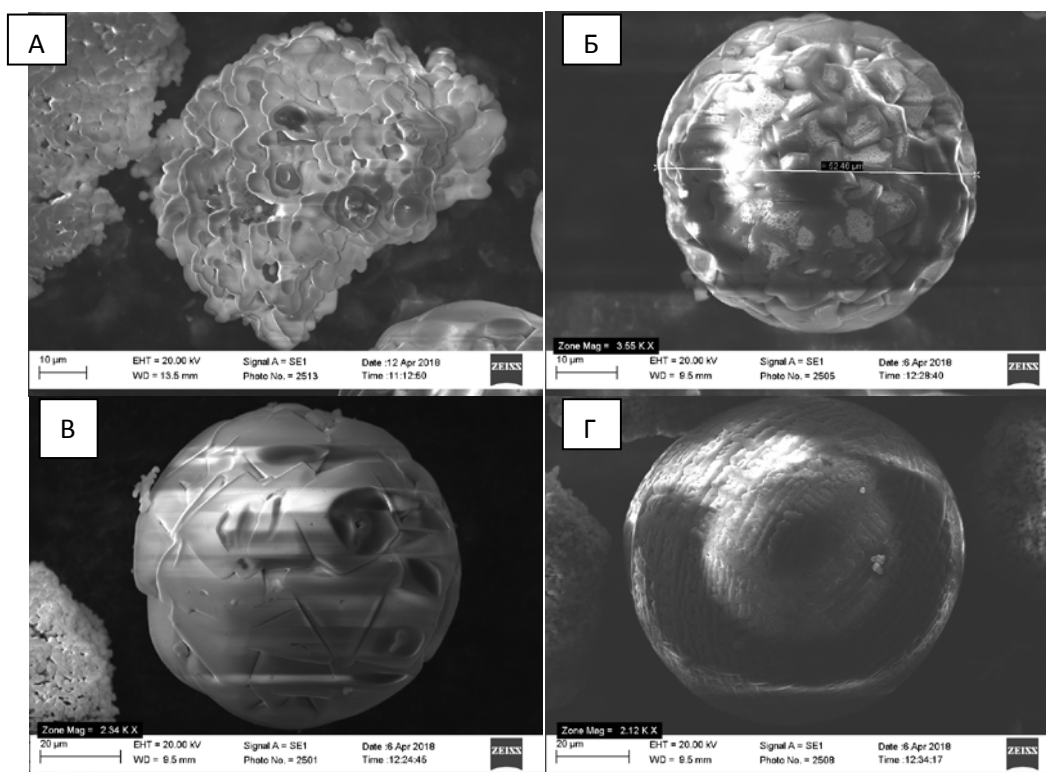


Рисунок 136 – Этапы процесса сфероидизации порошка оксида алюминия при обработке в СВЧ плазме

Исследование отдельных частиц порошка, позволяет поэтапно восстановить картину процесса сфероидизации при обработке порошка в СВЧ плазме.

При пролете через СВЧ плазму, в начальный момент происходит оплавление выступающих краёв частицы (рис.136А), в результате чего выступы на поверхности частицы скругляются, в дальнейшем происходит более полный прогрев частицы и она принимает сферическую форму, несмотря на сферическую форму частицы, поверхность ее очень шероховата, и представляет собой крупные кристаллы, острые края которых выступают на поверхности (рис.136Б), следующим происходит процесс рекристаллизации в результате чего поверхность частицы состоит из крупных кристаллов (рис. 136В), однако такие структурные изменения характерны в случае когда частицы остаются твердыми, но нагреты до температуры $0,9T_{пл}$, при данной температуре активны диффузионные процессы в твердой фазе.

В отличие от случая, представленного на рис.136Г, здесь частица, в процессе сфероидизации, успела полностью расплавиться. Расплавленная частица попадает в уловитель, температура в уловителе около 25°C , тем самым происходит резкое охлаждение, которое препятствует росту зерна, в результате получаем мелкозернистую структуру.

В работе проведено исследование процесса сфероидизации порошка Al_2O_3 размером 30-100 мкм, с использованием СВЧ плазмотрона;

Установлена зависимость между мощностью СВЧ, расходом транспортирующего порошок газа со степенью сфероидизации порошка Al_2O_3 ;

Обработка в СВЧ плазме, в среде азота, не приводит к образованию новых фаз;

Показана эволюция структуры порошка Al_2O_3 в процессе сфероидизации в СВЧ плазмотроне;

Получены сферические частицы лейкосапфира.

6.3.3 Сфероидизация оксида кремния

В качестве исходного порошка использовали порошок оксида кремния, полученный размолотом на кофемолке кварцевого стекла. Внешний вид исходного порошка представлен на рисунке 137.

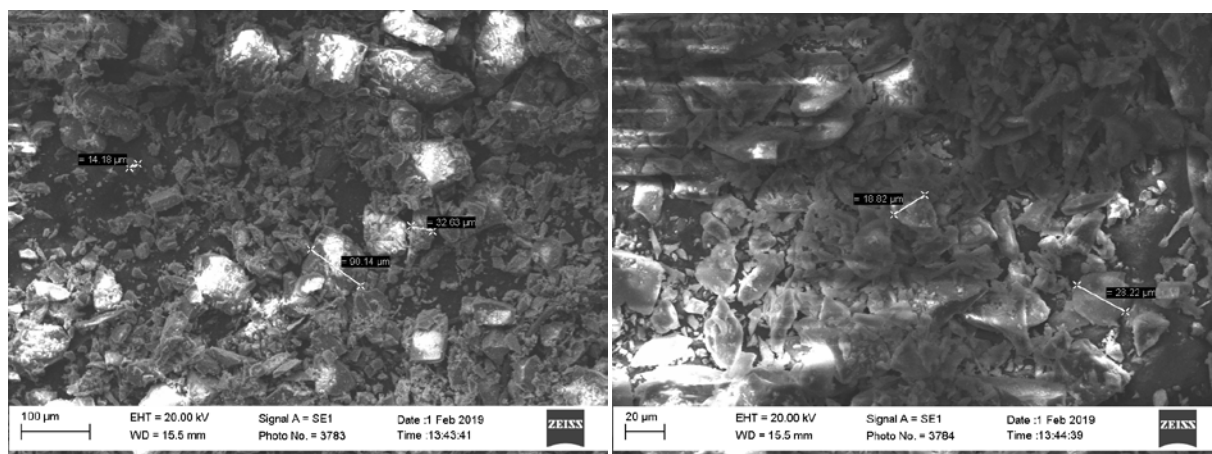


Рисунок 137 – Внешний вид порошка оксида кремния

Форма частиц, представлена угловатыми осколками, размер порошка от 10 мкм до 100 мкм. Сфероидизацию оксида кремния приводили на гибридном плазматроне в режиме СВЧ плазменного разряда. При мощности 2,5 кВт, в качестве плазмообразующего газа был использован воздух.

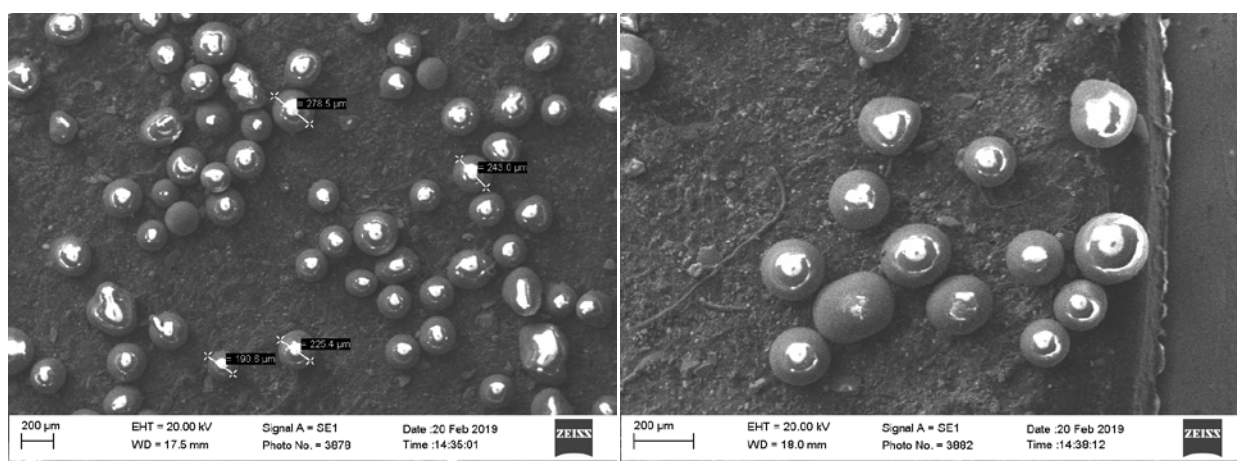
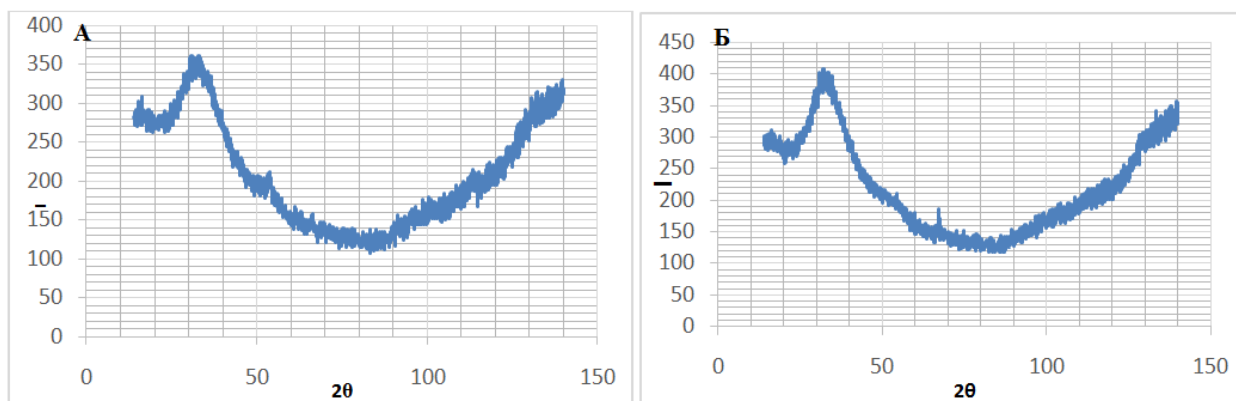


Рисунок 138 – Внешний вид порошка оксида кремния после сфероидизации

После плазменной обработки, частицы порошка приняли сферическую форму, при этом размер порошка доходит до 250 мкм. Данное наблюдение говорит о том, что помимо процесса сфероидизации шел и процесс сплавления порошка, что указывает на высокую температур СВЧ плазменного разряда.

На рисунке 139 представлены дифрактограммы оксидных порошков до и после процесса сфероидизации.



А – Дифрактограмма оксида кремния до сфероидизации, Б – Дифрактограмма оксида кремния после сфероидизации

Рисунок 139 – Фазовый анализ оксид кремния сферический после СВЧ

Дифрактограммы до и после обработки практически не отличаются, данные фазы представляют собой аморфный оксид кремния. Плазменная обработка не способствует образованию упорядоченной структуры, что очевидно, так как происходит быстрый нагрев и резкое охлаждение, которые способствуют сохранению ближнего порядка.

6.3.4 Эксперимент по осаждению алмаза из газовой фазы на различные оксидные порошки

С целью определения наиболее подходящего оксидного порошка, который сможет выполнять роль поддерживающей конструкции, а также с целью определения влияние оксидного порошка на рост алмаза из газовой фазы был проведен эксперимент на СВЧ установке по росту алмаза из газовой фазы. Был подготовлен экспериментальный образец, внешний вид которого представлен на рисунке. Эксперимент проводили из смеси водорода и метана при концентрации метана 5 об.%, расход водорода 400 мл/мин, расход метана 20 мл/мин, в течение 4 часов, при мощности СВЧ магнетрона 5100 Вт. В эксперименте использовали как сферический так и не сферический оксидные порошки. Внешний вид экспериментального образца до и после эксперимента представлен на рисунке 140.

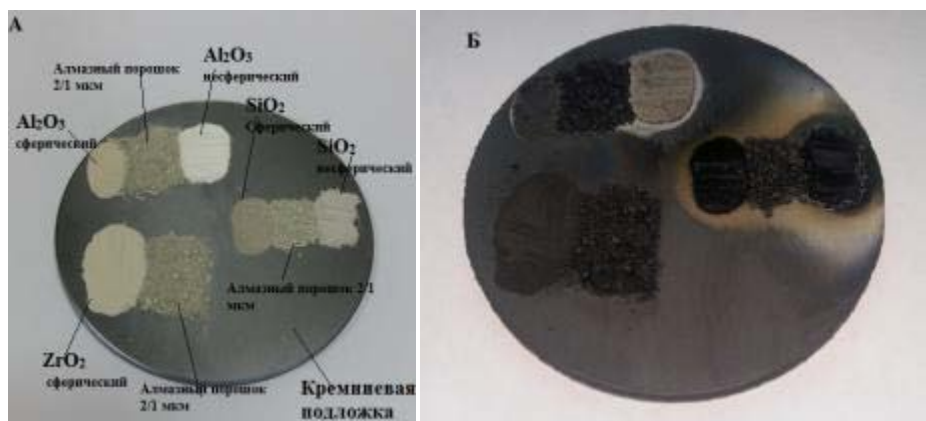


Рисунок 140 – Внешний вид экспериментальных образцов

Как можно видеть из рисунка, все они приобрели характерный черный цвет, что вызвано осаждение на них углерода из газовой фазы в той или иной форме. Результат микроскопии порошка оксида кремния несферической формы после процесса осаждения алмаза из газовой фазы представлен на рисунке 141.

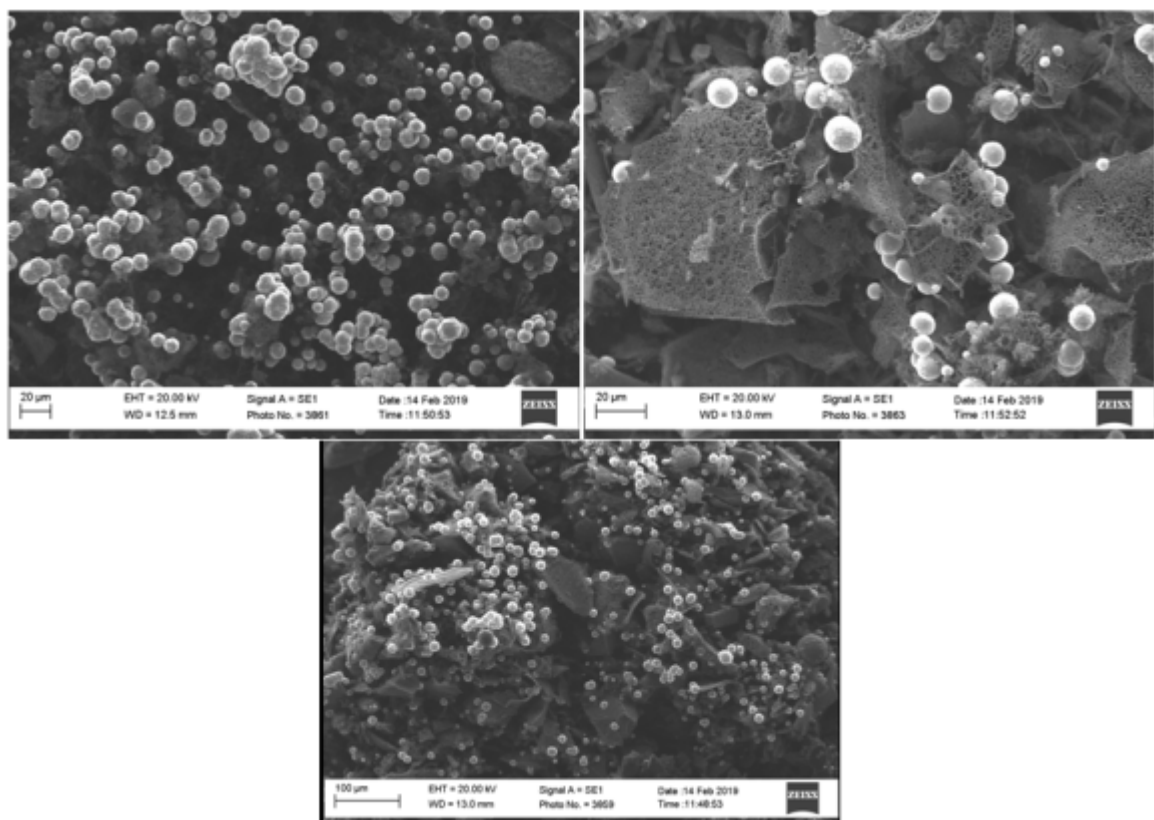


Рисунок 141 – Поверхность оксида кремния после процесса осаждения алмаза из газовой фазы

На поверхности несферического оксида кремния начали образовываться предположительно алмазные частицы. При это в отдельных местах видна «паутинка», оставшаяся от частицы оксида кремния, это вызвано тем, что оксид кремния в активной плазме атомарного водорода восстанавливается до кремния.

