



Сибирское отделение РАН
Институт геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева



Пальянов Ю.Н.

Функциональные монокристаллы синтетического алмаза: рост, свойства и перспективы применения



*Совещание СО РАН «Импортозамещение»
20-21 июля 2022 г., База СО РАН «Бухта»*

**зав. лабораторией экспериментальной минералогии и кристаллогенезиса
Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН**

- 1978 г. – Окончил геолого-геофизический факультет НГУ
- 1978-1982 г. – Институт геологии и геофизики СО АН СССР, Новосибирск, инженер
- 1982-1986 г. – СКТБ Монокристаллов СО АН СССР, Новосибирск, зав. сектором
- 1986-1996 г. – КТИ Монокристаллов, СО РАН, Новосибирск, зав. лабораторией
- 1996- н.вр. – ИГМ СО РАН, Новосибирск, зав. лабораторией
- 1983 г. – защита кандидатской диссертации (к.г.-м.н.)
- 1997 г. – защита докторской диссертации (д.г.-м.н.)
- 2007 г. – Лауреат премии имени А.Е. Ферсмана РАН

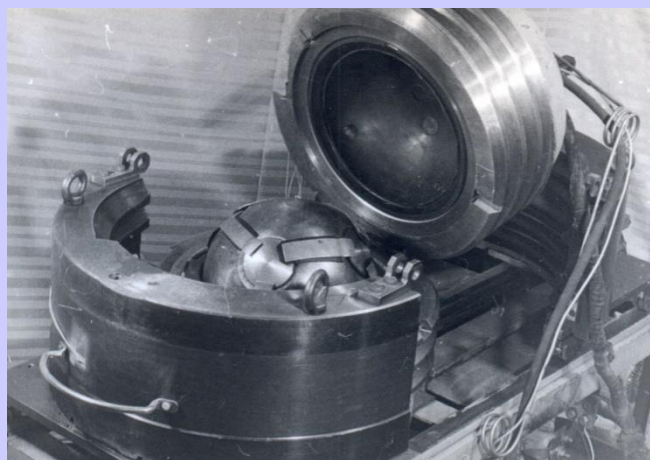
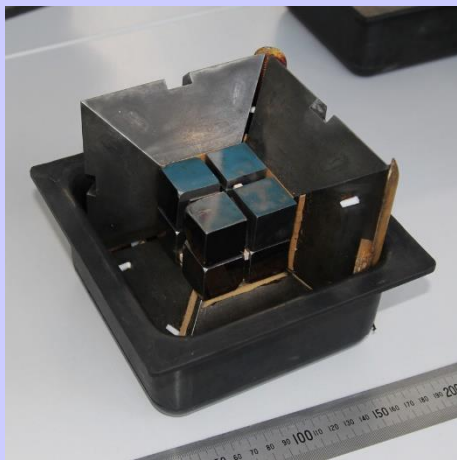
Основные направления исследований:

- методика и техника эксперимента при высоких давлениях
- экспериментальная минералогия, петрология и геохимия мантии Земли
- экспериментальное моделирование процессов генезиса алмаза
- **рост, реальная структура, свойства и применение монокристаллов алмаза**

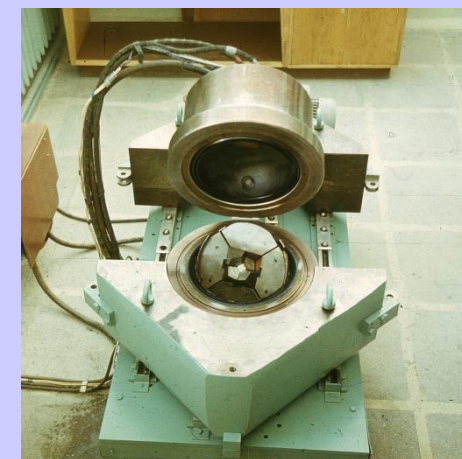
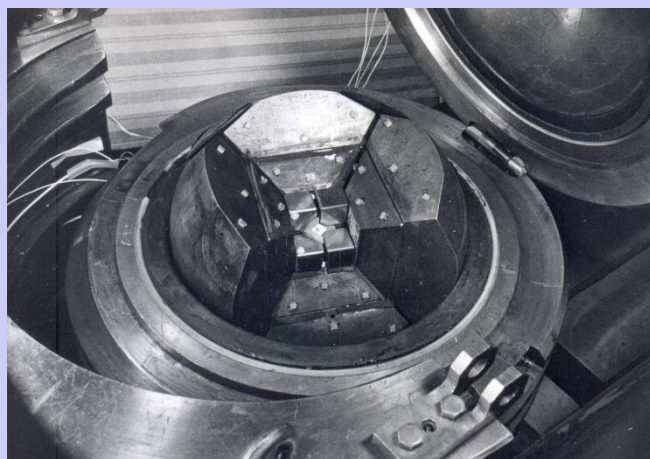
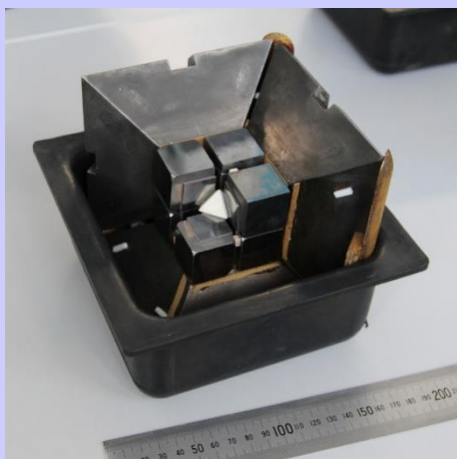
Функциональные монокристаллы синтетического алмаза: рост, свойства и перспективы применения

- Введение
- Аппаратура и методика
- Выращивание крупных высококачественных монокристаллов синтетического алмаза
- Разработка методов синтеза алмаза с заданными свойствами
- Перспективы применения синтетических алмазов в высокотехнологических областях науки и техники
- Основные результаты

Аппаратура и методика



Малиновский И.Ю.



**Многопуансонный аппарат
«разрезной куб», схема 6-8**

1976 г

**Беспрессовый аппарат
«резьбовой», схема 6/6-8**

1980 г

**Беспрессовый аппарат
«квадрат», схема 8-6**

1984 г

Оригинальная беспрессовая аппаратура высокого давления разработана в ИГМ СО РАН под руководством И.Ю. Малиновского

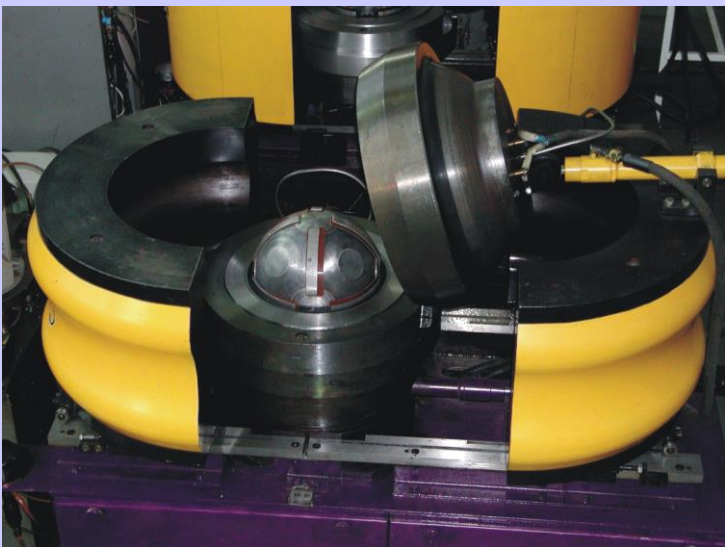
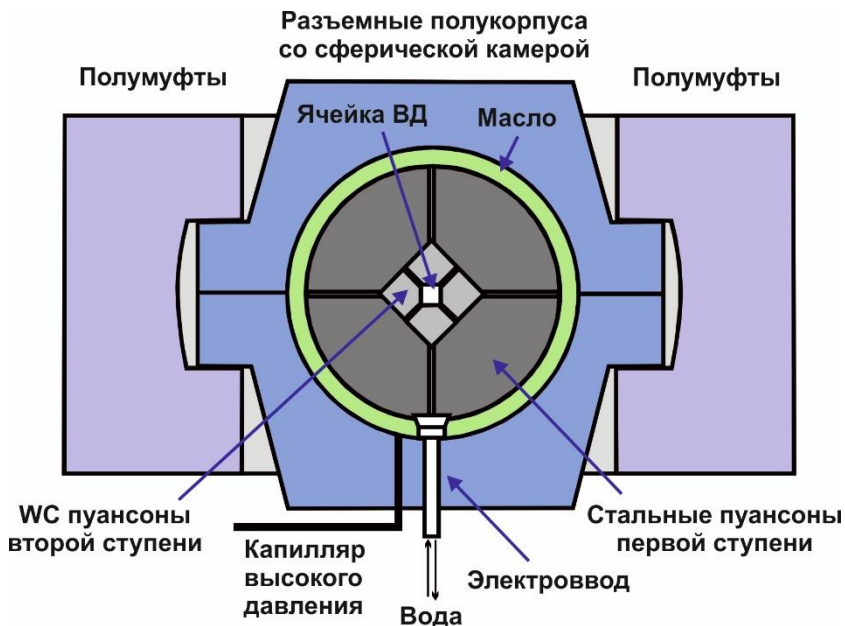


