

## Metody wytwarzania syntetycznych diamentów

Ewa Szawara<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Student/ka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

**Streszczenie:** W artykule została przedstawiona historia wytworzenia syntetycznego diamentu oraz jego własności. Dodatkowo opisano ideę metody wzrostu diamentów syntetycznych w wysokiej temperaturze i pod wysokim ciśnieniem (HPHT), w szczególności skupiono się na prasie sześcienniej. Scharakteryzowano również ideę wytwarzania diamentów metodą osadzania z fazy gazowej CVD.

**Abstract:** The article lists the properties of diamonds. The brief history of synthetic diamond production is also presented. The article describes the idea of the method of growth of synthetic diamonds at high temperature and under high pressure (HPHT), in particular, it focuses on the cubic press. It also describes the idea of producing diamonds using the CVD gas phase deposition method.

**Słowa kluczowe:** diament syntetyczny, HPHT, prasa sześcienna, CVD, MPCVD.

### 1. WSTĘP

Sztucznie wytworzone diamenty do celów komercyjnych otrzymywane są w wielu laboratoriach na świecie jak i w Polsce. Zainteresowanie wytworzeniem diamentu zostało wzmożone w XVIII wieku, gdy naukowcy odkryli, że po spaleniu diamentu, uzyskuje się materiał węglowy. Od tego momentu zostało podjęte wiele prób wytworzenia diamentu z materiałów węglowych.

Do wytwarzania syntetycznych diamentów są stosowane główne dwie metody. Metoda HPHT (high-pressure, hightemperature) symulująca procesy zachodzące w skorupie ziemskiej oraz metoda CVD (chemical vapore deposition) niskociśnieniowa metoda wzrostu diamentów. W metodzie CVD warstwy powstają po aktywacji prekursorów składających się cząsteczek wodoru i gazu zawierającego węgiel. Diamenty wytworzone metodą HPHT są niewielkich rozmiarów co ogranicza ich wykorzystanie, dlatego też została rozwinięta metoda pozwalająca wytworzyć powłoki diamentowe o większych rozmiarach na różnych podłożach, dzięki czemu diamenty te znalazły wiele nowych zastosowań. Warstwy które zostały otrzymane w procesach CVD posiadają zatem wszelkie zalety diamentu naturalnego, a więc wysoką twardość, odporność mechaniczną i chemiczną, wysokie przewodnictwo temperaturowe, bliskie zeru przewodnictwo elektryczne.

## 2. WŁAŚCIWOŚCI ORAZ HISTORIA SYNTETYCZNEGO DIAMENTU

Diament jest jedną z sześciu istniejących w przyrodzie odmianą alotropową węgla. Diament posiada unikalną kombinację właściwości takich jak: twardość, przewodność cieplna, obojętność chemiczna i termiczna, ścieranie odporność oraz wyjątkową kombinacją własności optycznych, fizycznych, chemicznych i biomedycznych[3].

Naturalny diament monokrystaliczny jest najtwardszym znanym materiałem, który osiąga twardość rzędu 8000÷10000 HV. Ważną cechą diamentu jest jego sztywność oraz moduł sprężystości, który przewyższa moduł sprężystości innych znanych materiałów. Wysoka przewodność cieplna diamentu zmniejsza intensywność zużycia narzędzi skrawających wykonany z tego rodzaju materiału [4,7].

Struktura diamentu przyczynia się do jego unikalnych właściwości optycznych, tj. transparentność i współczynnik załamania światła, a symetria sieci krystalicznej powoduje powstanie czystych wiązań kowalencyjnego, które odpowiadają za brak aktywności optycznej w podczerwień [4,7].

Właściwości syntetycznych diamentów są bardzo podobne do monokrystalicznego diamentu, co jest zaprezentowane w tabeli 1. Te właściwości sprawiają, że diament jest atrakcyjnym materiałem dla szerokiego zakresu zastosowań. Diamenty dzieli się na cztery kategorie: naturalne, syntetyczne wysokociśnieniowe, osadzone z fazy chemicznej i diamentopodobny węgiel[2].

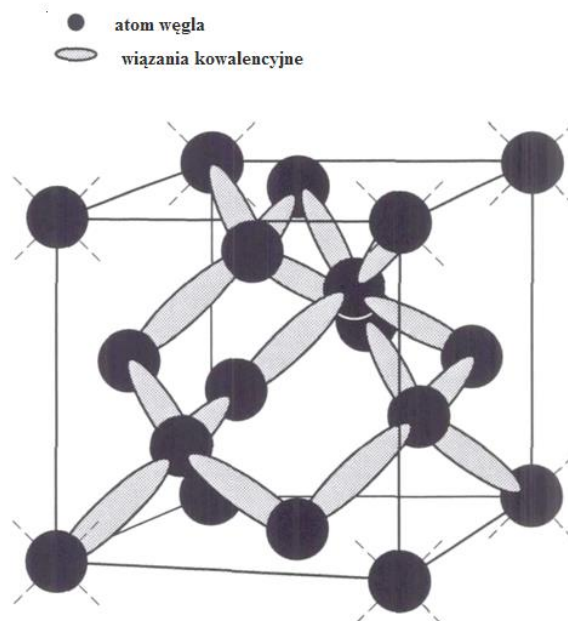
Tabela.1 Właściwości syntetycznego diamentu i monokrystalicznego diamentu[3].