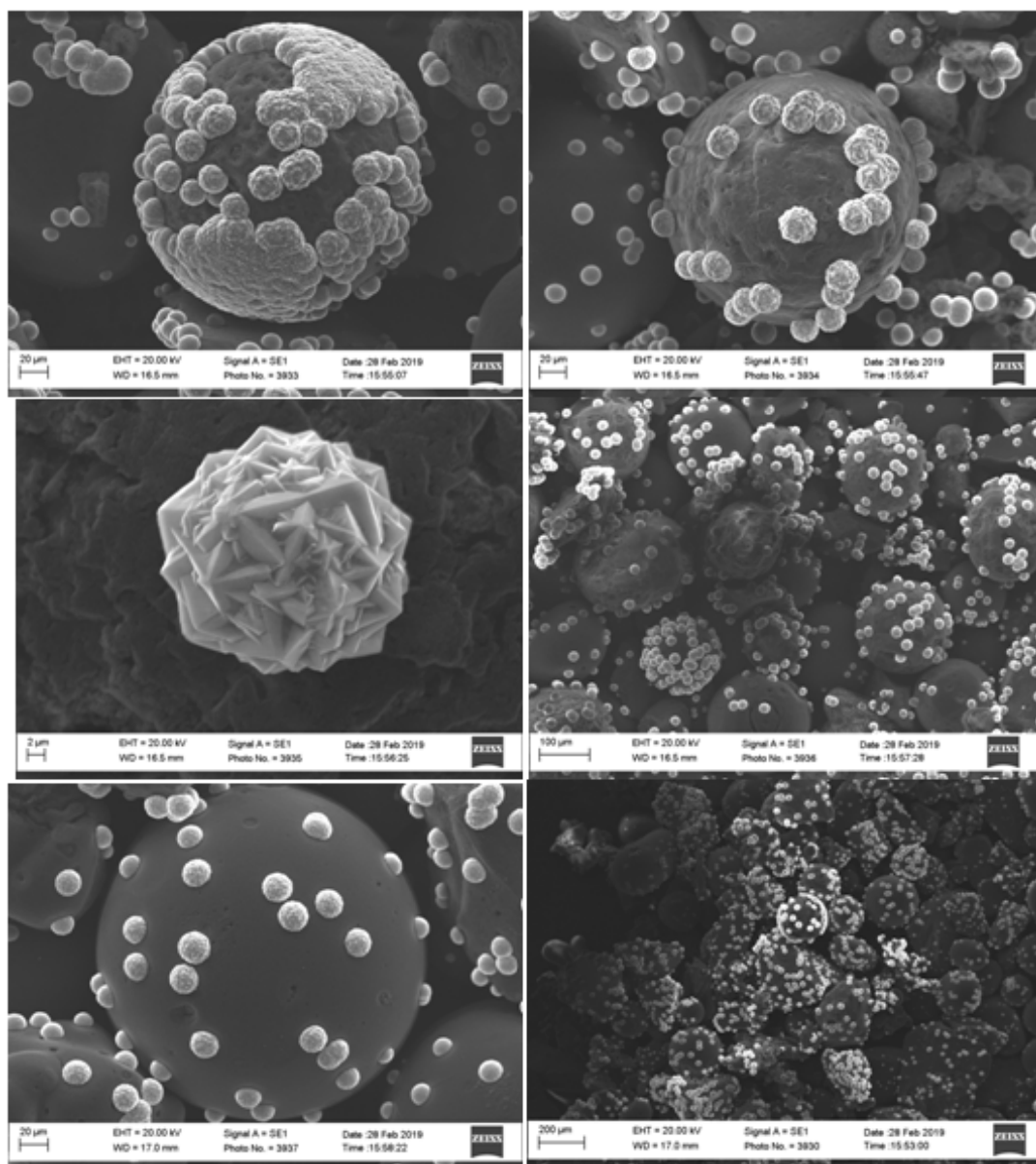
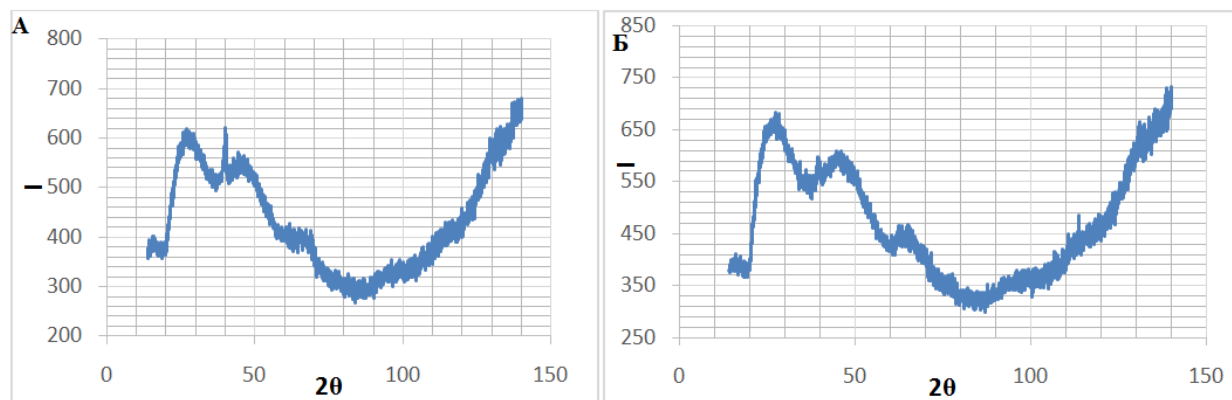


Рисунок 142 – Сферические частицы оксида кремния после химического осаждения из газовой фазы

На поверхности сфероидизированных частиц, как и в случае не сфероидизированных частиц идет рост углеродных зародышей на поверхности оксида. Частицы не равномерно нарастают на поверхности сфероидизированных частиц. При этом поверхность зародыша имеет кристаллическое строение, что позволяет выдвинут

предположение о том, что из газовой фазы на поверхности сферической частицы идет роста алмаза.

На рисунке 143 представлены дифрактограммы порошков после химического осаждение алмаза из газовой фазы.

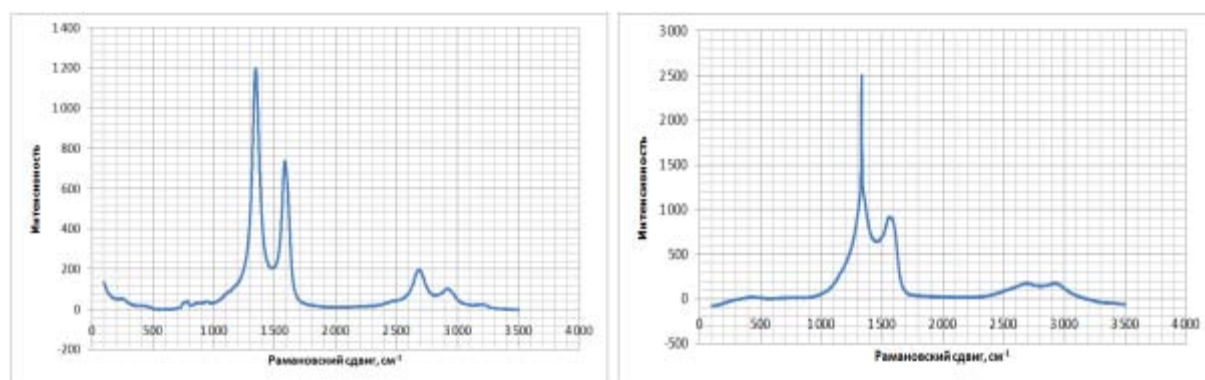


А – Порошок оксида кремния исходной формы, Б – Порошок оксида кремния сферической формы

Рисунок 143 – Дифрактограммы оксида кремния

Дифрактограммы практически идентичны, соответствуют аморфному оксиду кремния, за исключением пика при 40 °, данный пик связан с наличием углерода, предположительно графита.

На рисунке 154 представлены Рамановские спектры, снятые с поверхности сферических и несферических частиц осле процесса осаждения алмаза из газовой фазы.



А – Спектр, снятый с поверхности несферических частиц, Б – Спектр, снятый с поверхности сферических частиц

Рисунок 144 – Рамановский спектр с поверхности оксида кремния

На рисунке 145 представлен внешний вид оксида алюминия после процесса осаждения алмаза из газовой фазы.

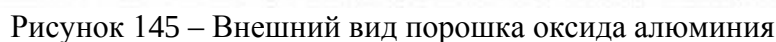
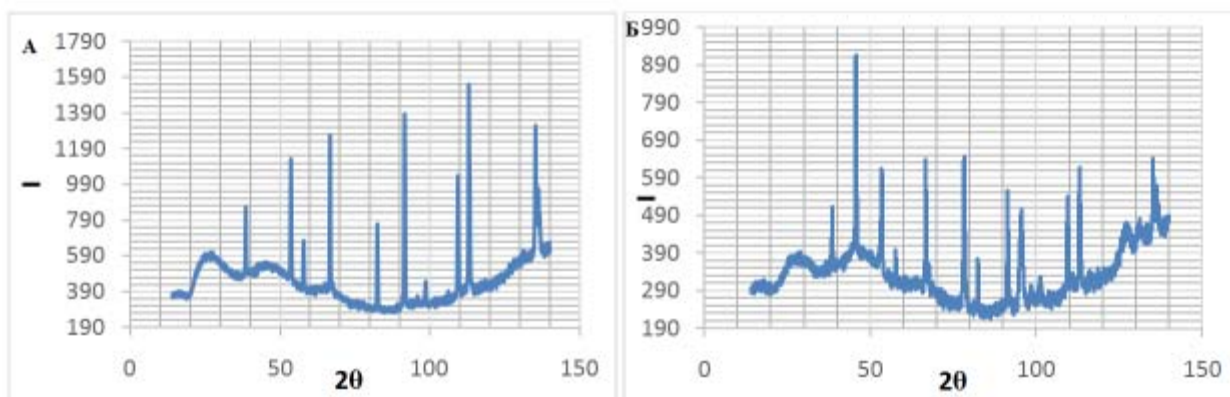


Figure 1 consists of four SEM images labeled (a) through (d).
 (a) SEM image showing a dense surface covered with many small, spherical particles. Technical data: 10.0kV x3000.0k, Magnification x100, Date 14 Feb 2010, Time 10:59:12, Scale bar 10 µm.
 (b) SEM image showing a large, textured particle with several smaller spherical particles on its surface. Technical data: 10.0kV x3000.0k, Magnification x100, Date 14 Feb 2010, Time 10:59:13, Scale bar 10 µm.
 (c) SEM image showing a large, textured particle with a central label '1000'. Technical data: 10.0kV x3000.0k, Magnification x100, Date 14 Feb 2010, Time 10:59:14, Scale bar 10 µm.
 (d) SEM image showing a dense surface covered with many small, spherical particles, similar to (a). Technical data: 10.0kV x3000.0k, Magnification x100, Date 14 Feb 2010, Time 10:59:15, Scale bar 10 µm.

127

На поверхности сферического оксида алюминия так же локально возникают зародыши ос с средним размером 10 мкм. Скорость их роста около 2,5 мкм/ч, что соответствует скорости роста алмаза в данном типе установок.

На рисунке 147 представлен результат фазового анализа порошков оксида алюминия после процесса осаждения алмаза из газовой фазы.

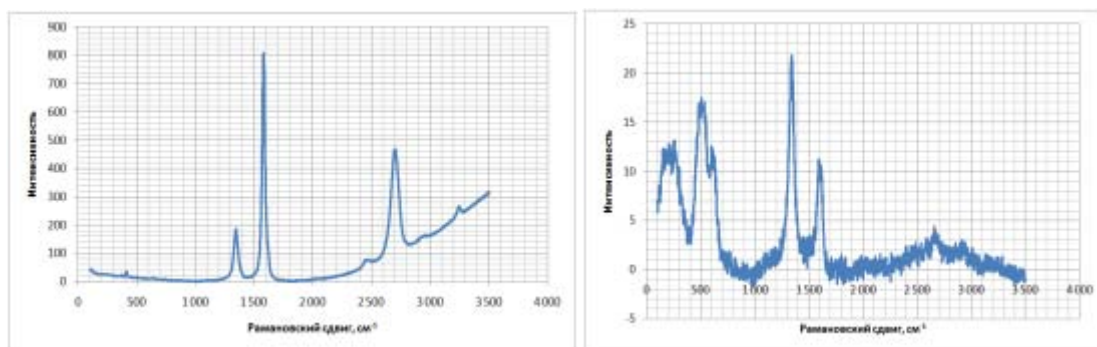


А – Порошок оксида алюминия исходной формы, Б – Порошок оксида алюминия сферической формы

Рисунок 147 – Дифрактограммы оксида алюминия

В обоих случаях дифрактограммы имеют аморфные пики, предположительно данные пики говорят о наличии нанокристаллического графита. На сферических частицах так же виден четкий пик соответствующий графиту.

На рисунке 148 представлен Рамановский спектр, снятый с поверхности оксида алюминия после процесса осаждения алмаза из газовой фазы.



А – Спектр, снятый с поверхности несферических частиц, Б – Спектр, снятый с поверхности сферических частиц

Рисунок 148 – Рамановский спектр порошка оксида алюминия

Согласно спектрам, на несферическом порошке оксида алюминия в основной массе на поверхности идет рост графита. На сферических частицах наблюдается рост нанокристаллического графита, пики в самом начале спектра соответствуют порошку оксида алюминия.

На рисунке 149 представлен внешний вид порошка оксида циркония стабилизированного оксидом иттрия.

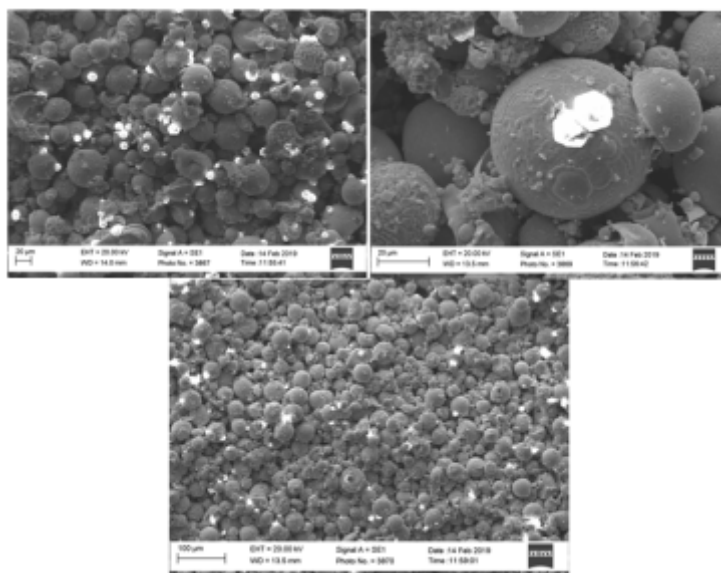
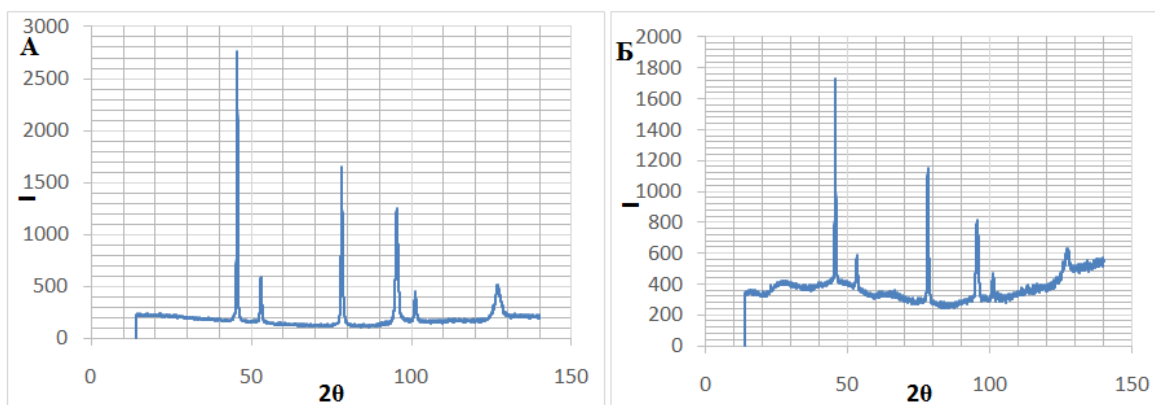


Рисунок 149 – Внешний вид порошка оксида циркония после процесса осаждения алмаза из газовой фазы

На поверхности оксида циркония образуются зародыши, предположительно алмаза, однако плотность их значительно ниже, чем в предыдущем, рисунок 15.



А – Порошок оксида алюминия исходной формы, Б – Порошок оксида алюминия сферической формы

Рисунок 150 – Дифрактограммы оксида алюминия

На рисунке 151 представлены области расположенные рядом с оксидными порошками.

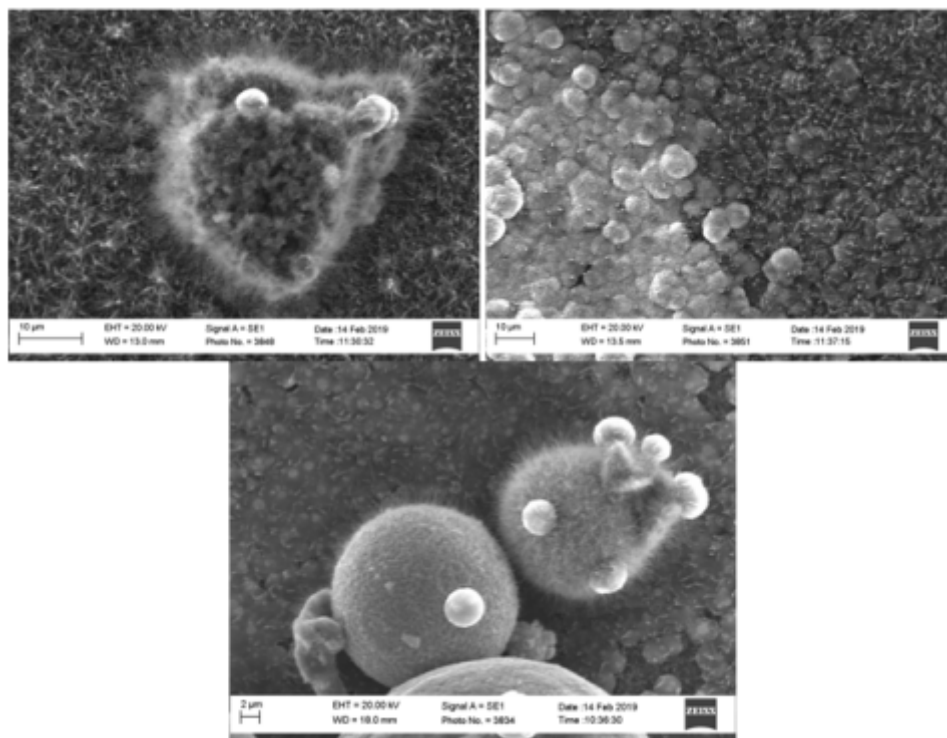


Рисунок 151 – Внешний вид областей около оксидных порошков

В областях у оксидных порошков, росли углеродные нити. Это вызвано тем, что в газовую фазу, в результате восстановления оксидных порошков попадает кислород, что ведет к смещению равновесия из роста алмаза в сторону роста иных углеродных модификаций.

На рисунке 152 представлен внешний вид алмазного порошка после процесса осаждения алмаза из газовой фазы.