Схема аппарата



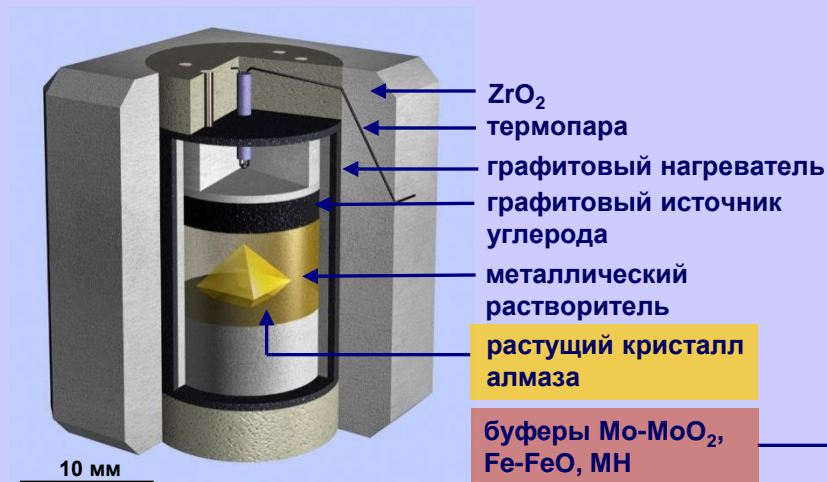
Основные преимущества аппаратов БАРС

- оптимальные габариты (2,2 x 1,0 x 1,2 м);
- низкая металлоемкость (3 тонны);
- низкая энергоемкость (1,5 - 2 квт/час);
- заменяемость многопуансонного блока;
- многоосное сжатие ячейки;
- эффективная система охлаждения;
- многоканальность измерений;

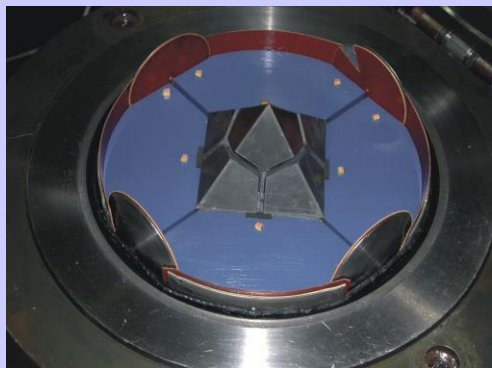
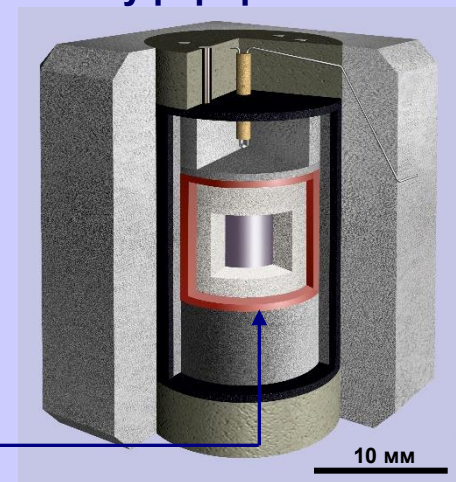
Ячейки высокого давления



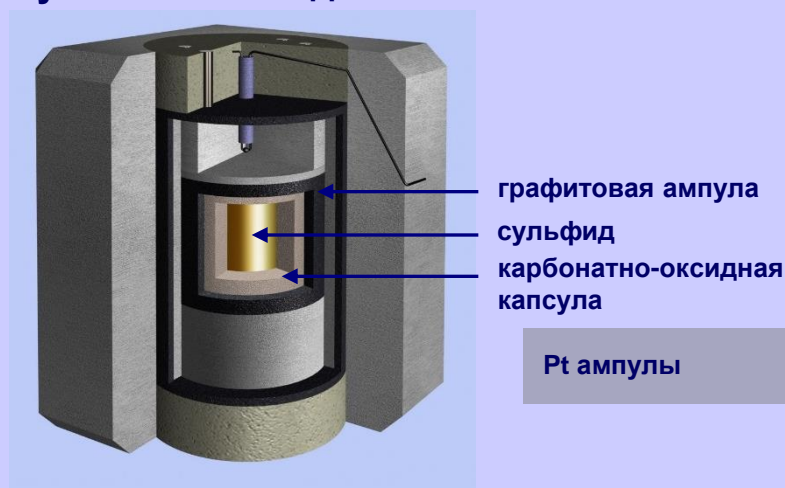
Рост алмаза



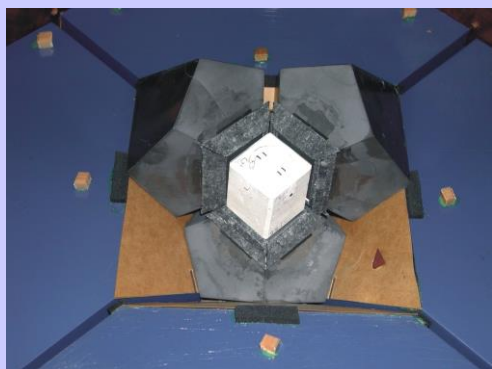
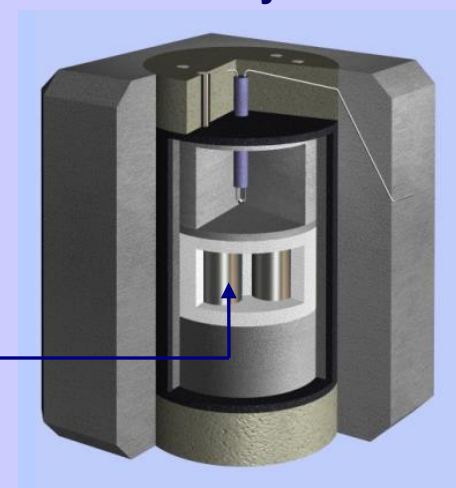
Буферирование



Изучение взаимодействий



Многоампульные



Многопуансонный блок

Разработаны специальные ячейки высокого давления для роста и отжига алмаза, для исследований во флюидных и флюидсодержащих системах и для буферирования ампул по fO_2 .

Совершенство оригинальных методик позволяет проводить эксперименты в достаточно больших объемах при контролируемых P-T параметрах (3,8-7,8 ГПа, 800-2500°C) длительностью десятки и сотни часов.



Научно-технический комплекс высоких давлений применяется для решения актуальных задач в области экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии мантии Земли, а также роста кристаллов алмаза.

По совокупности функциональных характеристик и возможностей созданный комплекс не имеет аналогов в мировой практике и является уникальным.

Выращивание крупных высококачественных монокристаллов синтетического алмаза

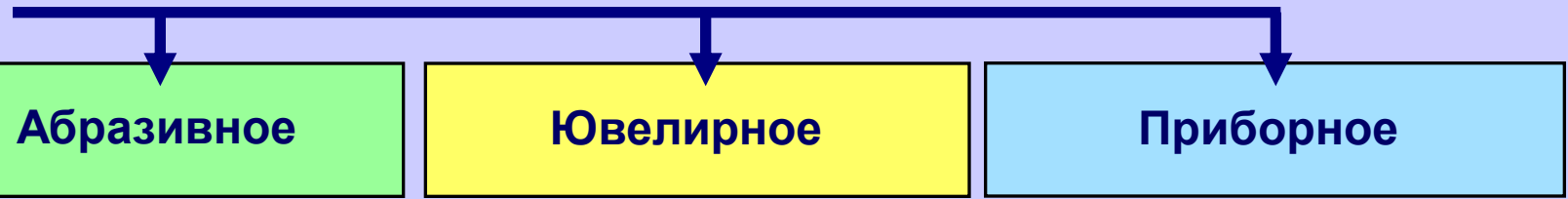
Пальянов Ю.Н., Малиновский И.Ю., Борздов Ю.М., Хохряков А.Ф., Чепуров А.И., Годовиков А.А., Соболев Н.В. Выращивание крупных кристаллов алмаза на беспрессовых аппаратах типа «разрезная сфера. ДАН СССР, 1990.

Shigley J.E., Fritsch E., Koivula J.I., Sobolev N.V., Malinovsky I.Yu., Pal'yanov Yu.N. The gemological properties of Russian gem-quality synthetic yellow diamonds. *Gems & Gemology*, 1993.