*Table 1. Specification of synthetic diamond and single crystal diamond.*

	Syntetyczny diament	Monokrystaliczny diament
Gęstość ( $\text{g cm}^{-3}$ )	2,8-3,51	3,515
Pojemność cieplna w 27°C ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	6,9	6,195
Przewodność cieplna w temp. 25 ( $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	2100	2200
Współczynnik rozszerzalności cieplnej w 25-200 °C ( $\times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ )	~2,0	0,8-1,2
Pasma wzbronione (eV)	5,45	5,45
Elektron (n)	1350-1500	2200
Dziura elektronowa (p)	480	1600
Rezystywność elektryczna (cm)	$10^9$ - $10^{16}$	$10^{16}$
Moduł Younga (GPa)	820-900	910-950
Twardość Vickersa (GPa)	50-100	57-104
Współczynnik załamania światła w 10 $\mu\text{m}$	2,34	2,40

Diament jest metastabilny w temperaturze pokojowej i ciśnieniu atmosferycznym, występuje w strukturze sześcienniej z kowalencyjnym wiązaniem  $\text{sp}^3$  pomiędzy atomami węgla

(rys1). Głównymi płaszczyznami krystalograficznymi diamentu są płaszczyzna: regularna (100), dwunastościan (011) i ośmiościan (111). Wzrost na tych płaszczyznach zależy od temperatury i ciśnienia, oraz środowiska chemicznego panującego w trakcie wzrostu syntetycznego diamentu, co z kolei decyduje o jego kształcie i morfologii[1,2].



Rysunek 1 Reprezentacja struktury sieci z zaznaczonymi wiązaniami kowalencyjnymi[2].

*Figure 1 Representation of lattice structure with covalent bonding*

Bezpośrednia przebudowa grafitu w diament wymaga temperatury 2200°C i ciśnienia wyższego niż 10,35 GPa[5]. Zapewnienie tych warunków było pierwszą z przeszkód w produkcji syntetycznych diamentów. W 1955r korporacja General Electric (GE) wynalazła prasę wysokiego ciśnienia/temperatury zwaną „Belt”, która była w stanie wytworzyć ciśnienie powyżej 10 GPa i temperatury powyżej 2 000°C. Tym samym GE głosiła pierwszą syntezę diamentu - opatentowaną technologie syntezy metodą ciśnieniową HPHT (High Pressure High Temperature). W 1953 r. szwedzka firma ASEA również zsyntezowała diament przy użyciu bardziej skomplikowanej 6-kowadłowej prasy, jednakże nie opublikowano tego faktu z obawy przed kradzieżą wyników badań przez konkurencyjne firmy. W 1968 r. Angus i in. zastosowali technikę niskotemperaturowego i niskociśnieniowego osadzania z fazy gazowej (CVD), dzięki której z powodzeniem zsyntetyzowali filmy diamentowe na naturalnym diamencie. Jednak, jakość filmu była słaba. W 1982 roku Kamo i Matsumoto zsyntetyzowali mikrokrystaliczne filmy diamentowe na heterogenicznych podłożach poprzez wynalezienie plazmy mikrofalowej CVD (MPCVD) i CVD na gorąco (HFCVD). Od tego momentu na całym świecie rozpoczęły się intensywne badania prowadzone przy użyciu metod CVD. Z początkiem XXI wieku motywacja do poszukiwania diamentów klasy elektronicznej spowodowała rozwój płytek i wafli monokrystalicznego diamentu (SCD).[1,4,9,10,13]

### **Podział diamentów naturalnych**

Jedyna powszechnie akceptowana klasyfikacja diamentów oparta jest na naturze i ilości zanieczyszczeń zawartych w strukturze krystalicznej. Diament, syntetyczny lub naturalny, nigdy nie jest całkowicie wolny od zanieczyszczeń. Zanieczyszczenia te są podzielone na dwa

główne typy: zanieczyszczenia sieciowe (typ I), które składają się z wtrąceń w sieci krystalicznej- obcy atom zastępuje atom węgla; oraz wtrącenia, (typ II), są to oddzielne cząstki, które zwykle nie są częścią sieci krystalicznej. Zanieczyszczenia te składają się z atomów glinu, magnezu lub wapnia. Wyłącznie atomy pierwiastków azotu i boru mogą być zlokalizowane wewnątrz sieci w sieć krystalicznej diamentu, pierwiastki te mają promienie porównywalne ze średnicami atomowymi, dzięki czemu łatwo mieszczą się w obrębie struktury diamentu[1,2,4].