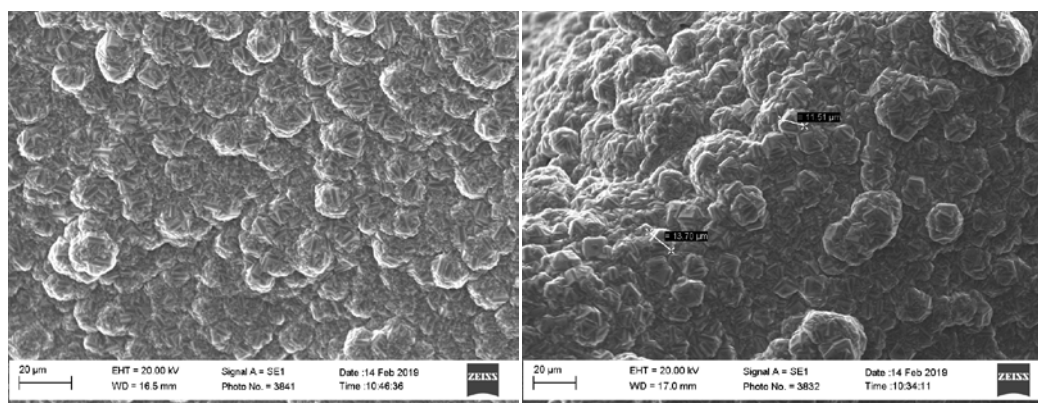


Рисунок 152 – Внешний вид алмазного порошка после осаждения алмаза из газовой фазы

Поверхность представлена полусферическими частицами, каждая из которых имеет огранку, представленную смешанными гранями [100] и [111]. Результат фазового анализа представлен на рисунке 153.

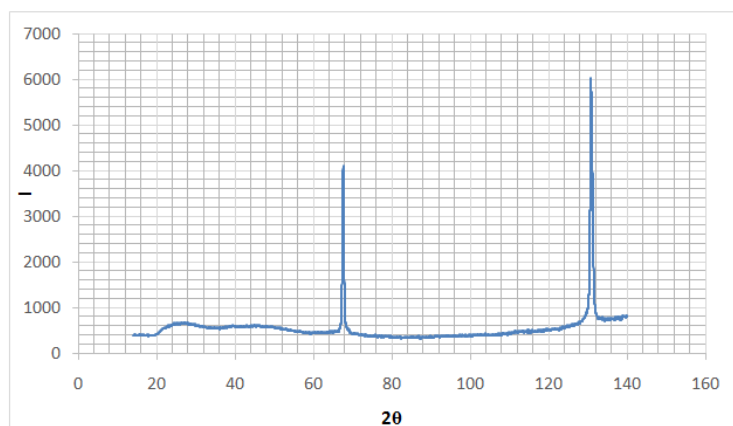
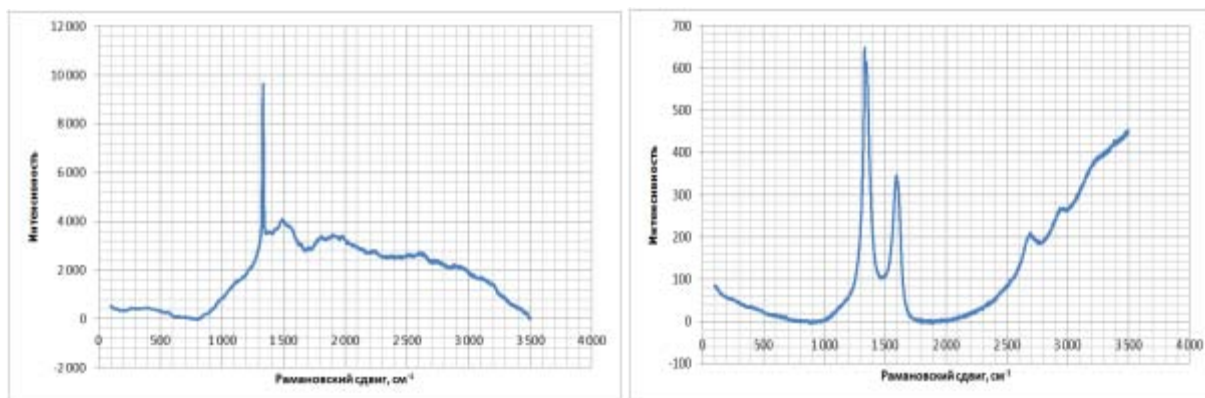


Рисунок 153 – Дифрактограмма алмазного порошка после процесса осаждения алмаза из газовой фазы

Исходя из дифрактограммы представленной на рисунке, кислород, образующийся в газовой фазы за счет восстановления оксидов не влияет на рост алмаза из газовой фазы и не приводит к росту иных углеродных модификаций, в данном случае согласно дифрактограмме идет рост алмаза из газовой фазы.

На рисунке 154 представлены Рамановские спектры алмазного порошка участвующего в процессе роста алмаза из газовой фазы. Спектры сняты с обратной и ростовой стороны.



А – Спектр с поверхности алмазного порошка, Б – Спектр с обратной стороны алмазного порошка

Рисунок 154– Рамановские спектры алмазного порошка

Согласно спектрам на поверхности алмазного порошка из газовой фазы осаждается алмаз, что подтверждает то, что режим был выбран верно. На обратной стороне алмазного порошка идет рост нанокристаллического графита, что соответствует ранее выдвинутой идее об экранировании алмазным порошком плазменного разряда.

6.4 Термохимическая шлифовка алмаза

Алмаз является одним из самых твердых соединений на Земле, ввиду этого его обработка затруднена. Существуют различные методы обработки, такие как механическая обработка, термохимическая обработка. Наиболее предпочтительной обработкой является термохимическая, так как скорости здесь значительно выше, чем при механической обработке, а качество получаемой поверхности, за частую не требует дополнительной полировки.

Эксперименты по термошлифовке проводили на установке для химического осаждения алмаза из газовой фазы из СВЧ плазменного разряда. Плазменный разряд должен разогревать образцы, для начала процесса растворения углерода в железе, при этом плазменный разряд, состоящий полностью из атомарного водорода должен защищать алмазную пленку от излишней графитизации. Также в установке имеется возможность быстро охлаждать и нагревать образец, что также снижает графитизацию. Схема проведения экспериментов представлена на рисунке 155.

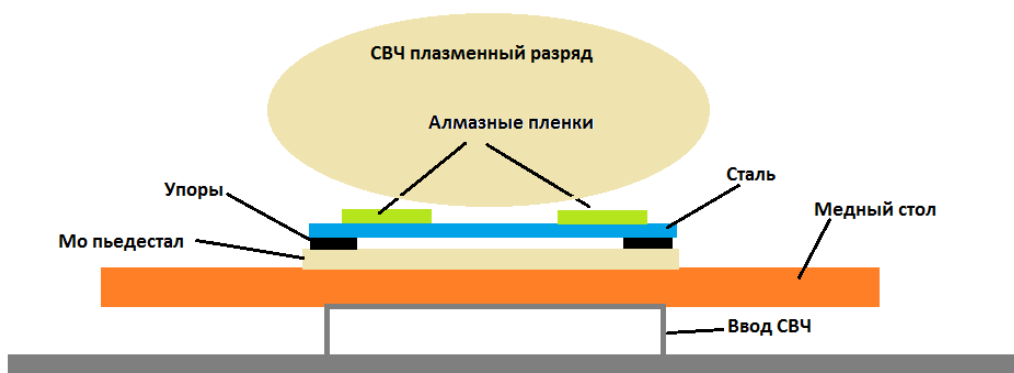


Рисунок 155 – Схема проведения эксперимента по термошлифовке

Образцы размером 10x10 мм в количестве 4 штук размещались на стальной пластине размером 70x70x4 мм. Под стальную пластину подкладывались подпорки, необходимы они для того чтобы уменьшить теплоотвод от пластины и была возможность

ее разогреть до температур когда идет активный процесс гарфитизации алмаза и его последующее растворение. Эксперименты проводили при разных температурах образца. Температуру образца регулировали давлением в камере и мощностью СВЧ. Были проведены 3 эксперимента при 1000 °С, 1050°С, 1100°С. На рисунке 156 представлен внешний вид образцов после процесса термохимической шлифовки.

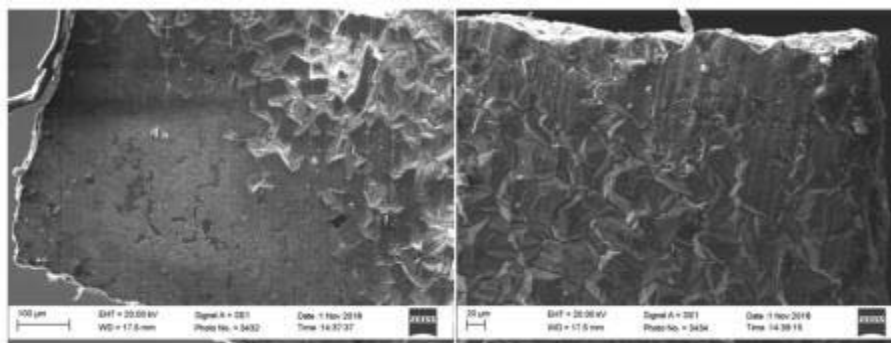


Рисунок 156 – Внешний вид образца после эксперимента по термошлифовке

Из рисунка 166 видно, что только уголки образца алмазной пленки участвовали в процессе. Виден переход между главкой зоной без видимых границ и кристаллов, к области с большим количеством границ и шероховатостью. Очевидно, температура 1000 °С очень низка для активного процесса шлифовки, скорость шлифовки при данной температуре около 20 -30 мкм /ч.

На рисунке 167 представлен внешний вид алмазных пленок до эксперимента по термошлифовке при 1050 °С.

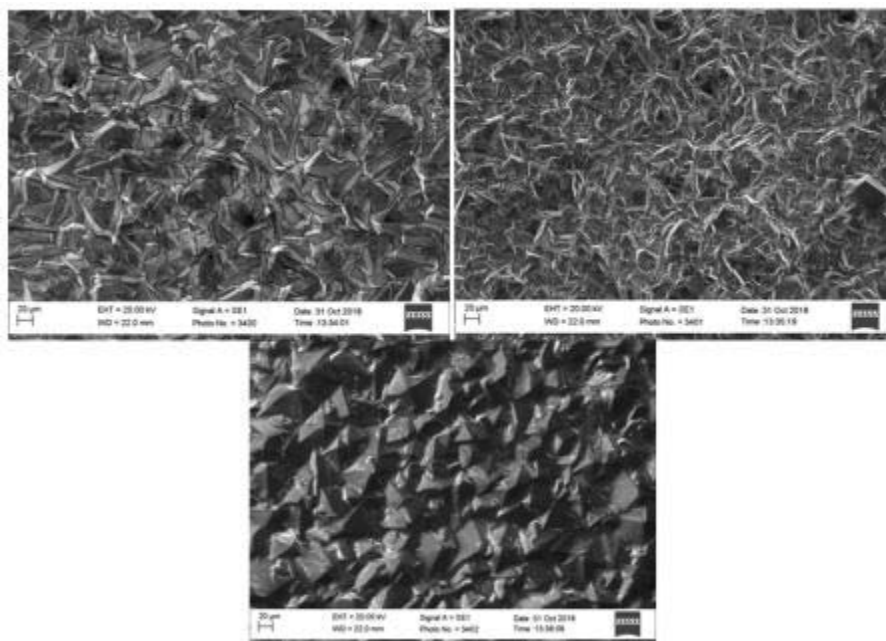


Рисунок 157 – Внешний вид сходных алмазных пленок

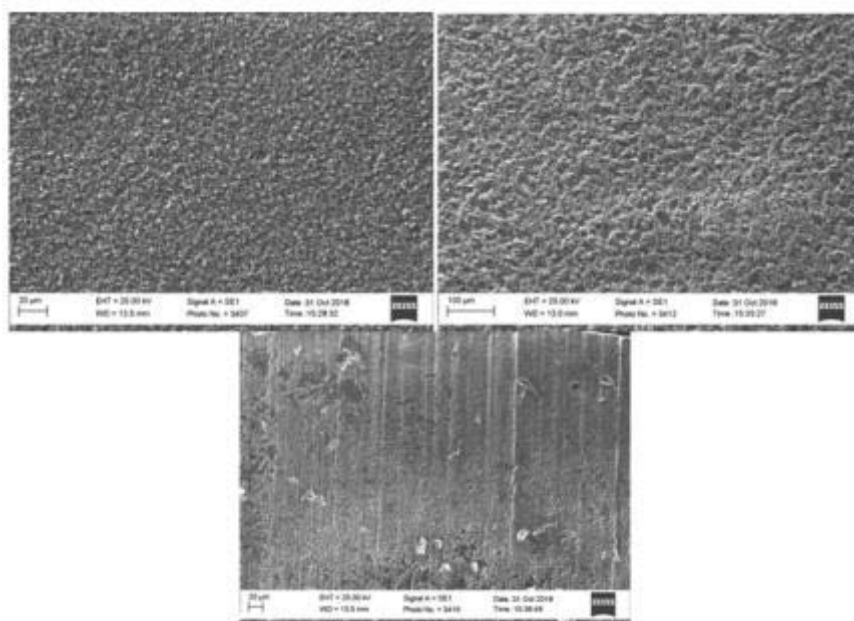


Рисунок 158 – Внешний вид образцов после термошлифовки при 1050 °С

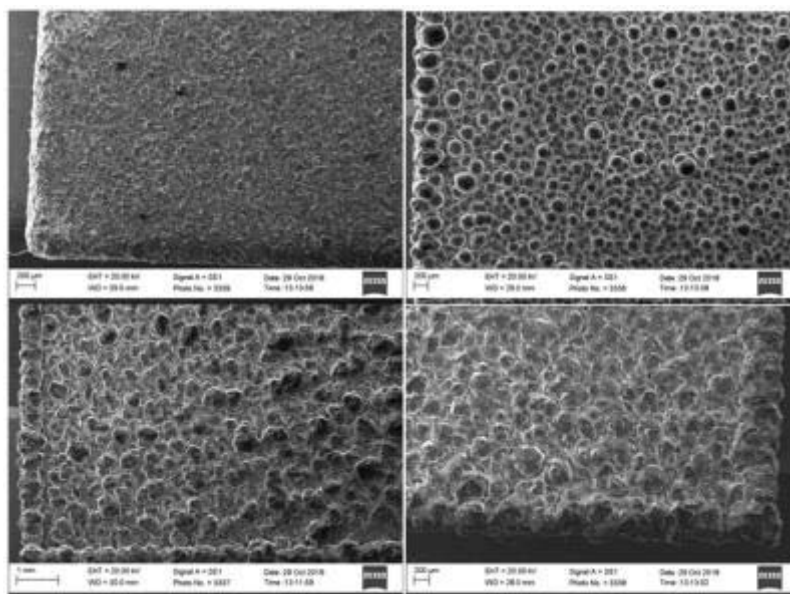


Рисунок 159 – Внешний вид исходных алмазных пленок

На рисунке 160 представлен внешний вид алмазных пленок после процесса термошлифовки.

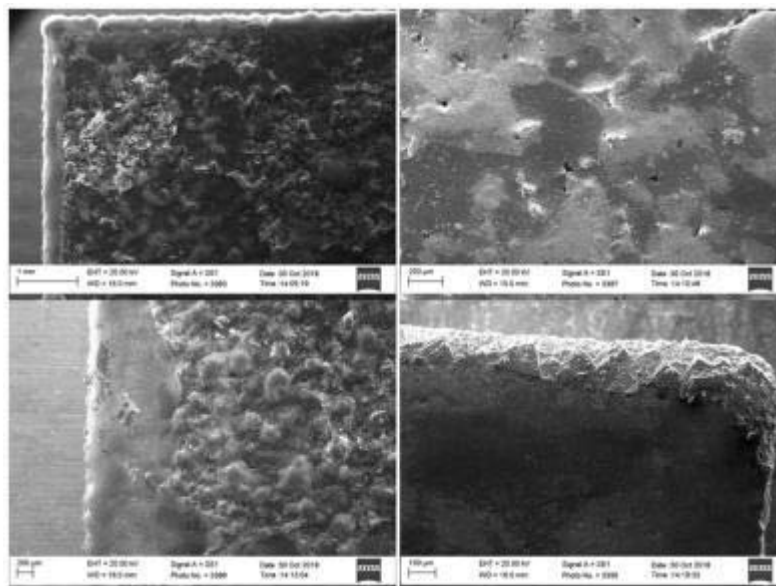


Рисунок 160 – Внешний вид образцов после термошлифовки при 1100 °С

После термошлифовки практически отсутствуют глобулы и огранка, вся поверхность стала сглаженной, до определенного уровня шероховатости. Стоит отметить что во время эксперимента образцы поплыли по поверхности стальной пластины, что свидетельствует о образовании эвтектики.

В процессе термошлифовки, возможно проникновение железа в алмаз, а также графитизация алмаза. С этой целью был изучен поперечный излом одного из экспериментальных образцов, результата исследования представлен на рисунке 161.

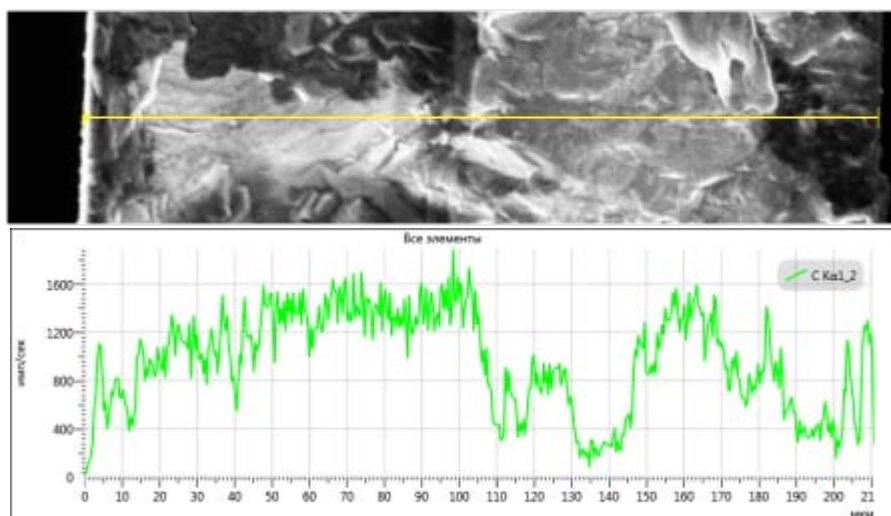
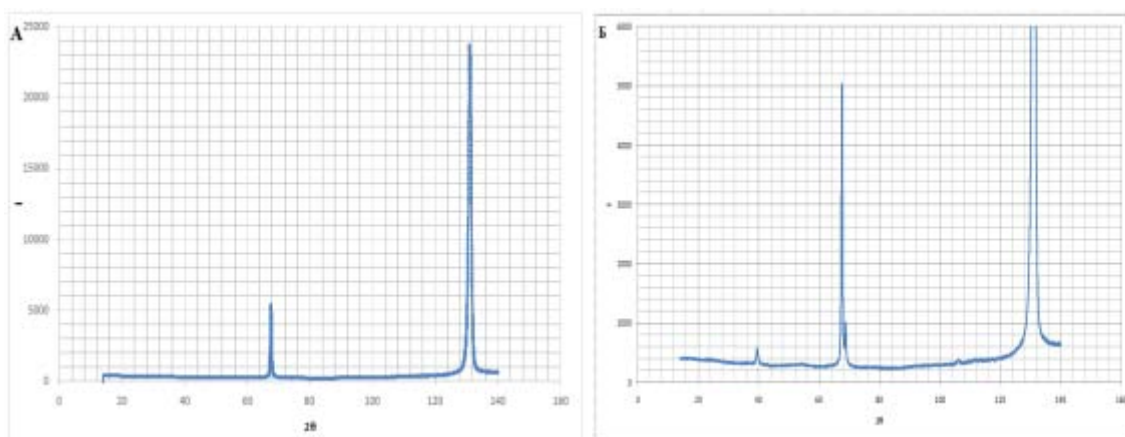


Рисунок 161 – Элементный анализ поперечного излома алмазной пленки

Элементный анализ не показал наличия, каких либо других элементов кроме углерода, что говорит о том, что проникновения железа в глубь образца не происходило. После термошлифовки проводилась отмывка образцов, в смечи оксида хрома (VI), ортофосфорной кислоты и серной. Раствор доводился до кипения, затем образцы окунались в кипящий раствор, после чего промывались дионизованной водой. На рисунке 162 представлен результат фазового анализа образцов после и до отмывки поверхности.