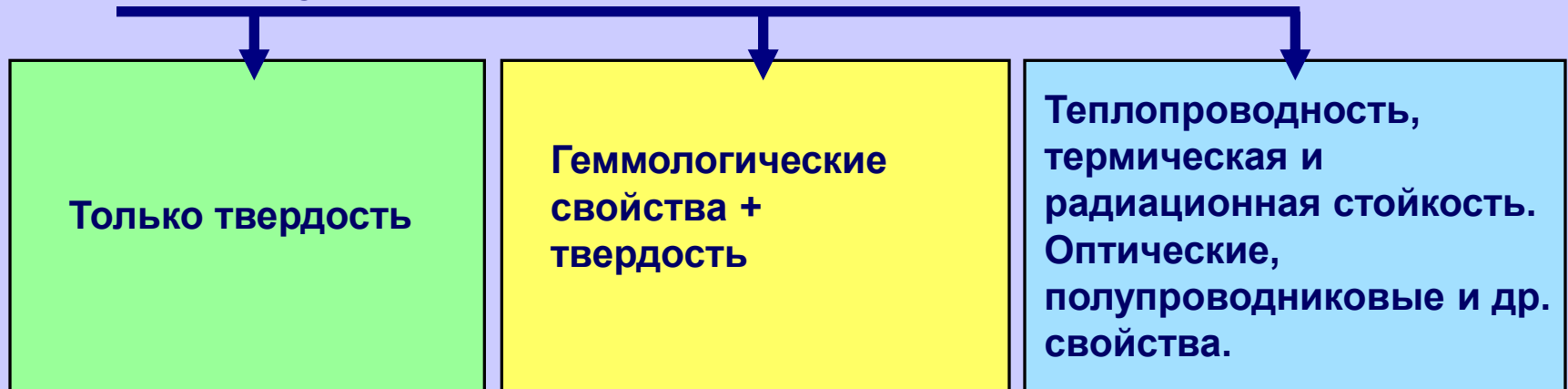


Применение алмаза

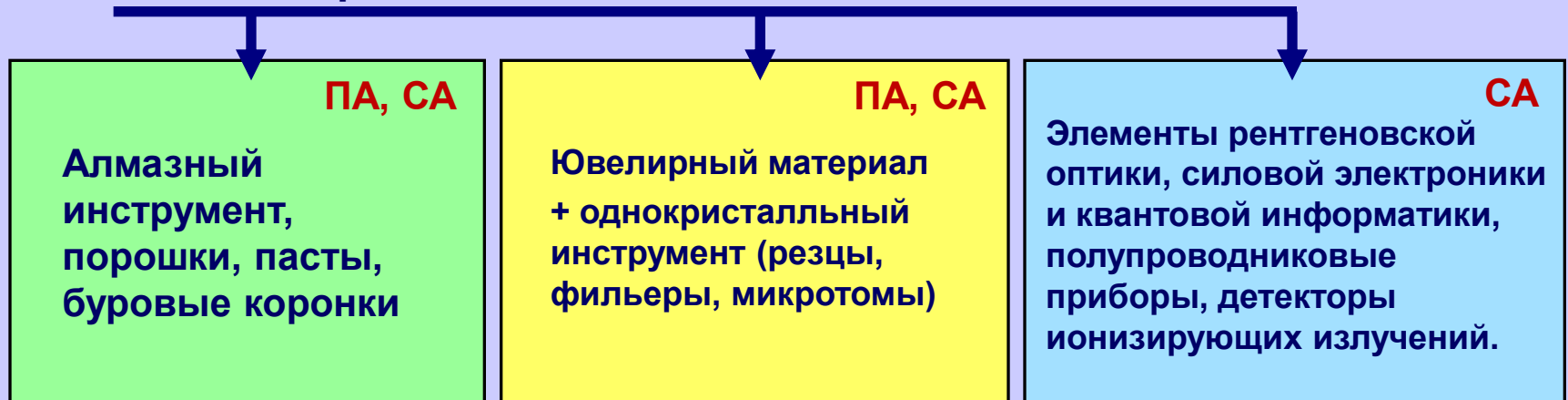
Качество:



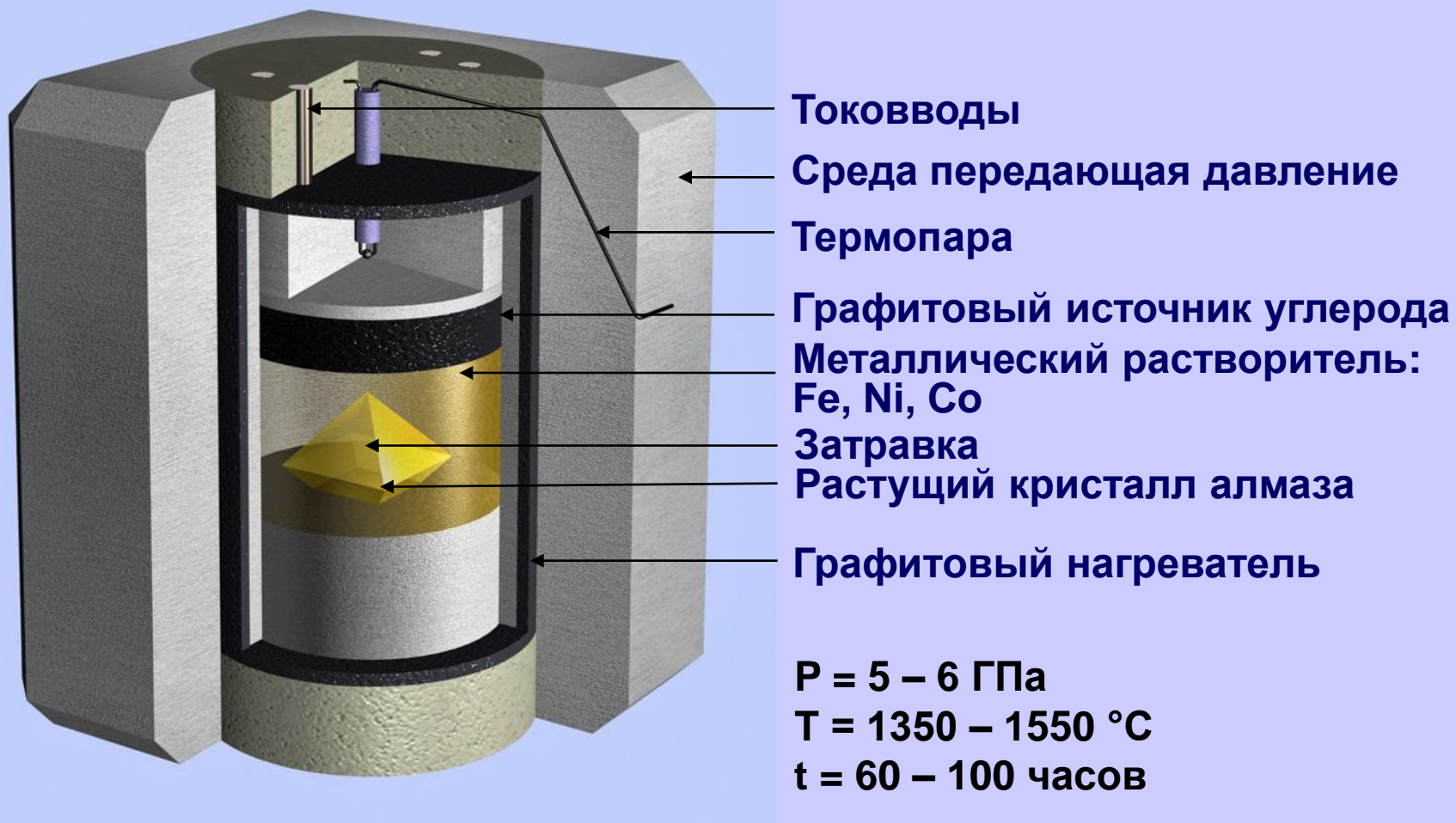
Используемые свойства:

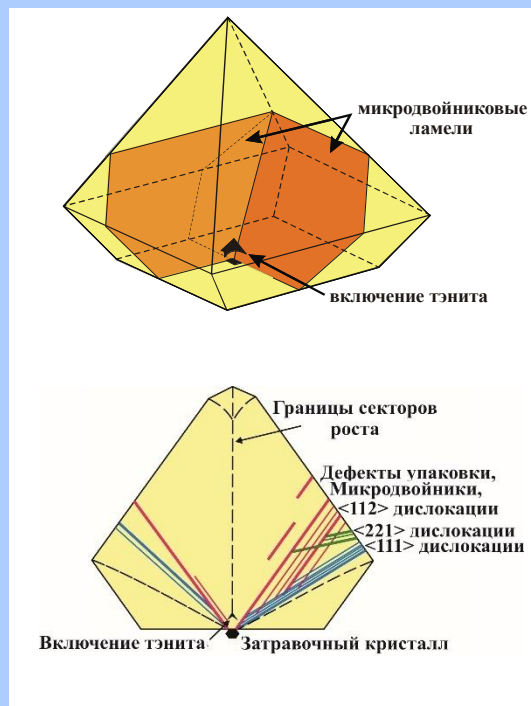


Области применения:

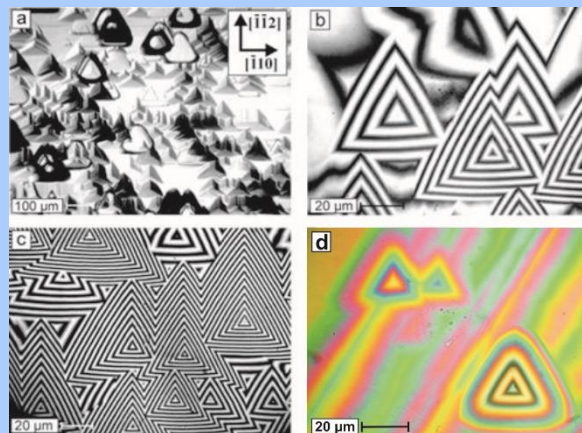


Ячейка высокого давления для выращивания крупных кристаллов алмаза

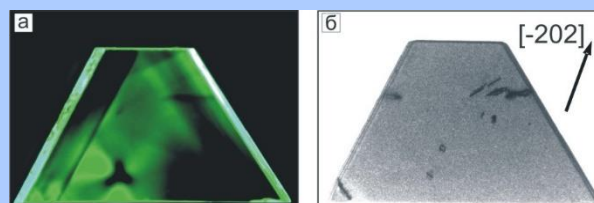




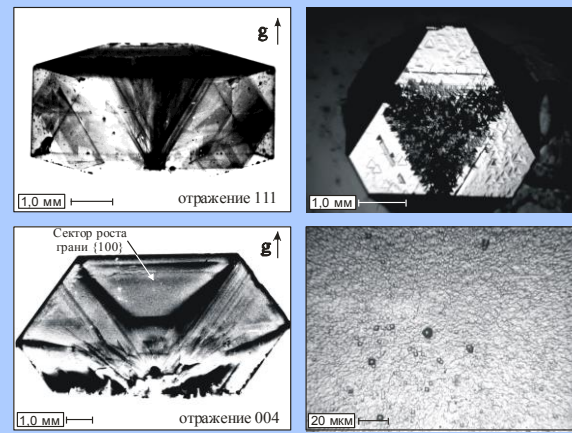
Схемы распределения дефектов в кристаллах синтетического алмаза



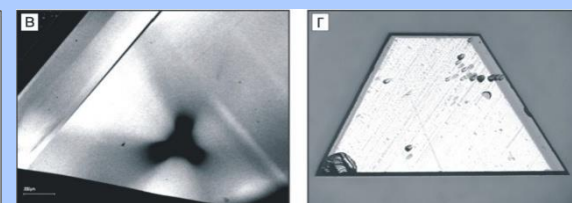
Травление граней {111} по выходам дислокаций



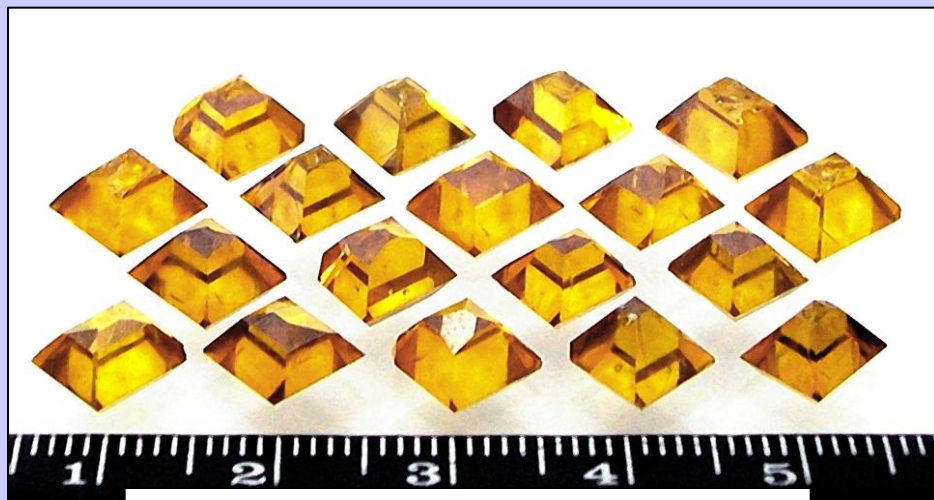
Пластинка синтетического алмаза с единичными дислокациями и трёхлучевой фигурой люминесценции от вицинального холмика роста, порождённого дислокацией: (а) фотолюминесцентная топограмма, (б) рентгеновская топограмма, (в) катодолюминесцентная топограмма и (г) после селективного травления. Ориентация – (111); размер 4,1×2,4 мм.



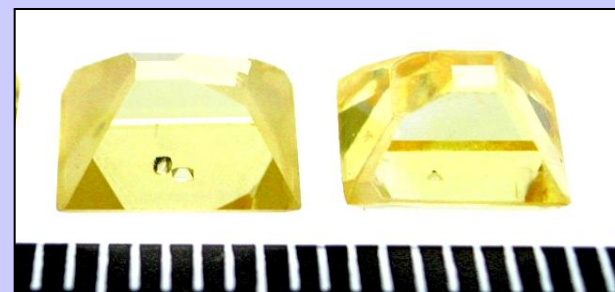
Сопоставление результатов травления с данными по рентгеновской топографии



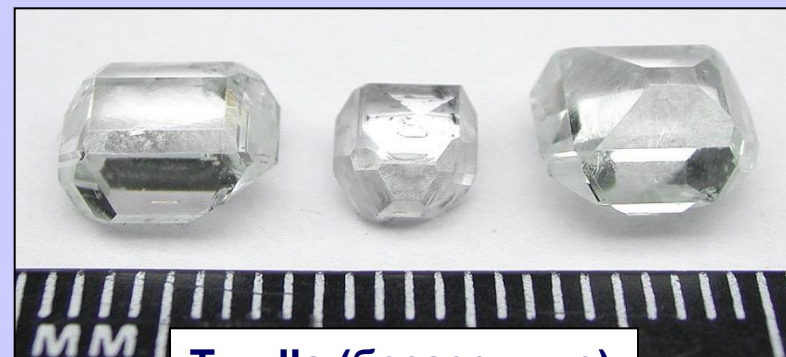
- Определены условия роста, позволяющие исключить образование включений, минимизировать внутренние напряжения и уменьшить концентрацию линейных и планарных дефектов.
- На основе исследований алмазов с помощью рентгеновской топографии, селективного травления и ИК-картирования разработаны методы контроля качества монокристаллов.



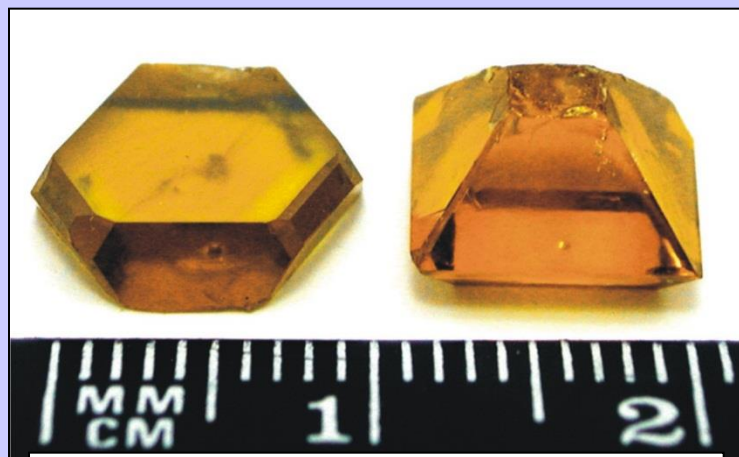
Кристаллы алмаза Ib+IaA типа



Кристаллы алмаза IaA типа



Тип IIa (безазотные)



Кристаллы синтетического алмаза массой 6 карат



Тип IIb (легированные бором)

Природный алмаз: N, B, H, Ni, Si, S (?) O (?)

Синтетический алмаз: N, B, H, P, Ni, Co, Si, Ge, Sn, Cu, Sm (?), Eu (?) S (?) O (?)