- Typ Ia – Stanowi 98% całkowitego wydobycia diamentów naturalnych. Zawiera znaczne ilości azotu (około 1%).
- Typ Ib – Stanowi 1% całkowitego wydobycia. Zawiera do 0, 2% azotu równomiernie rozproszonego. Do tej grupy należą prawie wszystkie diamenty syntetyczne.
- Typ IIa – Prawie nie zawiera azotu. Rzadko występuje w przyrodzie.
- Typ IIb – Zawiera domieszkę boru – posiada błękitną barwę, jest półprzewodnikiem

### 3. METODY WYTWARZANIA SYNTETYCZNYCH DIAMENTÓW

Istnieją dwie główne metody uprawy syntetycznych diamentów. Obie opcje wymagają zarodka diamentowego - pojedynczego kryształu - z którego może powstać większy kamień[1,4].

#### 3.1 HTHP

Metoda wzrostu w wysokiej temperaturze i pod wysokim ciśnieniem (HTHP) wykorzystuje powielanie naturalnego diamentu poprzez symulowanie warunków wysokociśnieniowych i wysokotemperaturowych podobnych do procesów zachodzących w skorupie ziemskiej. Metoda wzrostu HTHP używa jako katalizatora/rozpuszczalnika stopy metali pod wysokim ciśnieniem i w wysokiej temperaturze, mające na celu przyspieszenie tempa wzrostu wysokiej jakości monokryształu diamentu. Wprowadzając ziarno monokrystalicznego diamentu do komory reakcyjnej, technika HTHP przekształca grafit w diament w określono zaprojektowanych warunkach chemiczno-fizycznych[4,6,14].

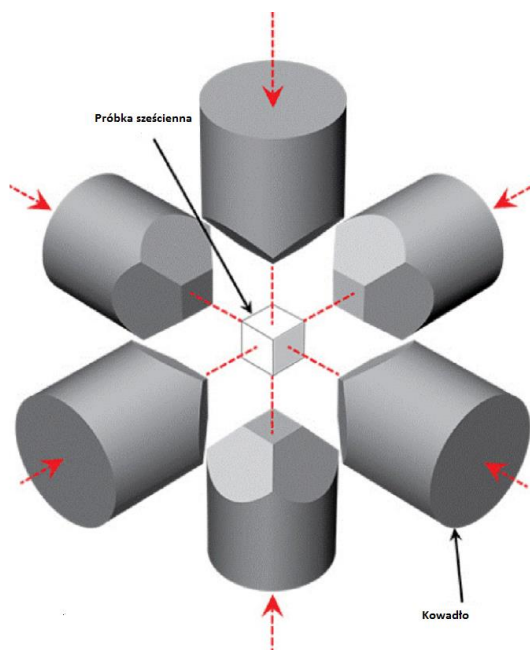
Dobór pierwiastków stopowych polega na dopasowaniu ich specjalnej zewnętrznej struktury elektronowej i stałej sieci krystalicznej. Dzięki zastosowaniu stopu metalu we wnęce reakcyjnej wymagana energia syntezy diamentów pokonuje maksymalną barierę energetyczną; najczęściej stosowanymi metalami są Fe, Ni, Co i ich stopy, które wykazują silne powinowactwo z węglem, co powoduje, że atomy węgla dość intensywnie się w nich rozpuszczają ułatwiając przemianę grafitu w diament [6,14].

Na dzień dzisiejszy prasy diamentowe HTHP są sprzętem, którego maksymalna temperatura osiąga około 2500°C, a ciśnienie wynosi do 100 GPa. Zasada wywarzenia wysokiego ciśnienia opiera się na jednej prostej teorii: wraz ze spadkiem objętość wzrasta ciśnienie. Wyższe temperatury oraz czas trwania procesu wzrostu stwarzają potrzebą surowszych wymagań w stosunku do aparatury[6].

W metodzie HPHT istnieją trzy główne konstrukcje pras stosowane do dostarczania ciśnienia i temperatury niezbędnej do wytworzenia syntetycznego diamentu: prasa taśmowa, prasa sześcienna i prasa z rozszczepioną kulą (BARS). Nasiona diamentów są umieszczane na dole prasy. Wewnętrzna część prasy jest ogrzewana powyżej 1400°C i topi metal użyty, jako katalizator. Stopiony metal rozpuszcza źródło węgla o wysokiej czystości, które jest następnie transportowany do zarodków diamentu i wytrąca się, tworząc duży syntetyczny diament[6,9].