А – Образец после отмывки в химии, Б – Образец без отмывки

Рисунок 162 – Дифрактограммы

Согласно рисунку 162Б, после термошлифовки на поверхности образца есть углерод, в форме алмаза и графита а так же железо. После отмывки образцов, происходит удаление не только железа, но и графита, о чем свидетельствуют два пика на рисунке 162А, которые соответствуют алмазу. В работе проводили исследование шероховатости образцов, до и после термошлифовки. Исходные значения шероховатости составляли от 40-60 мкм.

Таблица 7 – Результат измерения шероховатости

Образец	Шероховатость, мкм
Сталь	1,10 ; 1,07
Алмазные пленки термошлифовка при температуре 1060 °С	
Образец №2	0,887
Образец №3	0,831
Образец №4	0,785
Алмазные пленки термошлифовка при температуре 1100 °С	
Образец №1	0,548
Образец №2	1,26
Образец №4	0,522

Как можно видеть из таблицы, результаты шероховатости для измеренных образцов практически совпадают и равняются в среднем 0,7 мкм, что значительно меньше даже исходной шероховатости стальной платины.

Также в работе проводили измерение теплопроводности образцов после термошлифовки. С целью калибровки прибора проводили измерения на тестовых образцах с известной теплопроводностью. Медь толщиной 1 мм – 315 Вт/м·К (табличное значение 394 Вт/м·К). Медь толщиной 0,5 мм – 400 Вт/м·К (табличное значение 394 Вт/м·К). ПАП толщиной 0,4 мм ростовая сторона – 713 Вт/м·К, ПАП толщиной 0,4 мм обратная сторона – 615 Вт/м·К.

Таблица 8 – Результат измерения теплопроводности алмазных пленок после термошлифовки

Температура эксперимента 1100 °С	Температура эксперимента 1050 °С
<u>Образец №1:</u> Ростовая сторона ПАП – 737 Вт/м·К; Обратная сторона ПАП – 656 Вт/м·К;	<u>Образец №1:</u> Ростовая сторона ПАП – 362 Вт/м·К; Обратная сторона ПАП – 616 Вт/м·К;
<u>Образец №2:</u> Ростовая сторона ПАП – 975 Вт/м·К; Обратная сторона ПАП – 985 Вт/м·К;	<u>Образец №2:</u> Ростовая сторона ПАП – 817 Вт/м·К; Обратная сторона ПАП – 915 Вт/м·К;
<u>Образец №3:</u> Ростовая сторона ПАП – 235 Вт/м·К; Обратная сторона ПАП – 280 Вт/м·К;	<u>Образец №3:</u> Ростовая сторона ПАП – 53Вт/м·К; Обратная сторона ПАП – 174 Вт/м·К;
<u>Образец №4</u> Ростовая сторона ПАП – 448 Вт/м·К; Обратная сторона ПАП – 736 Вт/м·К;	<u>Образец №4</u> Ростовая сторона ПАП – 577 Вт/м·К; Обратная сторона ПАП – 895 Вт/м·К;

Исходя из данных таблица теплопроводность термошлифованной стороны значительно снизилась, это вызвано загрязнением поверхности железом, а также ее графитизации согласно данным рентгеноструктурного анализа.

После отмывки образцов так же проводились измерения теплопроводности результаты представлены в таблице

Таблица 9 – Результат измерения теплопроводности алмазных пленок после термошлифовки и отмывки

Температура эксперимента 1100 °С	Температура эксперимента 1060 °С
<u>Образец №1:</u> Ростовая сторона ПАП – 800 Вт/м·К; Обратная сторона ПАП – 690 Вт/м·К;	<u>Образец №1:</u> Ростовая сторона ПАП – 650 Вт/м·К; Обратная сторона ПАП – 620 Вт/м·К;
<u>Образец №2:</u> Ростовая сторона ПАП – 980Вт/м·К; Обратная сторона ПАП – 918 Вт/м·К;	<u>Образец №2:</u> Ростовая сторона ПАП – 950 Вт/м·К; Обратная сторона ПАП – 900 Вт/м·К;
<u>Образец №3:</u> Ростовая сторона ПАП – 350 Вт/м·К; Обратная сторона ПАП – 270 Вт/м·К;	<u>Образец №3:</u> Ростовая сторона ПАП – 250 Вт/м·К; Обратная сторона ПАП – 165 Вт/м·К;
<u>Образец №4</u> Ростовая сторона ПАП – 750 Вт/м·К; Обратная сторона ПАП – 700 Вт/м·К;	<u>Образец №4</u> Ростовая сторона ПАП – 900 Вт/м·К; Обратная сторона ПАП – 850 Вт/м·К;

Как видно из данных таблицы, отмывка действительно позволяет увеличить теплопроводность, при этом, не влияя на теплопроводность обратной стороны.

В работе проводили измерение толщины образцов после термошлифовки с целью определения средней скорости термохимической шлифовки. На рисунке 163 представлена зависимость скорости термошлифовки от температуры образца.

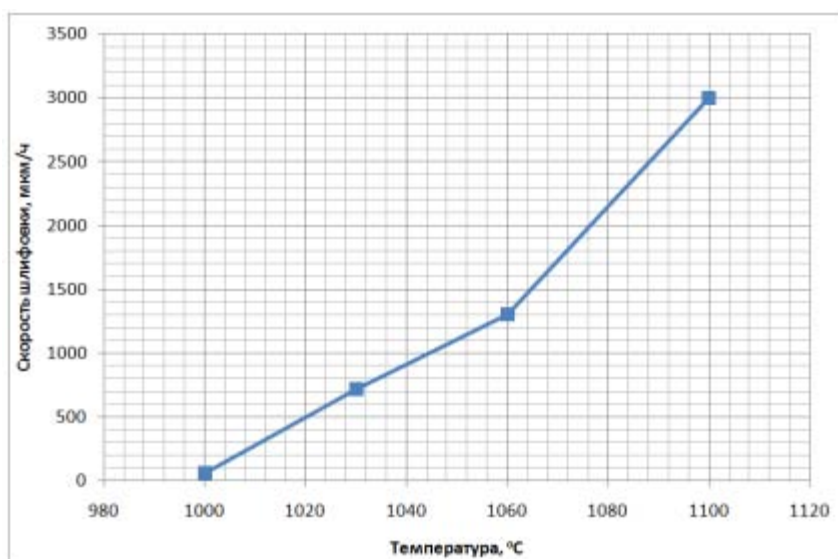


Рисунок 163 – График зависимости скорости термошлифовки алмаз от температуры

В результате установлено, что скорость шлифовки в диапазоне от 1000 – 1100 °С, изменяется в диапазоне 20 мкм /ч до 3 мм/ч. Такой большой разброс температур говорит о том, что при переходе к температуре 1100 °С, образуется жидкая фаза, в которой процесс графитизации и растворения углерода идет очень активно.

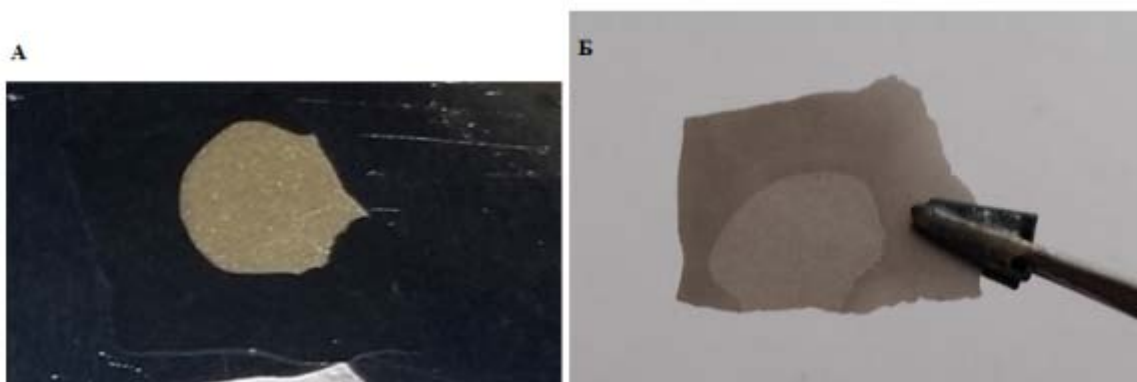
Отдельно для оценки визуального эффекта по влиянию термошлифовки на качество алмазной пленки, был выбран кусочек белого алмаза. Внешний вид образца до и после эксперимента представлен на рисунке 164.



Рисунок 164 – Внешний вид исходной белой алмазной пленки

Из рисунка 164 видно, что есть область алмазной пленки непосредственно подвергавшейся термошлифовки. Она стала серной и область не тронутая.

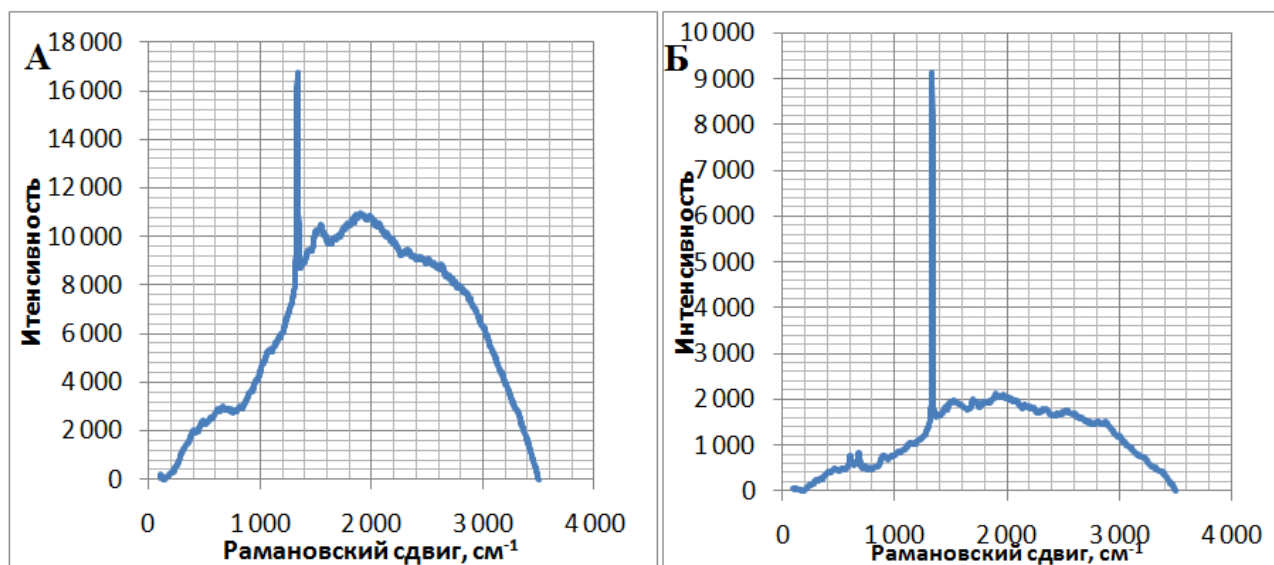
После отмывки в химических травителях, алмаз вернул первоначальную прозрачность и цвет. Внешний вид образца после отмывки представлен на рисунке 175.



А – алмазная пленка до отмывки, Б – Алмазная пленка после отмывки

Рисунок 165 – Внешний вид алмазной пленки

Также была проведена Рамановская спектроскопия участка после отмывки и участка, не участвовавшего в процессе шлифовки, спектры представлены на рисунке 166.



А – Область без термошлифовки, Б – Область подвергнутая термошлифовки

Рисунок 166 – Рамановские спектры

Из спектров можно видеть, что область подвергнутая термошлифовки дает меньшую люминесценцию. Возможно, это связано с тем что поверхность после термошлифовки однородная, в то время как нетронутый участок представлен отдельными кристаллами, которые дают дополнительную люминесценции. Таким образом, термошлифовка не только не ухудшает качества алмазной пленки, но позволяет получить равномерную поверхность с однородной шероховатостью и толщиной.

7 Исследование экспериментальных алмазных образцов полученных по аддитивному методу

7.1 Получение экспериментальных алмазных образцов послойным формированием

Первый этап получения экспериментальных образцов заключался в послойном формировании заготовки на поверхности монокристаллического кремния с ориентировкой [100]. Внешний вид образца и схема разделения образца на секции представлена на рисунке 167.



Рисунок 167 – Внешний вид подложки

В качестве алмазного порошка был использован синтетический порошок марки АСМ, фракциями 3/5 мкм, 14/20 мкм, 20/28 мкм и 28/40 мкм.

Алмазный порошок наносился разработанным дозатором шнекового типа, дозатор крепился на 3D принтер и, задавая количество шагов на двигателе регулировалась скорость подачи порошка. На рисунке 168 представлен дозатор и 3D принтер.



Рисунок 168 – Дозатор алмазного порошка

Алмазный порошок наносился по секторам, после чего образец с порошком помещался в установку для осаждения алмаза из газовой фазы, рисунок 169.



А – Внешний вид образца после нанесения алмазного порошка, Б – Внешний вид образца после проведения процесса осаждения алмаза из газовой фазы

Рисунок 169 – Внешний вид образца

В процессе чередования процессов нанесения слое алмазного порошка и проведения процессов химического осаждения алмаза из газовой фазы был получен экспериментальный образец осаждения пленки был получен образец, внешний вид его представлен на рисунке 170.



Рисунок 170 – Внешний вид образца

В процессах нанесения порошка и осаждения алмаза из газовой фазы проводилось взвешивание образца, данный по массе образец представлены в таблице, было проведено 14 экспериментов по 2 часа каждый при расходах газа 400 водород 20 метан, и мощности СВЧ 5,1 кВт.

Из заготовки были вырезаны экспериментальные образцы размером 5x5 мм и диаметром 12,65 мм. Лазерная резка осуществлялась ЛПМ лазером Коровелла-2, результаты лазерной резки представлены на рисунке 171.



А – образцы размером 5x5 мм, Б – Образцы размером – 12,65 мм

Рисунок 171 – Внешний вид образцов после лазерной резки

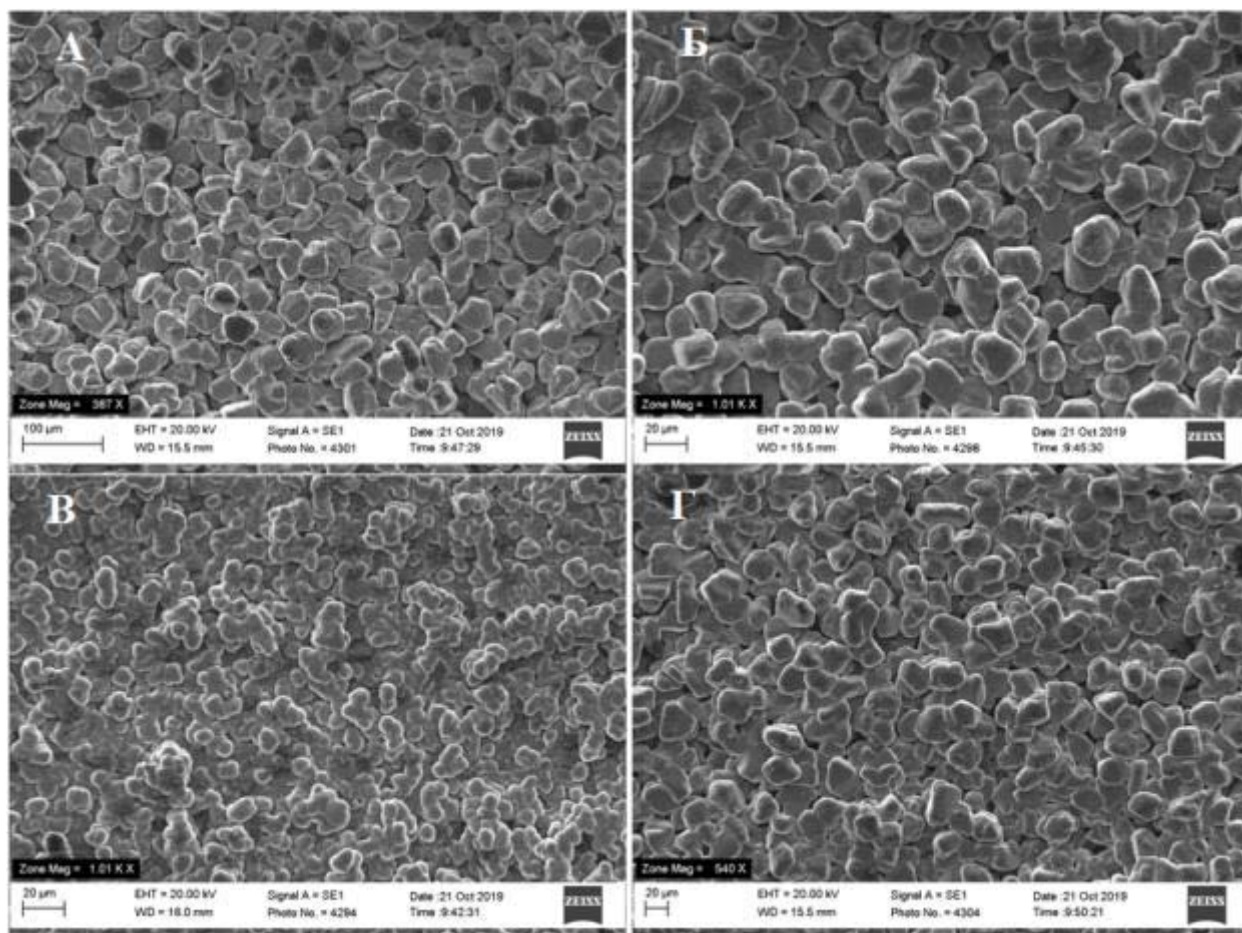
С использованием микрометра и аналитических весов проводили фиксацию размеров и массы вырезанных образцов, результаты внесены в таблицу 9.