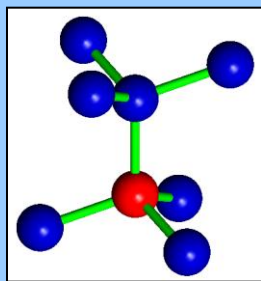
Науки о Земле:

- Влияние примесей на процессы и механизмы роста алмаза.
- Генетическая информативность дефектно-примесных центров.
- Кристаллохимические аспекты изоморфизма.

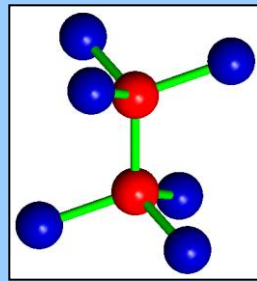
Междисциплинарные исследования:

- Структура и свойства алмаза.
- Получение кристаллов с заданными свойствами.
- Перспективы применения алмаза.

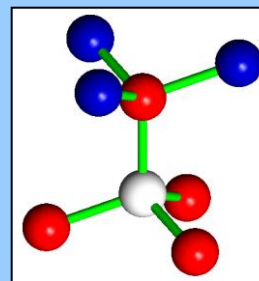
Основные азотные центры в алмазе



S-центры

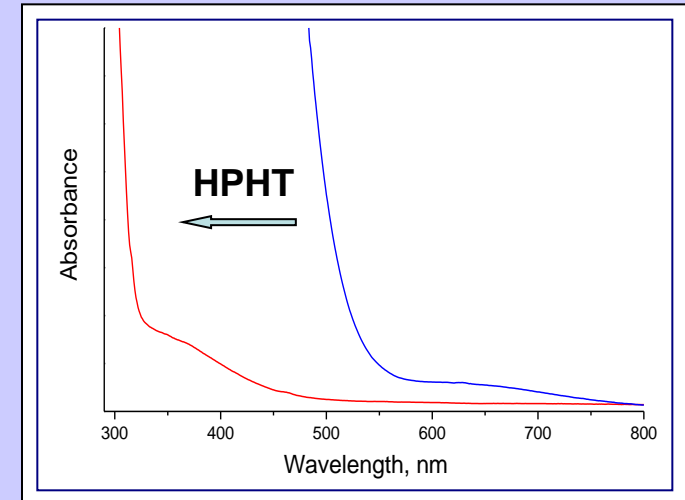
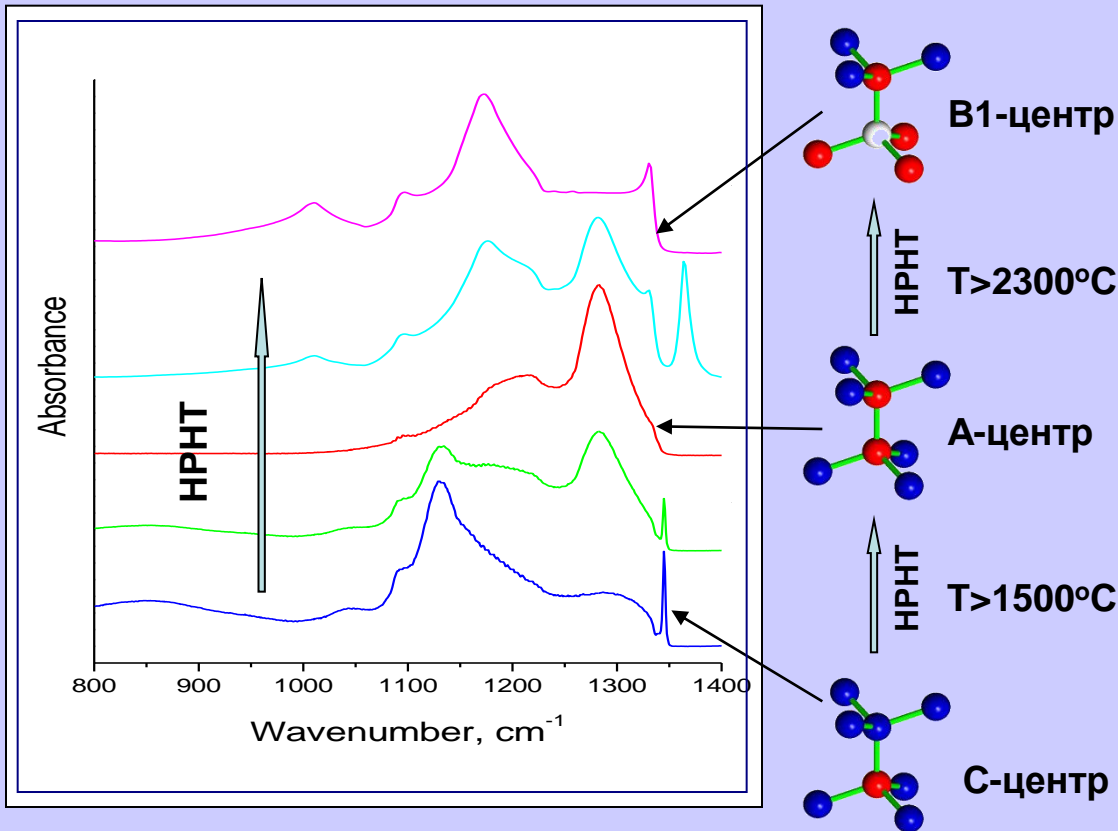


A-центры



B-центры

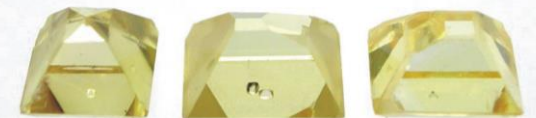
Агрегация примесного азота при HPHT отжиге (HPHT – High Pressure High Temperature)



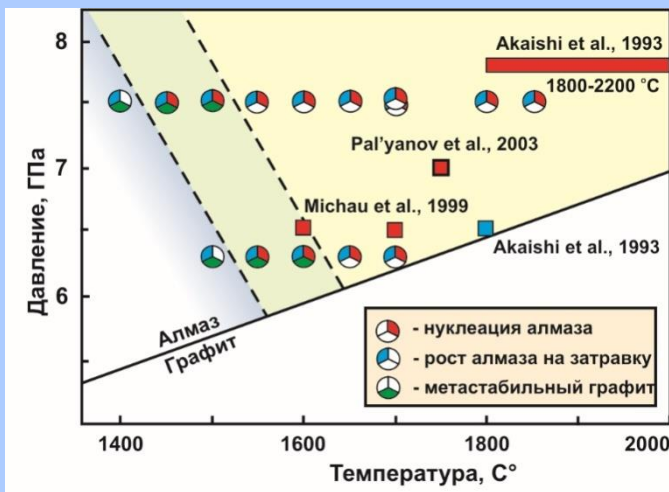
До HPHT - отжига



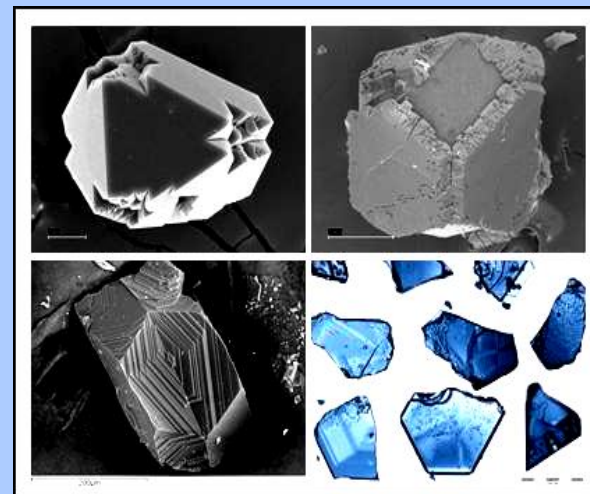
После HPHT - отжига



- Метод модифицирования реальной структуры и свойств монокристаллов алмаза.
- Хронометр процессов мантийного отжига природных алмазов



P-T условия кристаллизации алмаза в системе P-C



Кристаллы алмаза, полученные в системе P-C

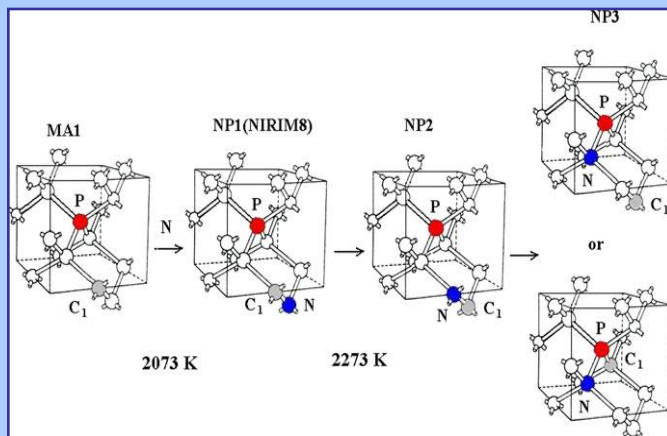
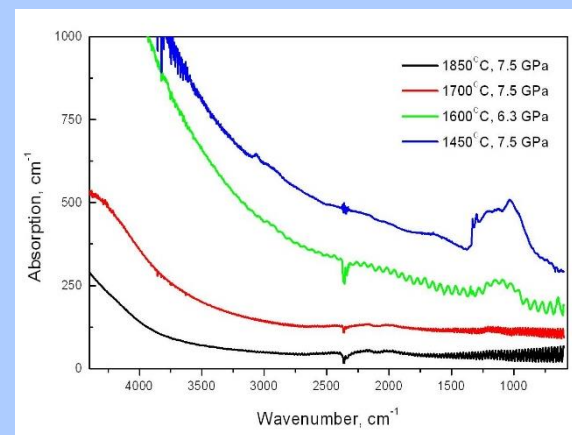