Najbardziej popularna prasa HPHT używana w przemyśle jest to prasa sześcienna (rys.2). Jest to typ narzędzia używanego do deformacji z użyciem wielu kowadeł, który wykorzystuje

sześć sześciątów ułożonych prostopadle, w celu zapewnienia niezależnego zwiększania ciśnienia i deformację próbki. Cztery kowadła są ustawione poziomo pod kątem 90 stopni, a pozostałe dwa są ustawione pionowo w stosunku do komory, aby osiągnąć symetryczną sześcienną przestrzeń dla wnęki reakcyjnej. System jest wyposażony w hydrauliczną stację pomp zapewniającą stabilne ciśnienie w procesie HTHP, a także elektryczny system grzewczy i wodny system chłodzenia kowadeł, w celu osiągnięcia stałego gradientu temperatury podczas wzrostu diamentu. Średnica próbki sześcienniej wynosi 50–80 mm, dlatego też jest możliwe wprowadzenie więcej niż jednego ziarna kryształu do reakcji, jak to się dzieje w przypadku procesów BARS i Belt. Prasa sześcienna wytwarza obecnie, każdego roku ponad 90% diamentów monokrystalicznych wykorzystywanych w aplikacjach ściernych, jubilerskich i super twardych [8,6].



Rysunek 2 Prasa HPHT - schemat prasownicy sześcienniej[8]

*Figure 2 Schematic illustration of cubic press*

Obecnie produkcja diamentów HTHP wnosi duży wkład w przemysł produkcyjny, a wytworzone diamenty stosowane są, jako proszki ściernie, wiertła i narzędzia skrawające(rys 3). Po dziesięcioleciach rozwoju, ze względu na obniżenie kosztów utrzymania pras i zwiększenie rozmiaru i polepszenie jakości uzyskiwanych diamentów, diamenty HTHP udostępniane są również na rynku biżuterii. Przez ostatnie 20 lat rozwijana technologia wzrostu diamentów CVD przyciąga coraz większą uwagę w przemyśle. Dla wytworzenia monokrystalicznego diamentu najlepszą opcją, jako materiału podłoża podczas wzrostu metodą CVD jednokrystalicznego diamentu są wysokiej jakości diamenty HTHP (100) o niskiej gęstości dyslokacji zanieczyszczeń[6].



Rysunek 3 Zdjęcie diamentów naturalnych (po lewej) i diamentów wykonanych HPHT (po prawej)[16]

Figure 3 Picture of natural diamond (left) and synthetic diamond made by HPHT press (right)

### 3.2 CVD - osadzanie z fazy gazowej

Proces CVD jest zupełnie inny od naturalnego procesu formowania diamentu oraz od ciśnieniowej metody HPHT. W procesie CVD diament hodowany jest z ogrzewanej (900-1200°C) mieszaniny gazów węglowodorowego i wodoru, w komorze próżniowej, przy bardzo niskich ciśnieniach[4,13,15,16].

W wyniku procesu na powierzchni podłoża odkładają się określone materiały, które są produktami reakcji chemicznych gazów, zachodzących przy powierzchni. Cząsteczki prekursorów zawierających węgiel w fazie gazowej wymagają aktywacji. Aktywacja różni się od metod CVD np. aktywacja termiczna HFCVD, wyładowanie jarzeniowe DC i FC, mikrofalowo czy też za pomocą palnika jarzeniowego. Prekursorami są najczęściej metan i wodór z dodatkiem niewielkiej ilości tlenu, ale także może być to etan, propan lub acetylen[4,15,16,21].

Mechanizm, dzięki któremu powstają warstwy diamentowe w procesie osadzania składa się z wielu procesów chemicznych i fizycznych, które zachodzą w fazie gazowej i na granicy faz[13].

W uproszczeniu proces CVD można scharakteryzować w kilku krokach:

Po pierwsze, następuje transport gazów reakcyjnych, które są następnie mieszane przed wprowadzeniem do miejsca oddziaływania plazmy. Następuje aktywacja w wyniku, której następuje rozkład gazów na atomy i rodniki. Zachodzą reakcje w fazie gazowej, kolejno występuje adsorpcja rodników na powierzchni podłoża oraz reakcje pomiędzy rodnikami zaadsorbowanymi i atomami w fazie gazowej, co skutkuje zarodkowaniem i wzrostem diamentu [13,15-18].

Składnikiem głównym jest atomowy wodór, powstający w plazmie na skutek dysocjacji w zderzeniu z elektronem. W plazmie wytworzonej w procesie aktywacji zachodzą reakcje chemiczne między wodorem i węglowodorami. Aktywator w postaci plazmy nie styka się z powierzchnią, ale znajdują się bezpośrednio nad powierzchnią próbki. Mechanizmem transportu jest dyfuzja bądź konwekcja[16,17,18,20,21].