Таблица 10 – Измерение толщины и массы образцов

Квадратные образцы				
Размер фракций алмазных порошков	5/3 мкм	14/10 мкм	20/28 мкм	28/40 мкм
Измерение толщин образцов, мкм	580±10	650±10	780±10	810±10
Измерение массы, г	0,0257±0,00005	0,0319±0,00005	0,0426±0,00005	0,0400±0,00005
Круглые образцы				
Измерение толщин образцов, мкм	660±10	640±10	680±10	900±10
Измерение массы, г	0,1637±0,00005	0,1607±0,00005	0,1921±0,00005	0,2341±0,00005

7.2 Исследование структуры экспериментальных алмазных образцов

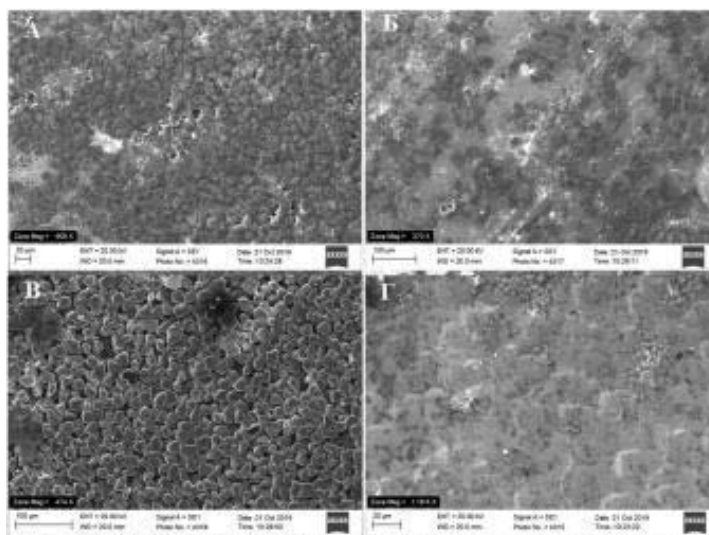
Проводилось исследование структуры образцов поверхности, обратной стороны и боковой поверхности. Результаты изучения поверхности представлены на рисунке 172 для квадратных образцов.



А – Исходный размер алмазного порошка 5/3 мкм, Б – Исходный размер алмазного порошка 14/10 мкм, В – Исходный размер алмазного порошка 20/28 мкм, Г – Исходный размер алмазного порошка 28/40 мкм

Рисунок 172 – Структура поверхности квадратных образцов

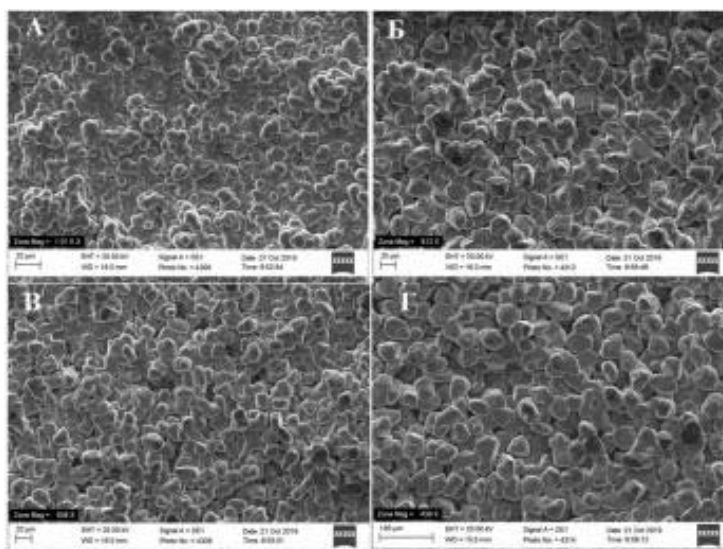
Структура поверхности образцов относительно плотная, на поверхности отсутствуют крупные поры. На рисунке 173 представлена структура обратной стороны образцов квадратных.



А – Исходный размер алмазного порошка 5/3 мкм, Б – Исходный размер алмазного порошка 14/10 мкм, В – Исходный размер алмазного порошка 20/28 мкм, Г – Исходный размер алмазного порошка 28/40 мкм

Рисунок 173 – Структура поверхности обратной стороны квадратных образцов

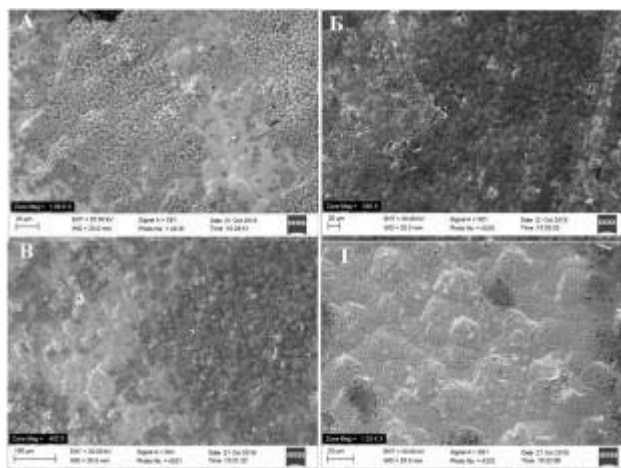
Поверхность обратной стороны образцов покрыта тонкой пленкой, которая при небольшом механическом воздействии отслаивается, данная пленка могла возникнуть в процессе взаимодействия кремния и алмазного порошка, в результате образовалась пленка карбида кремния, стоит отметить, что она может оказать негативное влияние на измерение теплопроводности.



А – Исходный размер алмазного порошка 5/3 мкм, Б – Исходный размер алмазного порошка 14/10 мкм, В – Исходный размер алмазного порошка 20/28 мкм, Г – Исходный размер алмазного порошка 28/40 мкм

Рисунок 174 – Структура поверхности обратной стороны круглых образцов

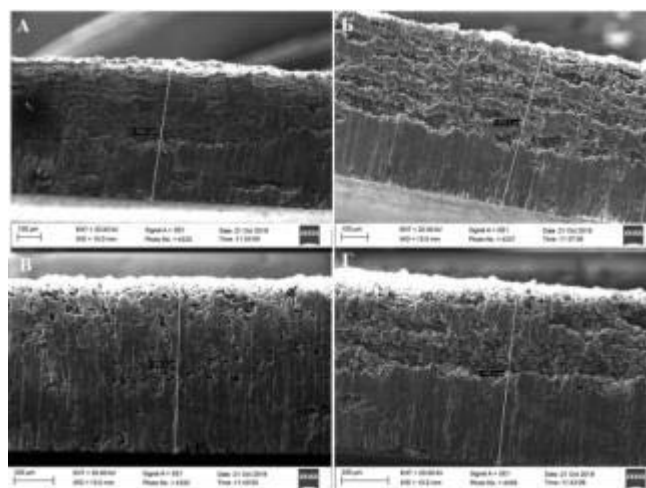
Как и для квадратный образцов, поверхность практически беспористая, в принципе образцы вырезались не далеко друг от друга, поэтому внешние виды их схожу.



А – Исходный размер алмазного порошка 5/3 мкм, Б – Исходный размер алмазного порошка 14/10 мкм, В – Исходный размер алмазного порошка 20/28 мкм, Г – Исходный размер алмазного порошка 28/40 мкм

Рисунок 175 – Обратная сторона образцов

Из рисунка 175 видно, что поверхность образца покрыта пленкой, в отдельных местах проявляются области, где пленка отвалилась. Причиной возникновения этой пленки является контакт алмазного порошка с кремнием и как результат образование пленки карбид кремния, которая не растворилась при химическом травлении кремния. На рисунке 176 представлена боковая поверхность квадратных образцов после лазерной резки.



А – Исходный размер алмазного порошка 5/3 мкм, Б – Исходный размер алмазного порошка 14/10 мкм, В – Исходный размер алмазного порошка 20/28 мкм, Г – Исходный размер алмазного порошка 28/40 мкм

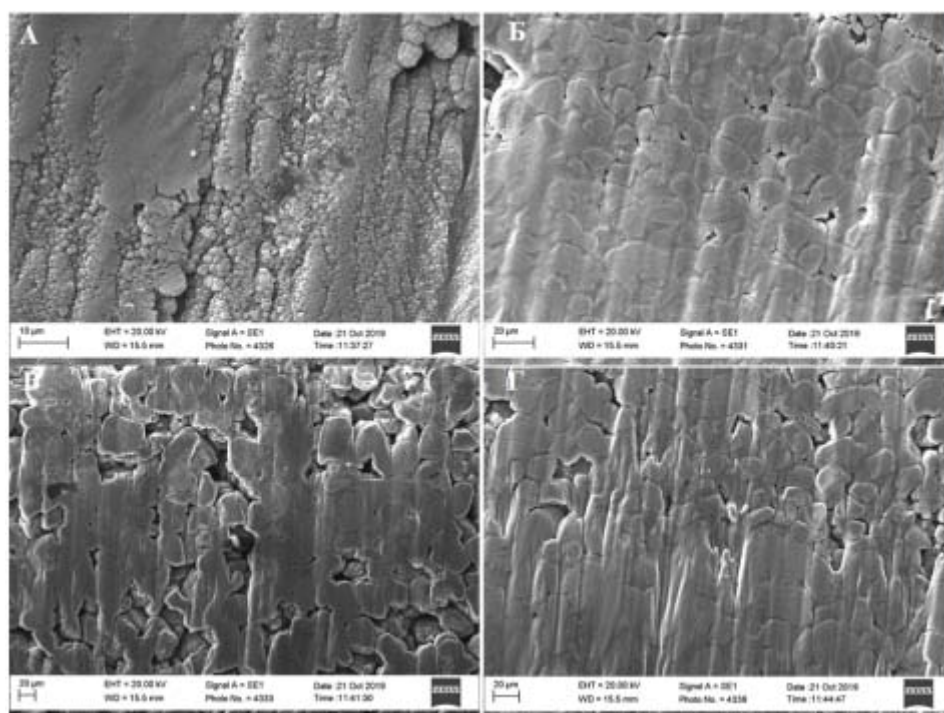
Рисунок 176 – Структура поверхности боковой стороны квадратных образцов

Проводилась оценка пористости образцов поверхности и поперечных изломов(срезов) рисунки 176. Определение пористости производилось методом секущих, по всей поверхности фотографии были проведены секущие, пересечение секущей с порой фиксировалось и суммировалось по всей фотографии, соответственно пористость равнялась отношению общей длины секущей к длине секущей пересекающей пору. Погрешность измерения пористости определялась исходя из того, что инструментальная погрешность измерения равнялась 0,5 мм. Обобщенный результат анализа поперечных срезов и поверхности представлен в таблице 11.

Таблицы 11 – Результаты расчета пористости по фотографиям образцов

Размер фракций, мкм	Сторона	Пористость, %	Сторона	Пористость, %
3-5	Верх	$2,7 \pm 0,5$	Боковая	$28,8 \pm 1,1$
14-20		$5,0 \pm 0,6$		$23,7 \pm 0,6$
20-28		$6,2 \pm 0,6$		$14,5 \pm 0,8$
28-40		$5,5 \pm 0,5$		$28,5 \pm 1,1$

На рисунке 177 представлен внешний вид боковых поверхностей образцов при большем увеличении.



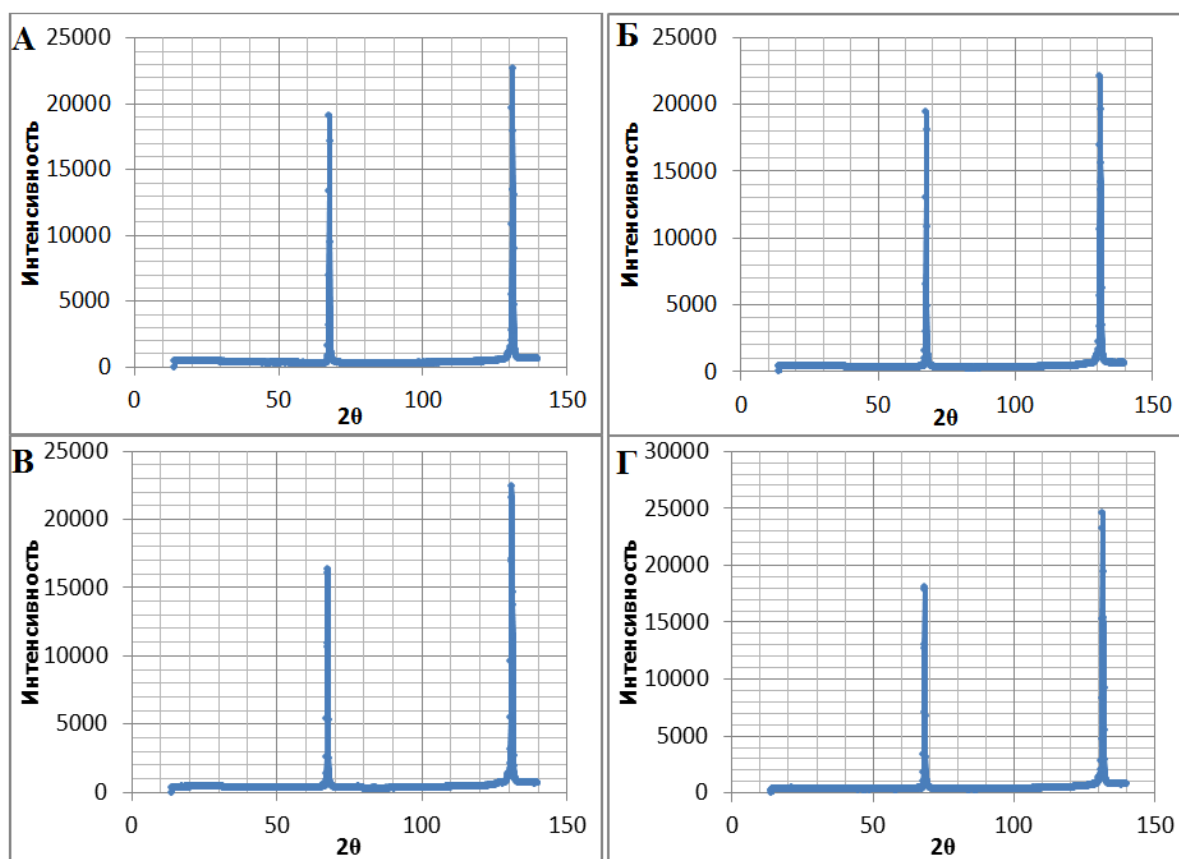
А – Исходный размер алмазного порошка 5/3 мкм, Б – Исходный размер алмазного порошка 14/10 мкм, В – Исходный размер алмазного порошка 20/28 мкм, Г – Исходный размер алмазного порошка 28/40 мкм

Рисунок 177 – Структура поверхности боковой стороны квадратных образцов

При более детальном рассмотрении боковой поверхности после лазерной резки, можно видеть, что боковая поверхность волнистая, что обусловлено перетяжкой или, проще говоря, шагом с которым двигается лазерный луч. Отдельно на рисунке 187Б,В,Г видна прослойка на границе алмазных частицы, возможно это слой алмаза который вырос в результате процесса осаждения алмаза из газовой фазы, в целом встречаются области где алмазные частицы покрыты сеткой, происхождение которой можно будет установить после проведение спектроскопии комбинационного рассеяния.

7.3 Фазовый анализ алмазных образцов

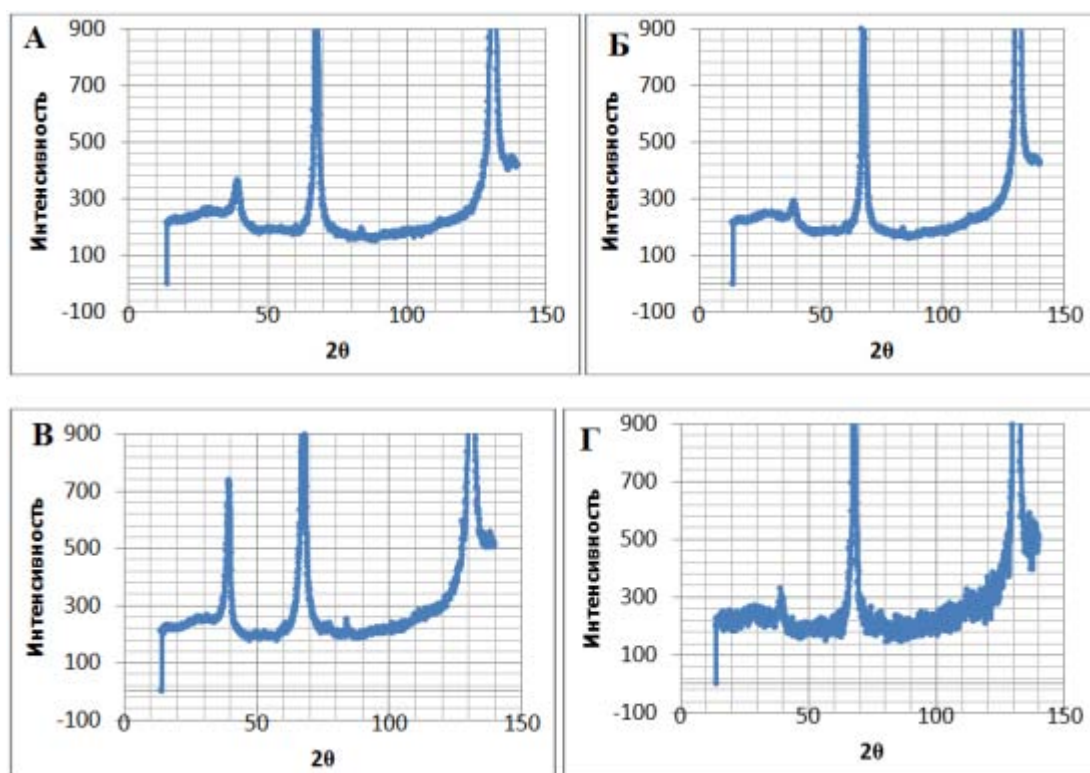
Был проведен фазовый анализ с целью определения фаз входящих в состав исходных алмазных порошков. Построение дифрактограмм проводилось на установке Дифрей 401 на излучении. Дифрактограммы представлены на рисунке 178.