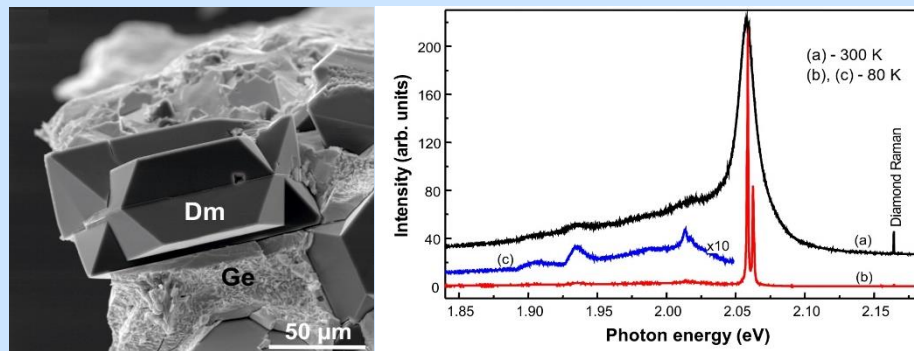
Схема трансформации P-содержащих центров



Спектры ИК поглощения кристаллов алмаза, полученных в системе P-C при различных P-T параметрах.

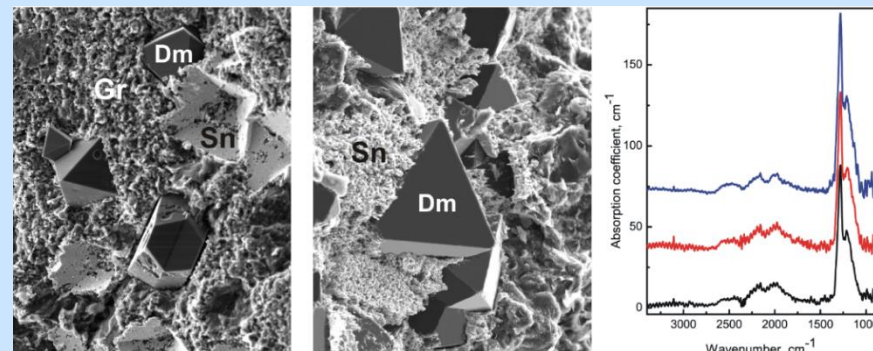
- Исследованы процессы кристаллизации полупроводниковых алмазов с n-типом проводимости в системе P-C.
- Получены приоритетные данные о возможности образования комплексных фосфор-азотных дефектов в алмазе.
- Определена структура соответствующих ЭПР активных центров и установлены схемы их трансформации.

Ge-C



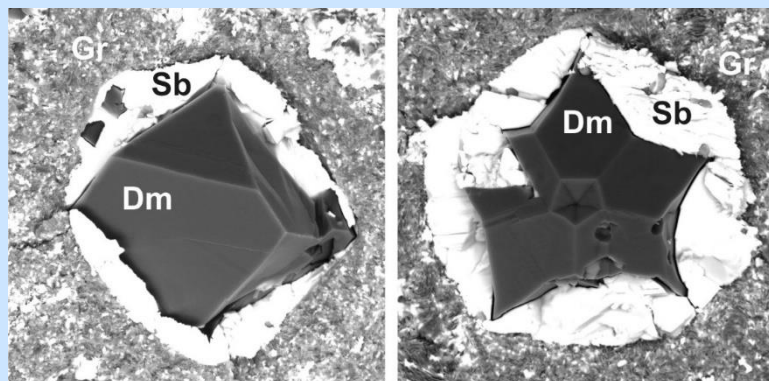
Palyanov et al., Scientific Reports, 2015

Sn-C



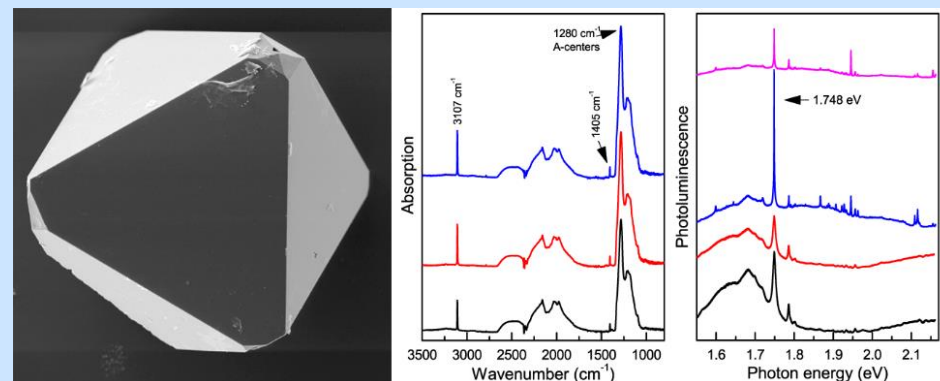
Palyanov et al., Diam. Rel. Mat., 2015

Sb-C



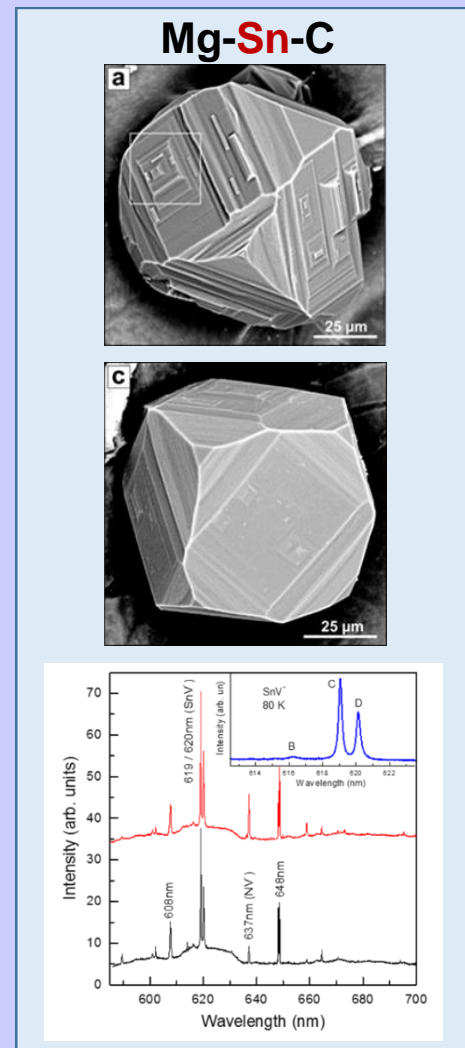
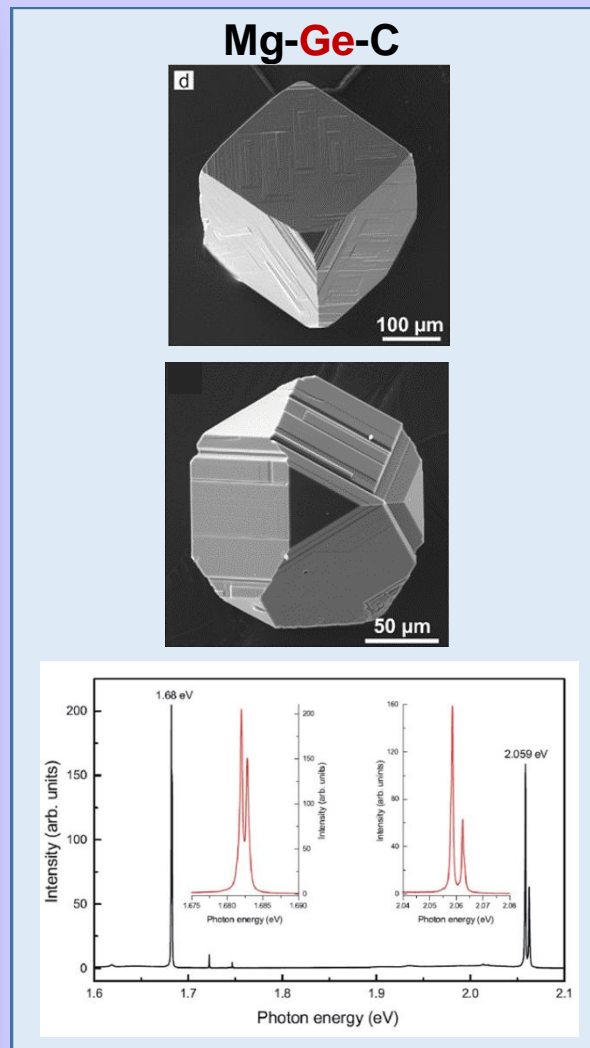
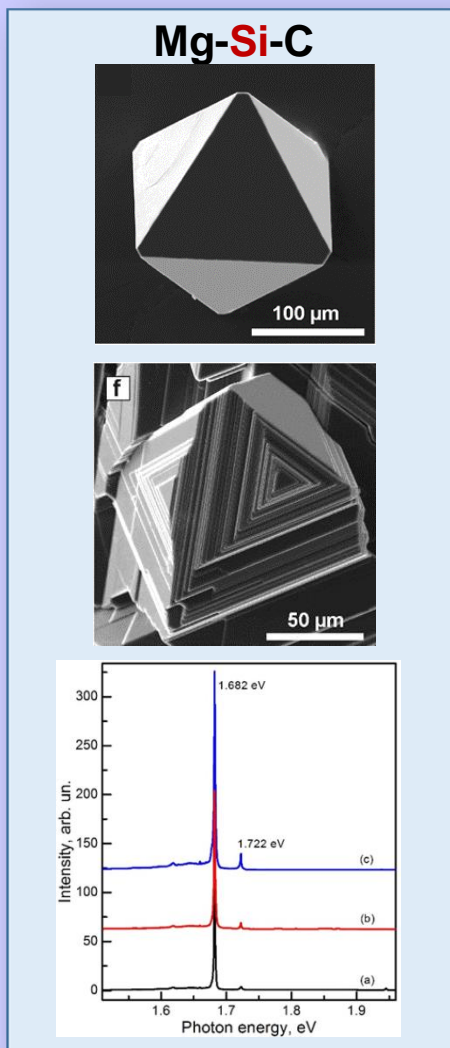
Palyanov et al., Cryst. Growth Des., 2015