Ważnym krokiem do optymalizacji własności warstwy diamentowej jest zarodkowanie diamentu na powierzchni. Wpływ na proces zarodkowania ma zarówno przygotowanie jak i rodzaj podłoża, na którym następuje wzrost diamentu. Własności zależne od optymalizacji to

wielkość ziarna, adhezja, gładkość czy przezroczystość wytworzonego syntetycznego diamentu[16,18].

### **Uproszczony proces wzrostu syntetycznego diamentu**

Powierzchnie diamentu wysyca się wodorem co ogranicza miejsca, w które mogą być zaadsorbowane węglowodory, zmniejszając przy tym możliwość migracji zaadsorbowanych rodników. W reakcji następuje oderwanie przez gazowy wodór atomu wodoru z powierzchni substratu tworząc  $H_2$ , powstaje miejsce aktywne. Miejsce pozostawione na powierzchni substratu może zostać zajęte przez cząsteczkę  $CH_3$ . Jeżeli dojdzie do podobnej sytuacji w miejscu obok, a atomowy wodór oderwie się z grupy węglowej utworzy rodnik. Między rodnikiem i najbliższą grupą węglową zachodzić może reakcja zamykająca pierścień, wiążąca dwa węgle w sieci diamentu. Podczas wzrostu na powierzchni diamentu mogą powstawać inne odmiany alotropowe węgla, które traktowane są jako zanieczyszczenia. Dlatego też w trakcie dynamicznego procesu materiał jest odkładany na powierzchni próbki i w tym samym czasie trawiony za pomocą wodoru atomowego bądź tlenu. Wiązania występujące w innych alotropowych odmianach węgla  $sp^2$  są trawione szybciej od wiązań występujących w diamencie, stwarzając możliwość zarodkowania i wzrostu warstwy diamentowej[4,13,18,20,21].

Większość makroskopowych materiałów stałych można podzielić na trzy klasy - amorficzne, polikrystaliczne i monokrystalowe. Materiały amorficzne charakteryzują się brakiem uporządkowania sieciowego. Obejmują one szkła, tworzywa sztuczne i węgle diamentopodobne (DLC). Materiały polikrystaliczne są powszechnie stosowane w przemyśle, są to w większości metale bądź stopy metali. Składają się one z małych pojedynczych kryształów (ziaren) ściśle związanych połączeniami, granicami fazowymi. Najbardziej występującą grupą są monokryształy, które można znaleźć w naturze np. diamenty lub okazjonalne kryształy skalne[17,19,21].

Diament hodowany metodą CVD można podzielić na dwie z tych kategorii - polikrystaliczną i monokrystaliczną.

Diament monokrystaliczny powstaje w wyniku wzrostu homoepitaksjalnego, w którym ziarno lub substrat to diament monokrystaliczny (naturalny, HPHT lub CVD). Polikrystaliczny diament powstaje ilekroć występuje wzrost na podłożu innym niż diament[16,21].

W przeciwieństwie do wielu innych materiałów polikrystalicznych, struktura ziarnista polikrystalicznego diamentu ma nie jednolity skład. Ziarna układają się w preferowanym kierunku i różnią się rozmiarem. Wynika to z procesu wzrostu, gdzie duża gęstość miejsc zarodkowania zostaje utworzona początkowo na podłożu. Każde z tych miejsc rośnie, ale ziarna o uprzywilejowanych kierunkach i orientacjach wzrastają preferencyjnie w stosunku do mniej uprzywilejowanych ziaren. Konkurencja wzrostu wielkość ziaren zwiększa o około 10% grubość warstwy[3,16].

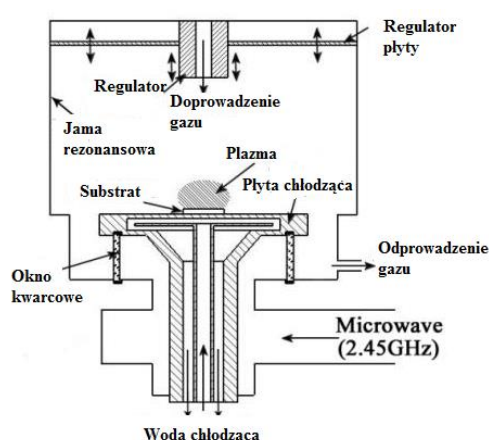
Polikrystaliczny diament może być uprawiany na dużych obszarach. Monokrystaliczne diamenty o podobnych rozmiarach nie są dostępne. Diamenty HPHT są ograniczone wielkością miejsca reakcyjnego i stabilnością procesu, a największy z nich został zsyntetyzowany na 20 mm. Poczyniono postępy w zwiększaniu rozmiaru diamentu poprzez syntezę CVD do około 10 mm. Monokrystaliczne syntetyczne diamentowe płytki CVD o powierzchni do 8 mm kwadratowych które są już dostępne na rynku. Sposoby łączenia wielu pojedynczych kryształów diamentowych razem, aby utworzyć pojedynczy kryształ o większej powierzchni, były również przedmiotem różnych zgłoszeń patentowych[29,30]. Niestety na ogół proces ten



wykazuje wiele problemów heteroepitaksji, przez co nie jest uważany za powszechnie używany[16].