А – Исходный размер алмазного порошка 5/3 мкм, Б – Исходный размер алмазного порошка 14/10 мкм, В – Исходный размер алмазного порошка 20/28 мкм, Г – Исходный размер алмазного порошка 28/40 мкм

Рисунок 178 – Дифрактограммы алмазных порошков

Анализ дифрактограмм позволил установить, что присутствует лишь одна фаза алмаза. Также был проведен фазовый анализ образцов полученных в результате аддитивного формирования, дифрактограммы представлены на рисунке 179.



А – Исходный размер алмазного порошка 5/3 мкм, Б – Исходный размер алмазного порошка 14/10 мкм, В – Исходный размер алмазного порошка 20/28 мкм, Г – Исходный размер алмазного порошка 28/40 мкм

Рисунок 179 – Дифрактограммы экспериментальных образцов

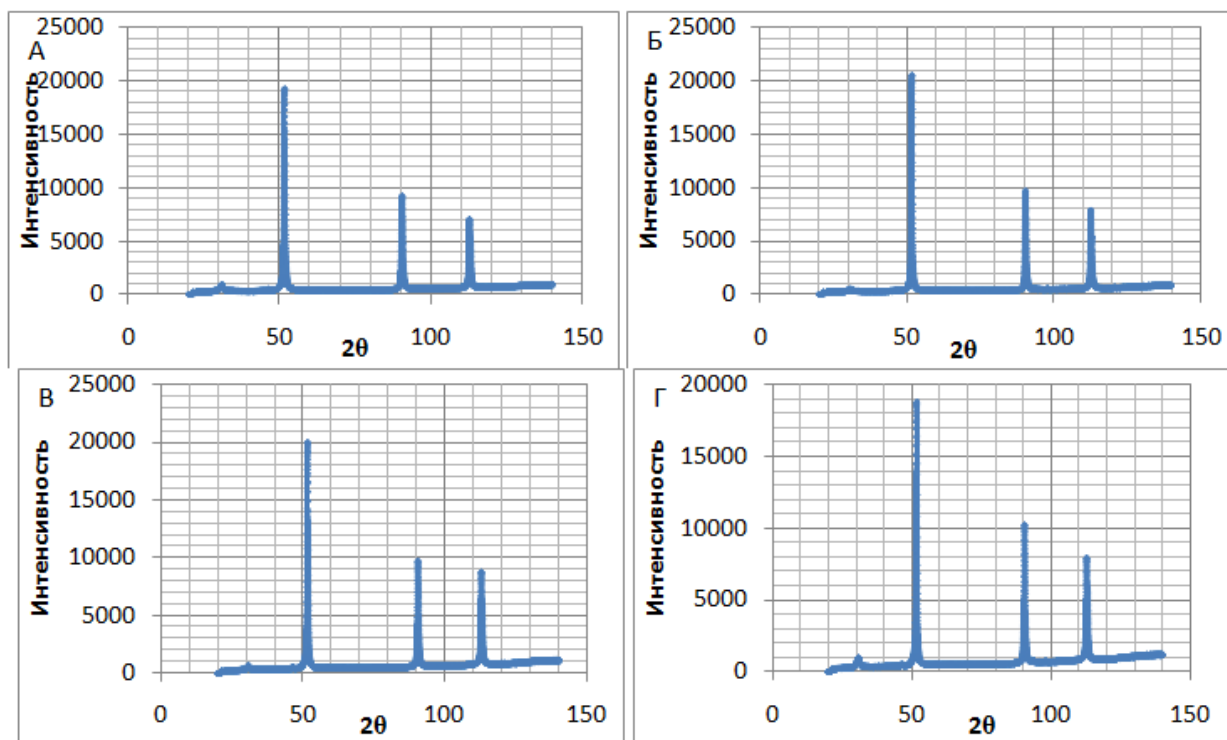
В результате анализа дифрактограммы установлено, что в образце присутствуют две фазы, алмаз и графит, причем интенсивность алмазных пиков во много раз больше чем графитовых, что указывает на небольшую концентрацию второй.

Был проведен полуколичественного анализ, который дает представление о количестве фаз в образце, данные сведены в таблицу 12.

Таблица 12 – Результаты полуколичественного фазового анализа

Размер фракции, мкм	Концентрация алмаза, об.%	Концентрация графита, об.%
3/5	98±2	2,00±0,04
14/20	98±2	2,00±0,04
20/28	96±2	4,00±0,08
28/40	95±2	5,00±0,10

На рисунке 180 представлены дифрактограммы образцов, по которым проводили определение физического уширения.



А – Исходный размер алмазного порошка 5/3 мкм, Б – Исходный размер алмазного порошка 14/10 мкм, В – Исходный размер алмазного порошка 20/28 мкм, Г – Исходный размер алмазного порошка 28/40 мкм

Рисунок 180 – Дифрактограммы экспериментальных образцов

Проводилось определение физического уширения, с целью определения, чем оно вызвано. Данная характеристика необходима для описания структуры образца с точки зрения размера ОКР и плотности дислокаций.

Было установлено, что уширение линии вызвано размером ОКР, так как расчет по формуле Селякова-Шерера не дает линейного размера то определение размера ОКР проводили по логорифмически-нормальному распределению.

В таблице 13 приведены значения ОКР для соответствующих размеров алмазного порошка, из которых построены изделия.

Таблица 13 – Значения ОКР экспериментальных образцов

Размер алмазного порошка, мкм	Размер ОКР, нм
3/5	69
14/20	130
20/28	133
28/40	135

Размер ОКР для образцов из порошка размером 3/5 мкм, значительно отличаются от других, это вызвано тем, что порошки этой фракции на самом деле представляют собой агломераты, которые держаться за счет Ван-дер-Ваальсовых сил. Начиная с фракции 5/7 мкм, алмазные порошки представляют собой самостоятельные отдельные частицы.

Когда идет рост алмазной пленки из газовой фазы, то идут процессы образование и графита и алмаза, однако графитовая фаза активно травится атомарным водородом, в результате чего поверхность не зарастает графитом. Однако эта борьба происходит на переднем фронте роста, нижележащие слои алмазной пленки продолжает нагреваться, но не процесс графитизации не идет внутри алмазной пленки, так как происходит отвод тепла за счет высокой теплопроводности алмазной пленки.

Если перейти к аддитивному процессу формирования, то при нанесении слоя или нескольких слоев алмазного порошка не удастся обеспечить плотной зоны контакта в о внутренних не реагирующих слоя алмазного порошка, а контакт только по граням не дает высокой теплопроводности, ввиду чего внутренние слои алмазного порошка перегреваются и идет процесс графитизации.

Для предотвращения графитизации при аддитивном формировании, необходимо формировать плотный алмазный слой и только потом переходить к следующему слою иначе процесса графитизации не избежать. Важным является то, что влияет на графитизацию не концентрация метана или чистота газа, хотя она должна быть не ниже 4,0, а именно получаемая структура, послойная без плотного контакта между частицами.

7.4 Исследование плотности алмазных образцов

Требуется определить плотность материала по прямому измерения массы, при этом объем материала, плотность которого требуется определить, тоже является величиной расчетной, поэтому погрешность для определения объема соизмерима с погрешностью, рассчитанной для прямого измерения массы. Первым этапом идет определение относительной погрешности измерения массы образца равная отношению инструментальной погрешности к измеренной величине массы, формула (20):

$$\varepsilon = \frac{\Delta m \cdot 100\%}{m} \quad (20)$$

Расчетное соотношение для определения относительной погрешности измерения плотности (21).

$$\varepsilon_p = \sqrt{\left(\frac{\partial \ln p}{\partial m} \Delta_m\right)^2 + \left(\frac{\partial \ln p}{\partial V} \Delta_V\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{1}{m} \Delta_m\right)^2 + \left(-\frac{1}{V} \Delta_V\right)^2} = \sqrt{\varepsilon_m^2 + (-\varepsilon_V)^2} \quad (21)$$

Имея значения инструментальной погрешности измерения массы, определяем относительную погрешность, а также зная, что самые точные измерения получаются на 2/3 шкалы рассчитаем относительную погрешность измерения массы и объема образца.

Имея рассчитанное значение плотности, переходим от относительной погрешности к абсолютной и округляем количество значащих цифр до сотых, также как и записан результат измерения плотности. Результаты определения плотности представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Результаты определения плотности образца

№ п/п	Размер порошка, мкм	Плотность, г/см ³	Масса образца, г
1	3/5	1,73±0,01	0,0257±0,0001
2	14/20	2,12±0,01	0,0319 ±0,0001
3	20/28	2,30±0,01	0,0426±0,0001
4	28/40	2,24±0,01	0,0400 ±0,0001

Как можно видеть из таблицы значения плотности образцов, значительно ниже, чем табличные значения плотности для алмаза (3,5 г/см³). Очевидно, заниженные значения плотности по сравнению с табличными данными вызвано высокой пористостью полученных изделий. Во-вторых, метод гидростатического взвешивания может не подходить для измерения пористых материалов, сеть очень тонких пор за счет действия капиллярных выталкивающих сил, так как алмаз водой не смачивается, поэтому данные по плотности полученный гидростатическим взвешиванием могут быть завышены, ввиду чего в дальнейшем будет проводиться измерения плотности образца методом гелиевой пикнометрии для уточнения и сравнения полученных данных.

7.5 Измерение температуропроводности методом лазерной вспышки

Были проведены измерения температуропроводности круглых образцов с диаметром 12,65 мм. Относительная погрешность измерения температуропроводность составляет 5 %. Результаты измерения температуропроводности представлены на рисунке 181.

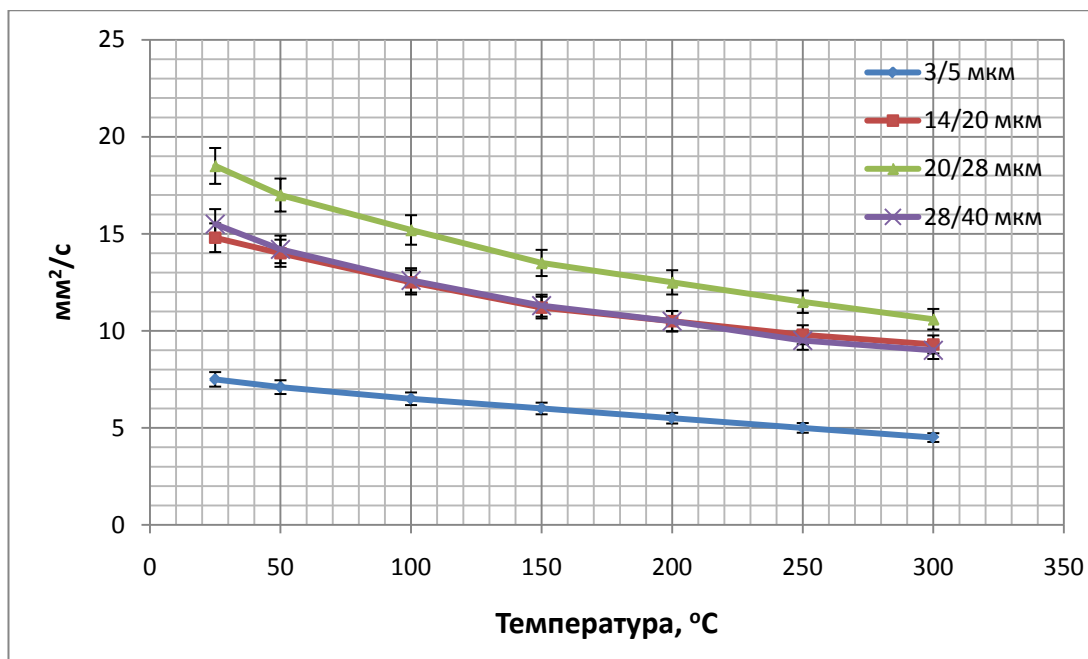


Рисунок 181 – Результат измерения температуропроводности

Предположительно такое низкое значение теплопроводности вызвано тем, что с одной из сторон на поверхности алмазного порошка есть карбидный слой или слой кремния, поэтому было проведено повторное исследование температуропроводности после того как был произведена шлифовка образцов.

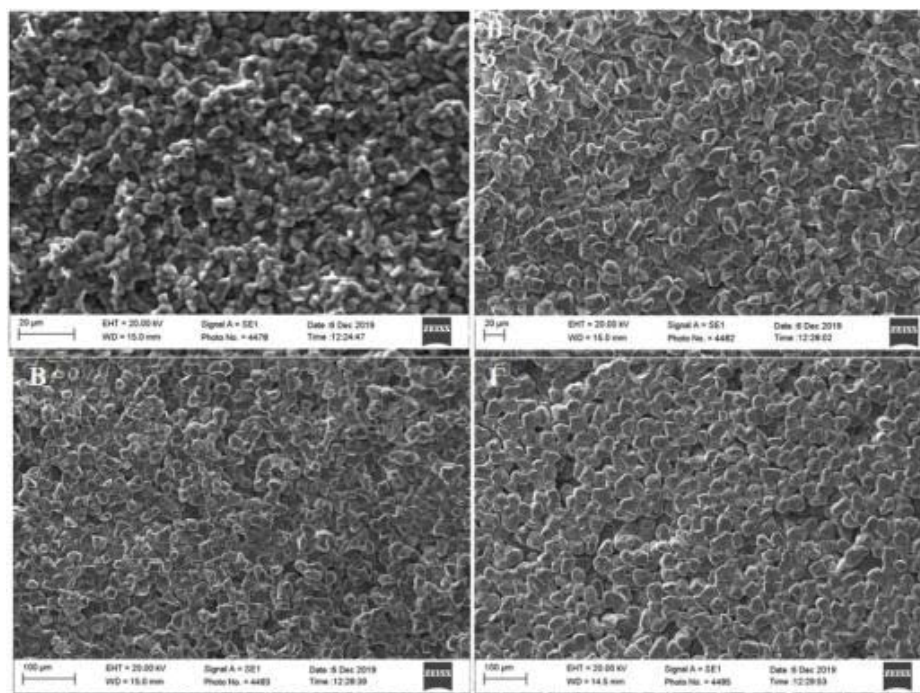
Шлифовка проводилась на установке abramin struers на чугуне и смеси алмазного порошка со спиртом. Внешний вид установки представлен на рисунке 182.



Рисунок 182 – Шлифовальный станок abramin struers

Шлифовка проводилась при скорости вращения чугунного круга 30 об/мин, при постепенной подачи суспензии для шлифовки.

Проводилось изучение образцов после шлифовки, результаты представлены на рисунке 183.



А – Исходный размер алмазного порошка 5/3 мкм, Б – Исходный размер алмазного порошка 14/10 мкм, В – Исходный размер алмазного порошка 20/28 мкм, Г – Исходный размер алмазного порошка 28/40 мкм

Рисунок 183 – Внешний вид поверхности образцов после шлифовки

Как видно из рисунка, с поверхности удалось убрать пленку карбида кремния. Проводили повторное измерение температуропроводности, результат представлен на рисунке 184.

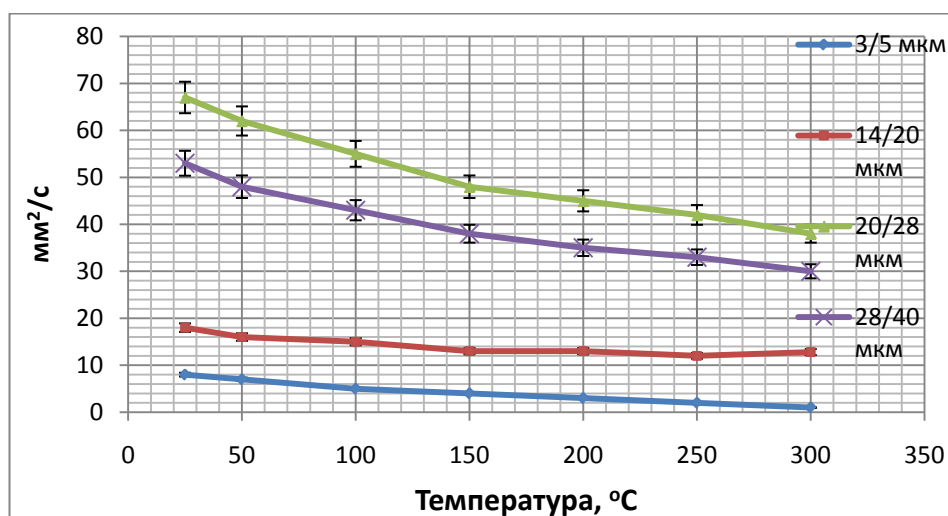


Рисунок 184 – Результаты измерения температуропроводности после шлифовки поверхности

Как видно из результатов измерения температуропроводности, шлифовка дала увеличение значений температуропроводности для образцов, состоящих из алмазных порошков в диапазоне от 20 -40 мкм, однако для алмазных порошков размером 3-20 мкм значения остались прежними. Если принять упрощения и произвести перерасчет в теплопроводность для самого высокого значения температуропроводности получим значение ниже 100 Вт/мК. На рисунке 185 представлен график измерения температуропроводности монокристалла алмаза из работы [93].

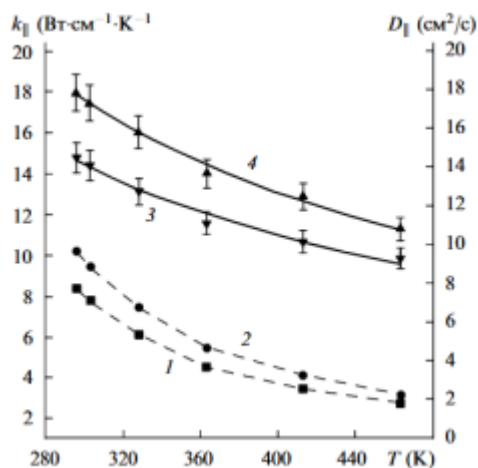


Рисунок 185 – Температурные зависимости, k_{II} – теплопроводность, D_{II} – температуропроводность

Измерения проведены методом динамических решеток. Как видно из значений измеренных величин, полученные значения для аддитивно сформированных изделий на четыре порядка ниже, чем для монокристалла.