Cu-C



Kupriyanov et al., Diam. Rel. Mat., 2016

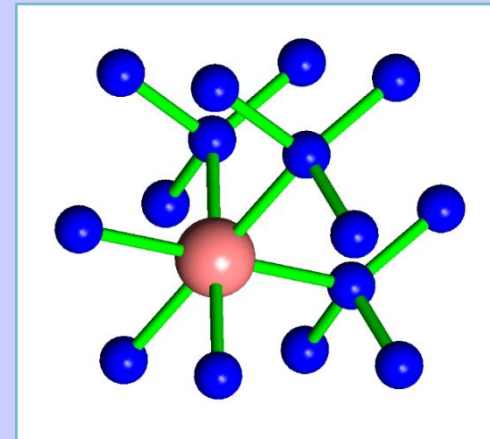
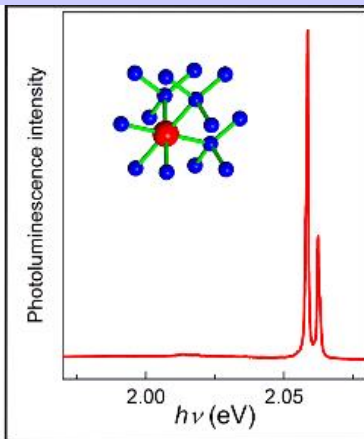
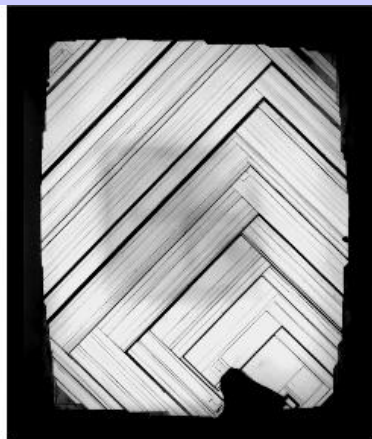
- Для получения кристаллов с различными примесями и необычными свойствами идет активный поиск новых систем.
- Впервые синтезированы алмазы в расплавах германия, олова, сурьмы, меди и изучены их свойства.



Морфология и спектры фотолюминесценции кристаллов алмаза с SiV, GeV и SnV центрами.

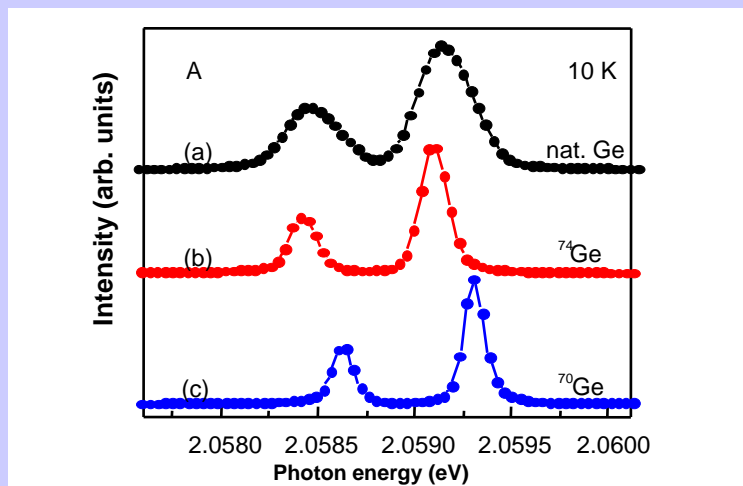
Алмаз рассматривается как перспективный материал для квантовой электроники. Для этого необходимо встроить в структуру алмаза такие примеси, как Si, Ge, Sn. Для синтеза таких алмазов обоснована перспективность систем на основе Mg.

Германий-вакансионные центры в алмазе

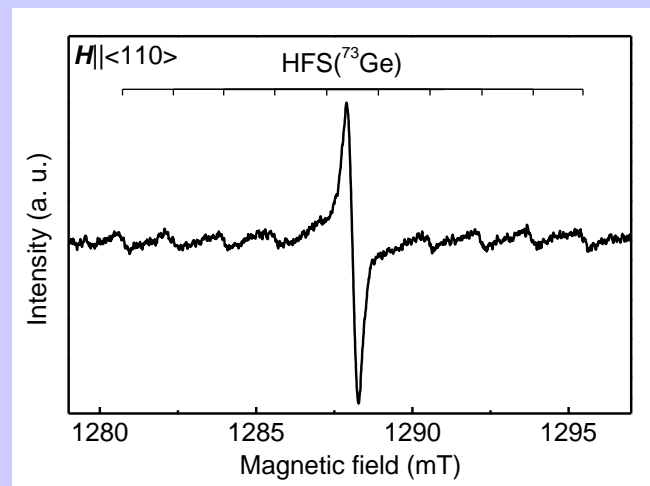


Кубический алмаз на затравке (Mg-Ge-C)