### MPCVD

Najbardziej rozpowszechnioną metodą wzrostu diamentów syntetycznych CVD jest metoda MPCVD używająca plazmę, jako aktywatora cząstek reagenta. Temperatura podłoża w tym procesie wynosi 700-1100°C a ciśnienie podczas procesu kształtują się w zakresie od kilku do kilkunastu Torr. Plazma zostaje utworzona przez falę elektromagnetyczną o wysokiej częstotliwości (2,45 GHz) i dużej mocy (kW), która odpowiada za wzrost na podłożu substratu (rys.4). Do wyhodowania diamentu jednokrystalicznego, można użyć diamentu (HPHT), (100) jako materiał podłoża. [16,22,23].



Rysunek 4 Schemat reaktora MPCVD [28]

Figure 4 Schematic of the MPCVD reactor

Jest to proces bez elektrodowy i dlatego energooszczędny, ponieważ plazma nie formuje się wokół elektrody jak w przypadku CVD wspomaganego plazmą prądu stałego. Stabilność i odtwarzalność plazmy nie izotermicznej pozwala na ciągłość osadzania warstw diamentowych, przez wiele godzin lub dni. Zwiększona dostępność zasilacza mikrofalowego i aplikatorów o mocy 1-2 KW (ponieważ tempo wzrostu jest proporcjonalne do mocy mikrofal) pozwala używać łatwo dostępnych jednostek modułowych[22].

### 3. ZASTOSOWANIE

Diamenty syntetyczne są szeroko stosowane w różnych dziedzinach. Kluczowe obszary zastosowania są następujące[13,16, 22-27]:

- Sprzęt akustyczno-elektroniczny na bazie syntetycznych diamentów ma oscylacje elektromagnetyczne, które aktywują hiperszum wibracji akustycznych o częstotliwości od 1-2 GHz. Jest to znacząca poprawa w porównaniu z analogicznym systemem, którego częstotliwości były ograniczone tylko do 10 GHz.
- Opracowywanie ultradźwiękowych końcówek wiertel z syntetycznego diamentu stosowanych w chirurgii stomatologicznej.



- Narzędzia PCD (diamenty PC) są stosowane w różnych typach narzędzi obróbczych. Diamentowe końcówki wielkości mikrona są wstawiane do metalowej, zwykle kobaltowej matrycy, co czyni ją twardszą. Narzędzia PCD są używane do obróbki aluminium dla przemysłu motoryzacyjnego. Wiertła PCD są również wykorzystywane do wiercenia ropy i gazu. Do wyrobu past termoprzewodzących.
- Wszystkie rodzaje aplikacji elektronicznych i elektrycznych, w których gromadzenie się ciepła może poważnie obniżyć wydajność lub zniszczyć delikatne obwody.
- Jako „radiator” dla wrażliwych elementów stosowanych w branży telekomunikacyjnej i w urządzeniach mikroelektronicznych.
- Zarówno procesy CVD, jak i HPHT są również wykorzystywane do tworzenia optycznie przezroczystych kowadeł diamentowych jako narzędzi do pomiaru właściwości elektrycznych i magnetycznych materiałów pod ultra wysokim ciśnieniem z wykorzystaniem komory diamentowej.
- W produkcji optyki laserowej, w której syntetyczny diament zapewnia optymalne okna wyjściowe dla laserów CO<sub>2</sub>.
- Syntetyczne produkty na bazie diamentów stosuje się w przemysłowym i domowym uzdatnianiu wody.
- W zaawansowanych zastosowaniach opieki zdrowotnej, takich jak terapia pacjentów z rakiem oka, w których syntetyczne detektory promieniowania na bazie diamentu zapewniają dostarczenie prawidłowej dawki promieniowania w celu precyzyjnego leczenia tkanki dotkniętej rakiem.
- Z diamentów monokrystalicznych tworzy się końcówki skalpeli chirurgicznych stosowanych w chirurgii okulistycznej i neurochirurgii.
- W detektorach cząstek stałych stosowanych w dużym zderzaczach hadronów w CERN w Szwajcarii
- Do wyrobu twardościomierzy oraz igieł fonograficznych.
- W jubilerstwie do wyrobu biżuterii.