Такая разница может быть вызвана особенностями полученной структуры образцов. По сути структура образцов представляет собой каркас состоящий из алмазных порошков скреплённых на границе алмазом осаждаемым из газовой фазы, таким образом размер каналов для перемещения теплового потока много меньше самих алмазных частиц, в результате чего может наблюдаться эффект накопления алмазными порошинками тепла, а процесса передачи не наблюдается так как площадь контакта не очень большая. В таких условиях процесс передачи тепла будет осуществляться за счет излучения, но для начала активного излучения, необходимо нагреть образцы до температуры, когда они начнут светиться.

7.6 Определение теплопроводности алмазных образцов методом интегрального преобразования уравнения Фурье

Для однозначной интерпретации результатов измерения теплопроводности, проводили дополнительное измерение теплопроводности по методике интегрального преобразования уравнения Фурье на установке КИТ-02Ц. Размер экспериментальных образцов должен быть 10х10мм, а толщина не должна превышать 1 мм. Для получения образцов нужных габаритов использовали волоконный лазер, резку проводили при мощности лазерного излучения 30 Вт, времени импульса 100 нс. На рисунке 186 представлен процесс лазерной резки и ее результат.



Рисунок 186 – Лазерная резка экспериментальных образцов для измерения теплопроводности

В таблице 15 представлен результат измерения теплопроводности вдоль слоев алмазных порошков.

Таблица 15 – результаты измерения теплопроводности вдоль слоя

Номер образца	Размер фракции, мкм	Теплопроводность, Вт/м·К	Толщина, мкм
1	3/5	66	670
2	10/14	71	610
3	20/28	73	730
4	28/40	77	830

В таблице 16 представлен результат измерения теплопроводности через всю толщину образца или через слои.

Таблица 16 – результаты измерения теплопроводности через слои

Номер образца	Размер фракции, мкм	Теплопроводность, Вт/м·К	Толщина, мкм	Тепловое сопротивление, К/Вт
1	3/5	70,7	670	
2	10/14	92	610	8,32
3	20/28	96	730	9,00
4	28/40	116	830	8,18

Из полученных результатов можно заключить, что они коррелируются с данными полученными методом лазерной вспышки, то есть теплопроводность образцов низкая в сравнение с поликристаллическими алмазными пленками. Низкая теплопроводность обусловлена пористостью образцов, наличием слоев алмазного порошка, которые не скреплены между собой алмазом, осаждаемым из газовой фазы. Наличие графитовой фазы в образцах также отрицательно сказывается на теплопроводности.

7.7 Изучение структуры образцов методом ЭПР

В данной разделе будут представлены результаты ЭПР снятые с образца на основе которого был изготовлен алмазный варистор. ЭПР спектр снимали с образца полученного методом аддитивного формирования с использованием газовой фазы, размер фракции алмазного порошка 14-2- мкм. Съемку проводили при температуре 300 К и частоте 9,44 ГГц.

Спектр ЭПР приложен на рисунке 187. Анализ спектра позволяет выделить одну линии с высокой интенсивностью и 4 линии с меньшей интенсивностью. Дефект типа А, состоящий из атома азота замещающего атом углерода, характеризуется самой интенсивной линией и линией СТС (сверхтонким расщеплением). Линия на расстоянии 41 Гс характеризует дефекты NV азот-вакансия. Таким образом, алмаз, сформированный с использованием аддитивного подхода осаждение из газовой фазы можно отнести к классу азотных.

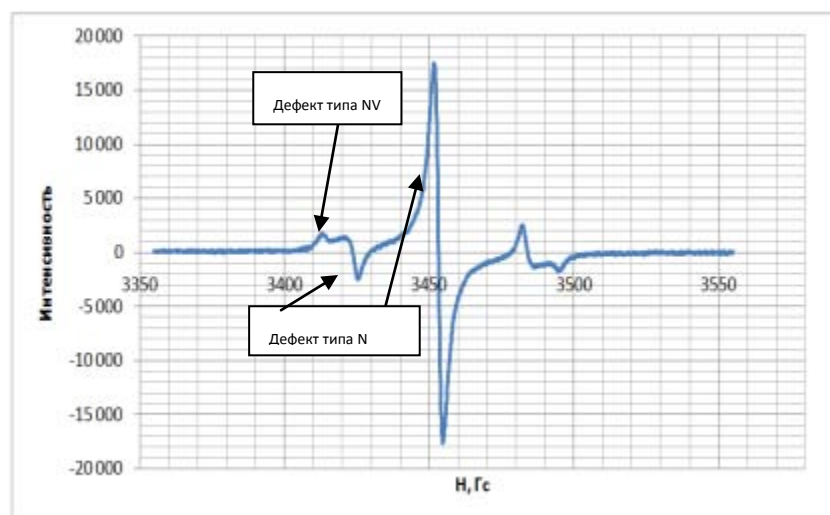


Рисунок 187 – ЭПР спектр образца варистора

7.8 Изготовление алмазного варистора

В соответствии с представленной выше схемой был подготовлен алмазный варистор внешнего вида, которого представлен на рисунке.

Заготовка, полученная с использованием лазера на парах меди (ЛПМ), была покрыта медью толщиной 50 мкм методом магнетронного напыления. К медному покрытию были припаяны контакты для измерения вольтамперной характеристики варистора (ВАХ). Варистор покрыт эпоксидной смолой, для защиты от пробоев по воздуху, экспериментальный образец представлен на рисунке 188.

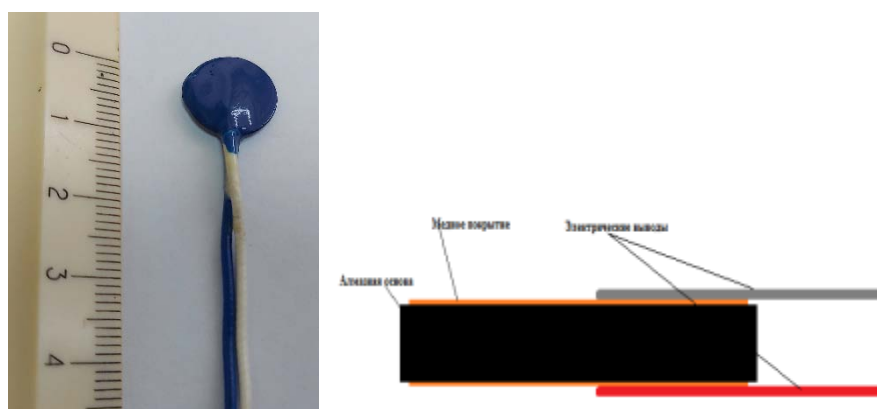


Рисунок 188 – Внешний вид алмазного варистора и его строение

Результат измерения ВАХ представлен на рисунке 189.



Рисунок 189 – ВАХ алмазного варистора

Из рисунка 189 видно, что образец имеет нелинейную симметричную ВАХ такую же, как у варистора, изготовленного на основе оксида цинка. Напряжения включения варистора составляет 20 В. После 20 В сопротивление резко падает и ток начинает течь через варистор. Микроструктуру варистора можно рассматривать как носитель, в котором формируются все варисторные свойства. Это, фактически, конструктивный блок оксидно-цинкового варистора.

Варисторный эффект проявляется ввиду особенностей структуры. Данная структура представляет собой зерна и около зеренную границу с различными уровнями проводимости. Граница является барьером, который можно преодолеть, приложив определенное значение напряжения.

Как можно видеть из рисунка 182, есть граница между кристаллами алмаза, граница образовалась в результате роста алмаза из газовой фазы, согласно результатам фазового анализа состоит графница из алмаза и графита. Варисторный эффект в данном случае может быть объяснен с точки зрения различной проводимости выросшей прослойки из газовой фазы и проводимости самого алмазного порошка. Так же стоит, отметить что образец имеет поры и возможен эффект холодного катода где в пористом пространстве заряд переносится за счет эммитирования электронов с поверхности.

ВЫВОДЫ

1 Установлено, что монослой алмазного порошка можно скреплять между собой за счет осаждения из газовой фазы, на основе этого разработан технологический процесс и создана техническая документация (Технологическая инструкция «На получение аддитивно сформированных алмазных пластин», ТУ26.11.22.190-001-279560342021 «Аддитивно сформированная поликристаллическая алмазная пластина»);

2 Установлено, что алмазный порошок экранирует СВЧ разряд, что ведет к рекомбинации атомарного водорода, и приводит к прекращению роста алмаза из газовой фазы в глубине насыпки алмазного порошка.

3 Получена гибридная углеродная структура, состоящая из транс-полиацетилена, наноалмаза и нанокристаллического графита, являющаяся чередованием (нанокристаллический графит – наноалмаз – транс-полиацетилен) sp^2 - sp^3 - sp^2 -гибридизаций;

4 Показано существование переходных реакционных зон в плазменном разряде, обусловленных разной концентрацией атомарного водорода и метильных радикалов, образующихся в зависимости от градиента распределяемой СВЧ энергии в плазменном разряде, что и определяет переход от одной аллотропной модификации углерода к другой

5 Для поддерживающих конструкций при аддитивном формировании алмазных изделий определено применение сфероидизированных оксидных порошков на основе оксида алюминия, оксида кремния и оксида циркония;

6 Изготовлен и опробован алмазный варистор, который имеет нелинейную симметричную вольтамперную характеристику и может быть использован как пассивный электронный компонент.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Elastic modulus as a measure of diamond likeness and hardness of amorphous carbon films / B.Schultrich H.J.Scheibe, G.Grandremy e.a. // Diamond and Related Materials. – 1996. – V. 5(9). – P. 914 – 918.
- 2 Thick CVD diamond films grown on high-quality type IIa HPHT diamond substrates from New Diamond Technology / A. Tallaire, B. Mille, O. Brinza e.a. // Diamond and Related Materials. – 2017. – V. 77. – P. 146 – 152.
- 3 Simultaneous determination of the lattice thermal conductivity and grain/grain thermal resistance in polycrystalline diamond / J. Anaya, T. Bai, Y. Wang e.a. // Acta Materialia. – 2017. – V. 139. – P. 215 – 225.
- 4 Spectroscopic studies of yellow nitrogen-doped CVD diamonds / A.M. Zaitsev, W. Wang, K.S. Moe e.a. // Diamond and Related Materials. – 2016. – V. 68. – P. 51 – 61.
- 5 Scattering of low-energetic atoms and molecules from a boron-doped CVD diamond surface. M. Allenbach, M.B. Neuland, A. Riedo e.a. // Applied Surface Science. – 2018. – V. 427. – P. 427 – 433.
- 5 High carrier mobility in single-crystal plasma-deposited diamond / J. Isberg, J. Hammersberg, E. Johansson e. a. // Science. – 2002. – V. 297. – P. 1657 – 1658.
- 6 Boron doped amorphous diamond window layer deposited by filtered arc for amorphous silicon alloy *p-i-n* solar cells / J.Zhu, H.Zhao, C.Jiang e.a. // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2009. – V. 93(9). – P. 1652 – 1656.
- 7 Incorporation of nitrogen in diamond films – A new way of tuning parameters for optical passive elements / M.Kosowska, S.Pawłowska, K.J.Sankaran e.a. //Diamond and Related Materials. – 2021. – V. 111. – P. 1 – 8.
- 8 Formation of phosphorus-incorporated diamond films by hot-filament chemical vapor deposition using organic phosphorus solutions/
Y.Katamune, D.Arikawa, D.Mori // Thin Solid Films. – 2019. – V. 677. – P. 28 – 32.
- 9 Application of Additive Manufacturing technology to an Aerospace component for better trade-off's / K.P. Reddy, I.M. Mirzana, A.K. Reddy // Materials today. – 2018. – V. 17(2). – P. 3895 – 3902.
- 10 Патент 9302945 US, МПК B28B 1/00 20060101 B28B001/00; B28B 11/00 20060101 B28B011/00; C04B 35/524 20060101 C04B035/524.3-D Diamond Printing Using a Pre-Ceramic Polymer with a Nanoparticle Filler / Findley; David G. (United State America); заявитель и патентообладатель. Lockheed Martin Corporation. – № 20160214272; заявл. 7.05.14; опубл. 28.07.2016, Бюл №21. – 8 с.

- 11 Polycarbynes: A new synthetic approach and application to the nucleation of CVD diamond / V.S. Sedov, V.G. Ralchenko, T.M. Zvukova, A.I. Sizov // *Diamond and Related Materials*. – 2017– V. 74. – P. 65 – 69
- 12 First-principles, UV Raman, X-ray diffraction and TEM study of the structure and lattice dynamics of the diamond–lonsdaleite system/ V.N. Denisov, B.N. Mavrin, N.R. Serebryanaya and e.a. // *Diamond and Related Materials*. – 2011. – V.20(7). –P.951 – 953.
- 13 Сафонова М.Н. Компьютерно-аналитические методы диагностики эксплуатационных характеристик алмазных порошков и композиционных материалов на их основе [Текст] / М.Н. Сафонова, Г.А. Петасюк, А.С. Сыромятникова; ред. М.П. Лебедева. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2013. – 222 с.
- 14 Васильев Л.А., Белых З.П. Алмазы, их свойства и применение – М.: Недра, 1983. – 101 с.
- 15 Долматов В.Ю. Детонационные наноалмазы: синтез, строение, свойства и применение // *Успехи химии*, 2007, [том 76, выпуск 4](#), с. 375 – 397.
- 16 Голубев А.А., Горбачёв В.А., Ефремов В.П., Кириченко А.Н., Ризаханов Р.Н., Шевченко Н.В., Сигалаев С.К., Чобанян В.А. Свойства и фазовый состав поверхности детонационных наноалмазов // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 40 – 43.
- 17 Кидалов С.В., Шахов Ф.М., Давиденко В.М., Яшин В.А., Богомазов И.Е., Вуль А.Я. Статический синтез микроалмазов из шихты, содержащей наноалмазы // *Письма в ЖТФ*, том 34, вып. 15. 2008. С. 16 – 23.
- 18 *Diamond and Related Materials* All rivapor infiltration (CVI)—Part I: a new technique to achievediamond composites /A. Glaser, S .M. Rosiwal, B. Freels, R.F. Singer // *Diamond and Related Materials*. – 2004 – V. 13(4–8). – P. 834 – 838.
- 19 Chemical vapor infiltration (CVI) — Part II: Infiltration of porous substrates with diamond by using a new designed hot-filament plant / A. Glaser, S.M. Rosiwal, R.F. Singer // *Diamond and Related Materials*. – 2006 – V. 15(1). – P. 49 – 54.
- 20 Thermal conductivity enhancement of phase change materials with 3D porous diamond foam for thermal energy storage / L. Zhanga, K. Zhoua, Q. Weia, L. Maa, W. Yea, H. Lia, B. e.a. // *Applied Energy*. – 2019 – V. 15(1). – P. 208 – 211.
- 21 Совык Д.Н., Ральченко В.Г., Курдюков Д.А. и др. / Фотонные кристаллы из алмазных сфер со структурой опала // *Физика твёрдого тела*. – 2013. – №5 – С. 1035 – 1038.
- 22 Ишанходжаева М.М. / Диффузия в системах с твердой фазой // *Физическая химия*. – 2012. № 1. – С. 35 – 39

23 Дерягин Б.В., Федосеев Д.В. Рост алмаза и графита из газовой фазы – М.: Наука, 1977. – 312 с.

24 Deposition of diamond films on Si by microwave plasma CVD in varied CH₄-H₂ mixtures: Reverse nanocrystalline-to-microcrystalline structure transition at very high methane concentrations / V.S.Sedov, A.K.Martyano, A.A.Khomich // Diamond and Related Materials. – 2010. – V. 109. – P. 1 – 7.

25 Comparisons of HFCVD diamond nucleation and growth using different carbon sources / X. Wang, T. Zhao, F. Sun e.a. // Diamond and Related Materials. – 2015. – V. 54. – P. 26 – 33.

26 May P.W., Harvey J.N., Allan N.L. et al. Simulations of chemical vapor deposition diamond film growth using a kinetic Monte Carlo model. // J. Appl. Phys. – 2010. – V. 108, 014905. – P. 1 – 12.

27 Hemawan K.W., Grotjohn T.A., Reinhard D.K., Asmussen J. Improved microwave plasma cavity reactor for diamond synthesis at high-pressure and high power density.// J. Diamond and Related Materials. – 2010. – № 19. – P. 1446 – 1452.

28 Ohtake N., Yoshikawa M. Diamond Film Preparation by Arc Discharge Plasma Jet Chemical Vapor Deposition in the Methane Atmosphere.// J. Electrochem. Soc. – 1990. – № 137. – 717 – 722

29 Berghaus J.O., Meunier J.L., Gitzhofer F. Monitoring and control of RF thermal plasma diamond deposition via substrate biasing. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 1998. – № 16. – P. 201 – 204.

30 Brillas E., Martinez-Huitle C.A. Synthetic Diamond Films. Preparation, Electrochemistry, Characterization, and Applications. // John Wiley & Sons. – 2011. – P. 45–47.

31 Hiramatsu M., Deguchi T., Nagao H. et. al. Aligned Growth of Single-Walled and Double-Walled Carbon Nanotube Films by Control of Catalyst Preparation.// Jpn. J. Appl. Phys. – 2007. – № 46. – P. 303–306

32 Silva F., Hassouni K., Bonnin X. et. al. Microwave engineering of plasma-assisted CVD reactors for diamond deposition. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009. – V. 21. – P.1 – 16.

33 Zuo S.S., Yaran M.K., Grotjohn T.A. et. al. Investigation of diamond deposition uniformity and quality for freestanding film and substrate applications.// Diamond and Related Materials. – 2008. – № 17. – P. 300–305.

34 Gicquel A., Hassouni K., Farhat S. et. al. Spectroscopic analysis and chemical kinetics modeling of a diamond deposition plasma reactor.// Diamond and Related Materials. – 1994. – № 3. – P.581 – 586.

35 Duten X., Rousseau A., Gicquel A. et al. Time-resolved measurements of the gas temperature in a H_2/CH_4 medium pressure microwave 915 MHz pulsed plasma. // J. Phys. D, Appl. Phys. – 2002. – № 35. – P.1939 – 1945.

36 Tsai H.Y., Ting C.J., Chou C.P. Evaluation research of polishing methods for large area diamond films produced by chemical vapor deposition. // Diamond and Related Materials. – 2007. – V. 16. – P. 253 – 261.

37 Tokura H., Yang C. F., Yoshikawa M. Study on the polishing of chemically deposited diamond film. // Thin Solid Films. – 1993. – V. 212. – P. 49 – 55.