#### 4. PODSUMOWANIE

W pracy zostały omówione metody wytwarzania syntetycznego diamentu oraz jego kluczowe zastosowania.

W punkcie drugim zostały scharakteryzowane własności monokrystalicznego i syntetycznego diamentu. Syntetyczny diament cechuje się niemal identycznymi właściwościami co monokryształ. By przekształcić grafit w diament wymagane jest dostarczenie wysokiej ilości energii, co związane jest z wysoką temperaturą 2200°C oraz ciśnieniem nie mniejszym niż 10,35 GPa. Pierwszy raz w historii wytworzenie syntetycznych diamentów dokonane zostało przez zespół naukowców kompanii General Electric przy pomocy wynalazonej prasy HPHT (Pressure High Temperature) nazwanej Belt, w roku 1955. Trzydzieści lat później w roku 1968 została użyta po raz pierwszy metoda CVD do zsyntezowania filmów diamentowych. W 1982 roku Kamo i Matsumoto poprzez wynalezienie plazmy mikrofalowej CVD (MPCVD) i CVD na gorąco (HFCVD), odpowiednio, zsyntezowali mikrokryształiczne filmy diamentowe na heterogenicznych podłożach, co dało początek technikom wytwarzania z użyciem metod CVD.

Następnie w punkcie 3 zostały opisane metody wytwarzania syntetycznych diamentów. Pierwszą z nich jest metoda HTHP, która poprzez symulację warunków wysokociśnieniowych i

wysokotemperaturowych, co pozwala na powielanie naturalnych diamentów. Najbardziej popularną prasą jest prasa sześcienna używająca aż sześciu kowadeł, w celu uzyskania jak największego ciśnienia. Prasa ta wyposażona jest w system zapewniający stabilne ciśnienie, elektryczny system grzewczy i system chłodzenia kowadeł. Większa komora próbki pozwala na wprowadzenie więcej niż jednego ziarna co z kolei pozwala na zwiększenie wydajności procesu. Dlatego też prasa sześcienna jest w dużym stopniu używana w produkcji monokrystalicznych diamentów.

Drugą z metod jest prężnie rozwijająca się przez ostatnie 20 lat technologia wzrostu diamentów CVD (chemical vapor deposition). Proces ten jest odmienny od wysoko ciśnieniowej i wysoko temperaturowej metody HPHT, prowadzony jest w niskich ciśnieniach i niższych temperaturach (900-1200°C). W procesie CVD używane są mieszaniny gazów węglowodorowych i wodoru, które są poddane temperaturze procesu. Przyrost warstwy odbywa się za pomocą dyfuzji i adsorpcji.

W celu optymalizacji własności warstwy diamentowej ważne jest odpowiednie dobranie oraz przygotowanie materiału podłoża, które mają pozytywny wpływ na proces zarodkowania diamentu na powierzchni substratu. Własności zależne od optymalizacji to wielkość ziarna, adhezja, gładkość czy przezroczystość syntetycznego diamentu.

Najbardziej rozpowszechnioną metodą wzrostu diamentów spośród różnych metod CVD jest metoda MPCVD (Microwave Plasma Chemical Vapour Deposition), za pomocą której najskuteczniej tworzone są diamenty monokrystaliczne (SCD) o najlepszych i przewyższających własnościach diamenty polikrystaliczne, diamenty HPHT oraz naturalne diamenty. Są to własności pożądane w zastosowaniach elektronicznych.

Ostatnim punktem pracy jest opis zastosowania syntetycznych diamentów. Diament polikrystaliczny najczęściej używa się jako materiały ścierny, jako pasty termoprzewodzące czy też w produkcji biżuterii. Monokryształy są wykorzystywane do szczególnie wymagających aplikacji np. jako narzędzia obróbcze, w chirurgii, w produkcji półprzewodników.

## LITERATURA

1. M. Liao, B. Shen, Z. Wang, Ultra-Wide Bandgap Semiconductor Materials, *Materials Today*, 2019, 111-261
2. M. Kazuhisa Structures and Mechanical Properties of Natural and Synthetic Diamonds, Lewis Research Center, Cleveland, 1998
3. W. Ahmed, M. J. Jackson., *Surgical Tools and Medical Devices*, 9, Springer, 2016
4. R. S. Balmer, J. R. Brandon, S. L. Clewes, H. K. Dhillon, J. M. Dodson, I. Friel, i inni, Chemical vapour deposition synthetic diamond: materials, technology and applications, *Journal of Physics Condensed Matter*, 2009
5. H. Blatt, R. J. Tracy R J, *Petrology: Igneous, Sedimentary, and Metamorphic*, Freeman, 1996, 212
6. X. Wang, Y. Peng, Sh. Wang, D. Wang, X. Xua, HTHP synthetic diamonds, *Materials Today*, 2019, 113-134
7. P.M. Martineau, M.P. Gaukroger, K.B. Guy, S.C. Lawson, i inni., High crystalline quality single crystal chemical vapour deposition diamond, *J. Phys., Condens. Matter* 21, 2009, 364205.

8. Q.G. Han, M.Z. Li, Modeling of effective design of high pressure anvils used for large scale commercial production of gem quality large single-crystal diamond, *Diam. Relat. Mater.* 20, 2011, 969–973.
9. H.T. Hall, Some high-pressure, high temperature design considerations: equipment of use at 100000 atmospheres and 3000°C, *Rev. Sci. Instrum.* 29, 1958, 267–275.
10. <https://www.britannica.com/science/synthetic-diamond>
11. B. Deljanin, M. Alessandri, A. Peretti, M. Åström, NDT breaking the 10 carat barrier: World record faceted and gem-quality synthetic diamonds investigated, *Contributions to Gemology No. 15*, 2015, 1-7
12. M.A. Khan, H. S. Al-Salim, L. N. Arsanjani, Development of high temperature high pressure (HTHP) water based drilling mud using synthetic polymers, and nanoparticles, *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences* 45, 1, 2018, 99-108
13. I. D. Marinescu, W. Brian, R.B. Dimitrov, I. Inasaki, *Tribology of Abrasive Machining Processes*, 2004, 369-455
14. H. Kawarada, C. Wild, N. Herres, R. Locher, P. Koidl, Heteroepitaxial growth of highly oriented diamond on cubic silicon carbide, *J. Appl. Phys.* 81, 1997, 3490–3493.
15. J. Kwiatkowska, B. Rajchel, Ż. Świątkowska, T. Nowak, *Pierwsze Diamenty CVD w IFJ PAN, Instytut fizyki jądrowej im. Henryka Niewodniczańskiego Polskiej Akademii Nauk, Kraków, 2008*
16. P. Jina, W. Yua, Y. Zhanga, J. Wua,b, Z. Wanga, Homoepitaxial growth of single-crystal diamond, *Materials Today*, 2019, 164-180
17. W.D. Cassidy, E.A. Evans, Y.X. Wang, J.C. Angus, i inni, *Mater. Res. Soc. Symp.*, 339, 1994, 285–299.
18. P.W. May, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. Diamond thin films: a 21st century material*, School of Chemistry, 2000, 473-495
19. Microcrystalline Silicon Film Deposition from H<sub>2</sub>-He-SiH<sub>4</sub>, Using Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, *J. Electrochem. Soc.*, 145/8, 1998, 2900-2904
20. J. E. Butler, R.L. Woodin, L. M. Brown, P. Fallon., Thin film diamond growth mechanisms. *Phil. Trans. R. Soc. Lond*, 1993, 209–224.
21. H. J. Fecht, K. Brühne, *Carbon-based Nanomaterials and Hybrids: Synthesis, Properties, and Commercial Applications*, CRC Press, 2016
22. S. Kumar, M. Jadhav, R. Bajpai, D. Pant, D.S. Misra, K. Das Gupta, and R. Varma, Growth of Diamond by MPCVD Process, *Proceedings of the DAE Symp. on Nucl. Phys.* 58 (2013), 920-921
23. <https://betterdiamondinitiative.org/single-crystal-diamonds-grown-mpcvd-technique-outperform-others/>
24. W. Ahmed, H. Sein, N. Ali, J. Gracio, R. Woodward, Diamond films grown on cemented WC-Co dental burs using an improved CVD method, *Diamond and Related Materials.* 12 /8, 2003, 1300–1306
25. D. Jackson, C. Aracne-Ruddle, V. Malba, S. T Weir, S. A. Catledge, Y.K Vohra, Magnetic susceptibility measurements at high pressure using designer diamond anvils. *Rev. Sci. Instrum.*, 74 (4), 2003, 2467.
26. A. Denisenko, E. Kohn, Diamond power devices. Concepts and limits, *Diamond and Related Materials.* 14 3–7, 2005, 491–498.
27. G.P. Thomas ,*Synthetic Diamond Benefits and Applications*, AZoM, 2013
28. J. Piñero, Transition sharpness from intrinsic diamond to heavy boron doped diamond studied by CL and HAADF, *Conference: Diamond and Related Materials*, 2012

29. J. B. Donnet, H. Oulanti, T. Le Huu, M. Schmitt, Synthesis of large single crystal diamond using combustion-flame method *Carbon* 44(2):374-380,2006
30. R. Bhandari, Synthesis of large homoepitaxial monocrystalline diamond, Patent US7399358B2