38 Laegreid N., Wehner G.K. Sputtering Yields of Metals for Ar^+ and Ne^+ Ions with Energies from 50 to 600 eV. // J. Appl. Phys. – 1961. – V. 32 (3). – P. 365 – 369.

39 Sandhu G. S., Chu W. K. Reactive ion etching of diamond. // Appl. Phys. Lett. – 1989. – V. 55(5). – P. 437 – 438.

40 Tokarev V.N., Wilson J.I.B., Jubber A.M. et al. Modelling of self-limiting laser ablation of rough surface: application to the polishing of diamond films. // Diamond and Related Materials. – 1995. – V. 4. – P. 169 – 176.

41 Preparation and characterization of PVA-Ge/PEG-400 biodegradable plastic blend films for packaging applications / A.M.Sajjan, M.L.Naik, A.S.Kulkarni e.a. // Chemical Data Collections. – 2020. – V. 26. – P. 1 – 21.

42 Modelling of SAW filter based on ZnO/diamond/Si layered structure including velocity dispersion / M.B.Assouar, O.Elmazria, R.J. Riobóo e.a. // Applied Surface Science. – 2000. – V. 164 (1-4). – P. 200 – 204.

43 Thermal conductivity of nano- and micro-crystalline diamond films studied by photothermal excitation of cantilever structures / L. Saturday, L.Wilson, S.Retterer e.a. // Diamond and Related Materials. – 2021. – V. 113. – P. 1 – 10.

44 Structure and hardness of diamond films deposited on WC-Co by CVD technique / Y.Benarioua, J.Lesage, D.Chicot e.a. // Surface and Coatings Technology. – 2013. – V. 227. – P. 70 – 74.

45 Hot filament chemical vapour deposition and wear resistance of diamond films on WC-Co substrates coated using PVD-arc deposition technique / R.Polini, F. P.iMantini, M.Barletta e.a. // Diamond and Related Materials. – 2006. – V. 15(9). – P. 1284 – 1291.

46 Electrical and optical characteristics of boron doped nanocrystalline diamond films / T.H.Stuchliková, Z.Remes, V.Mortet e.a. // Vacuum. – 2019. – V. 168. – P. 1 – 9.

47 Synthetic semiconductor diamond electrodes: Electrochemical behaviour of homoepitaxial boron-doped films orientated as (1 1 1), (1 1 0), and (1 0 0) faces / Yu.V.Pleskov,

Yu.E.Evstefeeva, M.D.Krotova e.a. // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2006. – V. 595(2). – P. 168 – 174.

48 The optimization of the doping level of boron, silicon and nitrogen doped diamond film on Co-cemented tungsten carbide inserts / L.Wang, J.Liu, T.Tang e.a. // Physica B: Condensed Matter. – 2018. – V. 550. – P. 280 – 293.

49 Enhanced magnetic sensing performance of diamond MEMS magnetic sensor with boron-doped FeGa film / Z.Zhang, L.Sang, J.Huang // Carbon. – 2020. – V. 170. – P. 294 – 301.

50 Homoepitaxial growth and characterization of phosphorus-doped diamond using tertiarybutylphosphine as a doping source / H.Kato, W.Futako, S.Yamasaki // Diamond and Related Materials. – 2006. – V. 13(11-12). – P. 2117 – 2120.

51 Investigations of the co-doping of boron and lithium into CVD diamond thin films / S.C. Halliwell, P.W. May, N.A. Fox e.a. // Diamond and Related Materials. – 2017. – V. 76. – P. 115 – 122.

52 High temperature thin film diamond field-effect fabricated using a selective growth method / G.Sh. Gildenblatt // IEEE Electron Device Letters. – 1991. – V.12(2). – P. 37 – 46.

53 Study of the effect of hydrogen on transport properties in chemical vapor deposited diamond films by Hall measurements / K. Hayashi // Appl. Phys. Lett. – 1996. – V.68 – P.376 – 380.

54 Diamond UV detectors for future solar physics missions / J.F. Hochedez // Diamond and Related Materials. – 2001. – V.10. – P.673 – 678.

55 A neutron sensor based on single crystal CVD diamond / G.J. Schmid, J.A. Koch, R.A. Lerche e. a.// Nucl. Instrum. And Methods A. – 2004. – V.527 – P. 554 – 561.

56 Manfredotti C. CVD diamond detectors for nuclear and dosimetric applications // Diamond and Related Materials. – 2005. – V.14. – P. 531 – 540.

57 Sznajder M. DFT-based modelling of carbon adsorption on the AlN surfaces and influence of point defects on the stability of diamond/AlN interfaces // Diamond and Related Materials. – 2020. – V. 103. – P. 1 – 10.

58 Formation of low-porosity compact diamond ceramics: Synthesis and Raman spectroscopic characterization / O.K. Semchinova, V.Yu. Davydov, H. Neff e.a. // Carbon. – 1997. – V.5. – P. 697 – 702.

59 Самсоненко С.Н. Одномерная дислокационная электрическая проводимость поликристаллических алмазных компактов // Физика и техника высоких давлений. – 2011. – № 1. – С. 17 – 24

60 Природа химической связи / под ред. Я. К. Сыркина. – М.-Л.: Изд. химической литературы, 1947. – 440 с.

- 61 Classification of structural modifications of carbon / E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov e.a. // *Physics of the Solid State*. – 2013. – V. 55. – P. 1754 – 1764.
- 62 Classification scheme of carbon phases and nanostructures / E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov e.a. // *New Carbon Materials*. – 2013. – V. 28(4). – P. 273 – 282.
- 63 Molecular and crystalline structure of carbon materials / E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov e.a. // *Materials Science Forum*. – 2016. – V. 845. – P. 235 – 238.
- 64 Baughman, R.H. Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp^2 and sp atoms / R.H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz e.a. // *J. Chem. Phys.* – 1987. – V. 87. – P. 6687 – 6699.
- 65 Structural modifications of graphyne layers consisting of carbon atoms in the sp and sp^2 hybridized states / E.A. Belenkov, V.V. Mavrinskii, T.E. Belenkova e.a. // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2015. – V. 120(5). – P. 820 – 830.
- 66 Synthetic Approaches toward Molecular and Polymeric Carbon Allotropes / F. Diederich, Y. Rubin // *Angewandte Chemie. Int. Ed. Engl.* – 1992. – V. 31. – P. 1101 – 1123.
- 67 Структура $sp + sp^3$ гибридных углеродных фаз / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков, В.В. Мавринский и др. // *Вестник Челябинского государственного университета. Физика*. – 2009. – №.25. – С. 22 – 33.
- 68 Bucknum M. J., Hoffmann R. A hypothetical dense 3,4-connected carbon net and related B₂C and CN₂ nets built from 1,4-cyclohexadienoid units // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – V. 116. – P. 11456 – 11464.
- 69 Bucknum M. J. Effects of spiroconjugation in the electronic band structure of glitter // *Carbon*. – 1997. – V. 35. – P. 1 – 16.
- 70 Park N., Ihm J. Electronic structure and mechanical stability of the graphitic honeycomb lattice // *Phys. Rev. B*. – 2000. – V. 62. – P. 7614 – 7618.
- 71 Ab initio calculation of the energy-loss near-edge structure of some carbon allotropes: Comparison with n-diamond / M. Dadsetani, J.T. Titantah, D. Lamoen e.a. // *Diamond & Related Materials*. – 2010. – V.19. – P. 73 – 77.
- 72 Березовская В.В., Ишина Е.А., Озерец Н.Н. Диаграммы состояния тройных систем: Учебное пособие. – Екатеринбург: Урал, 2016. – 120 с.
- 73 Y.F. Li, T. Kaneko, R. Hatakeyama, Photoinduced electron transfer in C₆₀ encapsulated single-walled carbon nanotube, *APPLIED PHYSICS LETTERS*. 92 (2008).
- 74 D. H. Lee, J.E. Kim, T. H. Han, J. W. Hwang, S. Jeon, S.Y. Choi, S. H. Hong, W. J. Lee, R. S. Ruoff, S. O. Kim, Versatile Carbon Hybrid Films Composed of Vertical Carbon Nanotubes Grown on Mechanically Compliant Graphene Films, *Adv. Mater.* 22 (2010) 1247–1252.

- 75 Сканирующая электронная микроскопия и рентгено-спектральный микроанализ / А.М. Глезер. – М.: Техносфера, 2009. – 208 с.
- 76 Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии / С. Рид. – М.: Техносфера, 2008. – 232 с.
- 77 Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamond like carbon / A.C. Ferrari, J. Robertson // Physical review B. – 2001. – V. 64. – P.1 – 13.
- 78 Measurement of thermal conductivity of Li_2TiO_3 pebble bed by laser flash method / P. Yi-Hyun, Y. Duck // Fusion Engineering and Design. – 2019. – V. 146. – P. 950 – 954.
- 79 Измерители теплопроводности твердых материалов системы КБ «Теплофон» / Ю.И. Беляев, И.В. Кораблев, Д.П. Вент и др. // Вестник ТГТУ. – 2005. – Т. 11. – № 1. – С. 33 – 37.
- 80 Курков А. С., Дианов Е. М. Непрерывные волоконные лазеры средней мощности // Квантовая электроника. – 2004. – Т. 34. – №10. – С. 881 – 900.
- 81 Лазерная технологическая установка "Каравелла-1" для прецизионной микро-обработки тонколистовых материалов изделий электронной техники / А.Н. Королев, Н.А. Лябин, П.М. Мелешкевич и др. // Электронная промышленность. – 2006. – №. 3. – С. 61 – 74.
- 82 Study of glassy polymers fractional accessible volume (FAV) by extended method of hydrostatic weighing: Effect of porous structure on liquid transport / Y. Alexey, G. Alexey, M. Samira e.a. // Reactive and Functional Polymers. – 2015. – V. 86. – P. 269 – 281.
- 83 Вертц Д., Болтон Д. Теория и практические приложения метода ЭПР. – М.: Мир, 1975. – 550 с.
- 84 Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. рентгенографический и электронно-оптический анализ. – М.: «МИСИС», – 2002 – 360 с.
- 85 The role of porosity and 3D cross-stent configuration of multiple overlapping uncovered stents in the management of complex aortic aneurysms – Insights from haemodynamics / S. Zhang, J. Feng, Y. Huang e.a. // Medicine in Novel Technology and Devices. – 2019. – V.3. – P. 100 – 120.
- 86 Estimation of lattice strain in nanocrystalline RuO_2 by Williamson–Hall and size–strain plot methods / R. Sivakami, S. Dhanuskodi, R. Karvembu // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2016. – V. 152. – P. 43 – 50.
- 87 Кононенко В.В. Электротехника и электроника: Учебное пособие для вузов. – М.: Феникс, 2008. – 218 с.

88 Express in situ measurement of epitaxial CVD diamond film growth kinetics / E.V. Bushuev, V.Yu. Yurov, A.P. Bolshakov // *Diamond & Related Materials*. – 2017. – V.72. – P. 61 – 70.

89 Raman spectroscopic characterization of single walled carbon nanotubes: influence of the sample aggregation state / A. I. Lopez-Lorente, B. M. Simonet, M. Valcarcel e.a. // *Analyst*. – 2014. V.139. – P. 290 – 298.

90 Diamond thin films: a 21st-century material / May P. W. // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 2000. – V. 358. – No. 1766. – P. 473 – 495.

91 Квазидвумерные кристаллы алмаза: осаждение из газовой фазы и структурно-морфологические свойства / А.М. Алексеев, Р.Р. Исмагилов, Е.Е. Ашкинази и др. // *Физика твёрдого тела*. – 2016. – №58. – С.1408 – 1412.

92 Nanodiamond films with dendrite structure formed by needle crystallites / A.A. Zolotukhin, M. A. Dolganov, A. N. Obraztsov // *Diamond & Related Materials*. – 2013. – V. 37. – P. 64 – 67.

93 Research into the mechanical properties, sintering mechanism and microstructure evolution of Al₂O₃-ZrO₂ composites fabricated by a stereolithography-based 3D printing method / Z. Wu, W. Liu, H. Wu e.a. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2018. – V. 207. – P. 1 – 10.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А. АКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ АЛМАЗНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ



УТВЕРЖДАЮ:

И.о. директора ФГУП «ВНИИТС»

А.А. Тамбовцева

20__ г.

АКТ

Исследования плотности методом гидростатического взвешивания

Для исследования использовали тонкие алмазные образцы диаметром размером 12,5 мм, изготовленные из разных фракций алмазных порошков. Измерение проводили с использованием аналитических весов ViBRA HT RCE с точностью 0,0002 г при комнатной температуре, в дистиллированной воде по ГОСТ 15139-69.

Таблица – Результаты определения плотности образца

№ п/п	Размер порошка, мкм	Плотность, г/см ³	Масса образца, г
1	3/5	1,73±0,01	0,0257±0,0002
2	14/20	2,12±0,01	0,0319 ±0,0002
3	20/28	2,30±0,01	0,0426±0,0002
4	28/40	2,24±0,01	0,0400 ±0,0002

Плотность полученных экспериментальных образцов в два раза меньше, чем табличные значения для поликристаллического алмаза. Низкое значение плотности обусловлено пористостью алмазных образцов.

Зам. заведующего лабораторий
«Износостойких покрытий»

Золотарева Н.Н.

АКТ

Измерение теплопроводности аддитивно сформированных алмазных образцов

Для измерения теплопроводности использовались алмазные образцы размером 10x10 мм, изготовленные из разных фракций алмазных порошков. Измерение проводилось на приборе КИТ-02Ц производства КБ «Теплофон» при комнатной температуре. Одна сторона образца размещалась на холодильнике, который представляет собой массивную медную пластину, другая сторона образца размещалась на нагревательном элементе с дифференциальной термопарой. Результаты измерений теплопроводности образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты измерений теплопроводности экспериментальных образцов размером 10x10 мм

Номер образца	Размер фракции, мкм	Теплопроводность, Вт/м·К	Толщина, мкм
1	3/5	70,7	670
2	10/14	92	610
3	20/28	96	730
4	28/40	116	830

Из полученных результатов следует, что теплопроводность образцов увеличивается с увеличением исходной фракции алмазного порошка. Наличие существенной пористости образцов не позволяет получить значения теплопроводности близкие к табличным значениям поликристаллического алмаза, хотя полученные значения значительно выше теплопроводности некоторых металлов.

Ведущий специалист
ООО «ТВИНН»



Кудряшов О.Ю.

АКТ

Исследование вольтамперной характеристики аддитивно сформированного алмазного образца

Для исследования вольтамперной характеристики использовался алмазный образец диаметром 12,7 мм, изготовленный из алмазного порошка размером 5/3 мкм (ГОСТ 9206-80). Измерение проводилось по ГОСТ 24461-80 (СТ СЭВ 1656-79). Результаты измерения представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты измерений вольтамперной характеристики экспериментального образца

Номер измерения	Прямое измерение		Обратное измерение	
	Напряжение, В	Ток, А	Напряжение, В	Ток, А
1	0	0	0	0
2	5	0,5	-5	-0,5
3	10	0,6	-10	-0,6
4	15	0,7	-15	-0,7
5	20	1	-20	-1
6	25	10	-25	-10

Из полученных результатов следует, что вольтамперная характеристика образца имеет симметричный и нелинейный вид. Образец имеет выраженный варисторный эффект с напряжением открытия 20 В и способен работать в прямом и обратном направлении тока.

Ведущий специалист
ООО «ТВИНН»

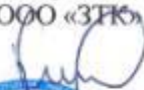


Кудряшов О.Ю.

				ТИ СТО 1.0.01-15 004		ГОСТ 3 1105-2011 Лист 1		Листов 9																																																			
ООО «Завод технической керамики» УТВЕРЖДАЮ: Генеральный директор ООО «ЗТК» П. С. Бешенков "10" февраля 2021 г. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ на получение аддитивно сформированных алмазных пластин Срок введения с 10 февраля 2021г																																																											
<table border="1"> <tr> <td>Дубликат</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Взам.</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Подп.</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </table>										Дубликат										Взам.										Подп.																													
Дубликат																																																											
Взам.																																																											
Подп.																																																											
<table border="1"> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>Разраб.</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>Проверил</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>Т. Контр.</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>Н. контр.</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Изм.</td> <td>Лист</td> <td>№ документа</td> <td>Подпись</td> <td>Дата</td> <td>Утвердил</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </table>															Разраб.										Проверил										Т. Контр.										Н. контр.					Изм.	Лист	№ документа	Подпись	Дата	Утвердил				
					Разраб.																																																						
					Проверил																																																						
					Т. Контр.																																																						
					Н. контр.																																																						
Изм.	Лист	№ документа	Подпись	Дата	Утвердил																																																						
<table border="1"> <tr> <td>ТИ</td> <td colspan="9">Технологическая инструкция</td> </tr> </table>										ТИ	Технологическая инструкция																																																
ТИ	Технологическая инструкция																																																										

КОД ОКП 6365631000

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ООО «ЗТК»



П.С. Бешенков
2021 г.



АДДИТИВНО СФОРМИРОВАННАЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ
АЛМАЗНАЯ ПЛАСТИНА

Технические условия
ТУ 26.11.22.190-001-279560342021

Изм. №	Подп. и дата	Взам. инв. №	Изм. №	Подп. и дата

2021

ПРИЛОЖЕНИЕ В. ПАТЕНТЫ НА ИЗОБРЕТЕНИЯ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ
НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2698885

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОБЪЕМНЫХ АЛМАЗНЫХ
СТРУКТУР**

Патентообладатель: *Общество с ограниченной ответственностью
"ТВИНН" (RU)*

Авторы: *Ерёмин Сергей Александрович (RU), Леонтьев Игорь
Анатольевич (RU), Яшнов Юрий Михайлович (RU)*

Заявка № 2018144284
Приоритет изобретения 14 декабря 2018 г.
Дата государственной регистрации в
Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 30 августа 2019 г.
Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 14 декабря 2038 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Ивлиев



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2707609

**СПОСОБ АДДИТИВНОГО ФОРМИРОВАНИЯ
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ИЗДЕЛИЙ**

Патентообладатель: *Общество с ограниченной ответственностью
"ТВИНН" (RU)*

Авторы: *Аникин Вячеслав Николаевич (RU), Ерёмин Сергей
Александрович (RU), Леонтьев Игорь Анатольевич (RU),
Кудряшов Олег Юрьевич (RU), Яшинов Юрий Михайлович
(RU), Сеницын Дмитрий Юрьевич (RU), Колесникова
Анастасия Михайловна (RU)*

Заявка № 2018121321

Приоритет изобретения 08 июня 2018 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 28 ноября 2019 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 08 июня 2038 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