Модельная структура центра GeV – атом Ge в позиции двойной полувакансии

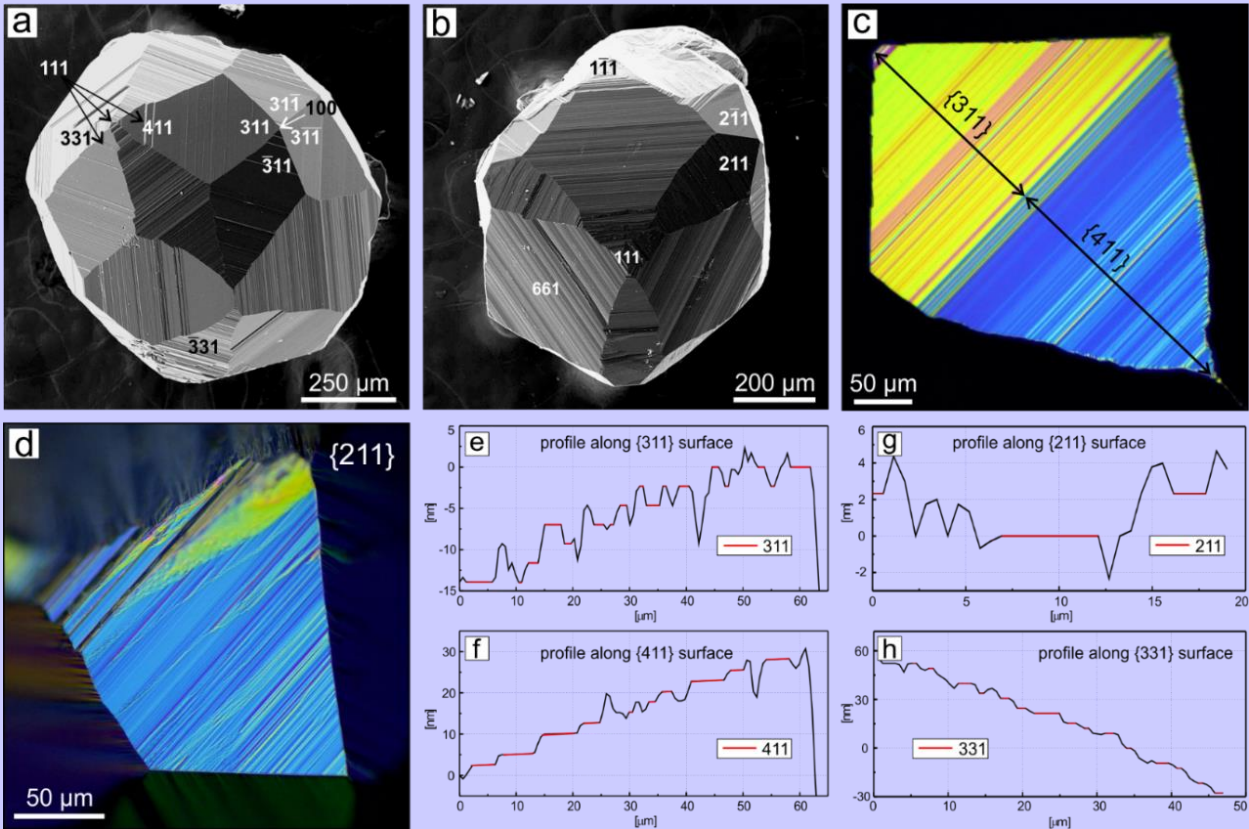


ФЛ спектры в области БФЛ центра 2,06 эВ (GeV), измеренные для алмазов, легированных различными изотопами Ge.

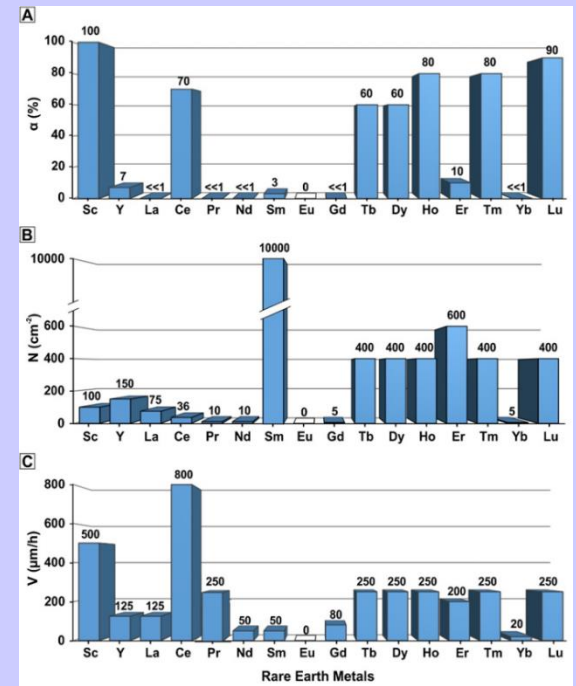


ЭПР спектр GeV центра, показывающий сверхтонкую структуру от изотопа ⁷³Ge (ядерный спин 9/2).

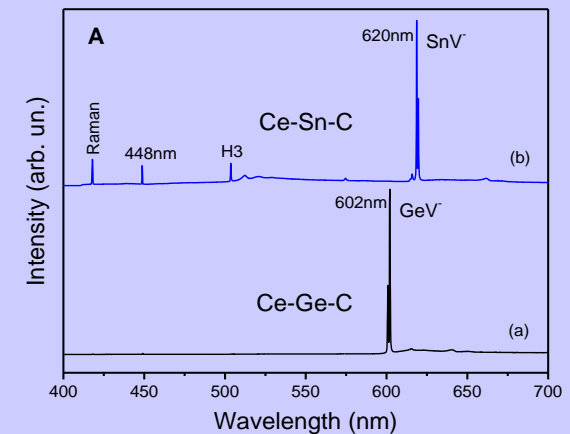
Природа GeV-центров изучена с использованием различных изотопов Ge. Изотопические эффекты в спектрах фотолуминесценции и ЭПР позволили определить структуру и свойства GeV центров.



Морфология алмазов, синтезированных в системах Er-C и Lu-C.



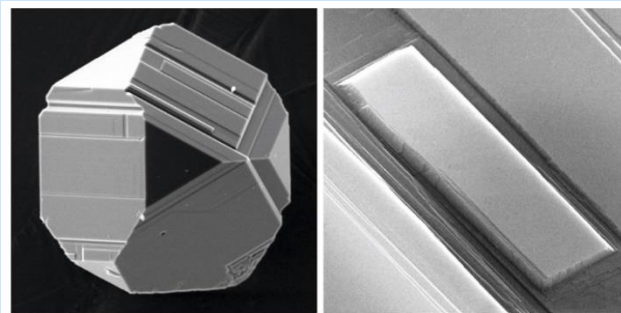
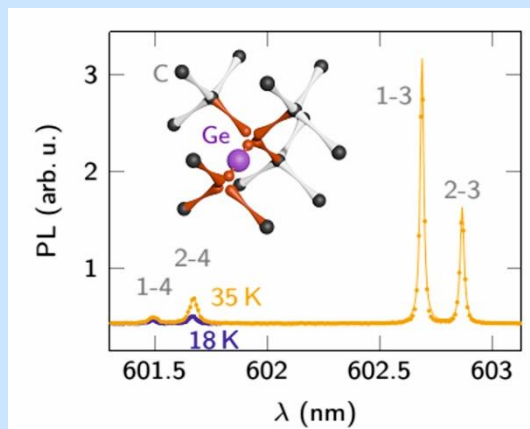
Результаты по кристаллизации алмаза в системах РЗМ-С



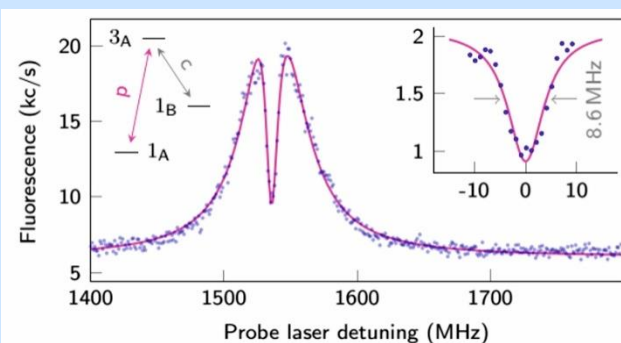
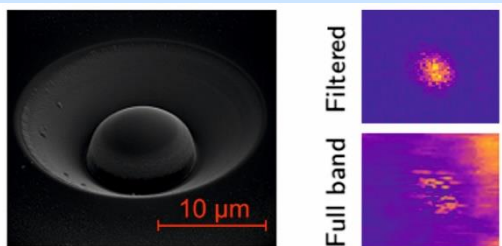
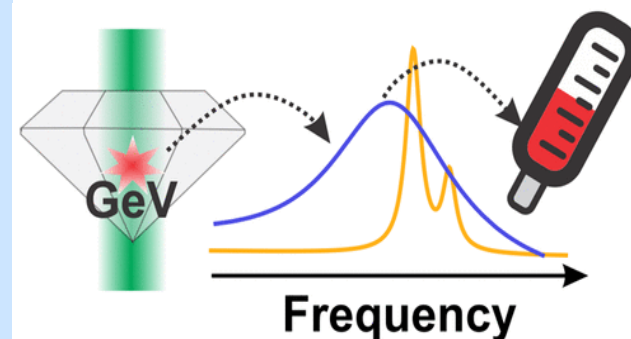
- ❑ Реализован синтез алмаза в расплавах 15 редкоземельных металлов при давлении 7.8 ГПа и температурах 1800-2100 °С.
- ❑ Синтезированные алмазы не содержат примеси азота (тип IIa).
- ❑ Расплавы РЗМ позволяют более эффективно легировать алмаз с образованием оптически-активных центров SiV, GeV и SnV, перспективных для квантовых технологий.

Перспективы применения синтетических алмазов в высокотехнологических областях науки и техники

Алмазы для квантовой электроники



Германий-вакансионные центры в алмазе как температурные сенсоры



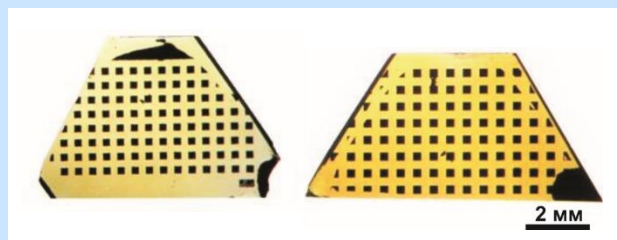
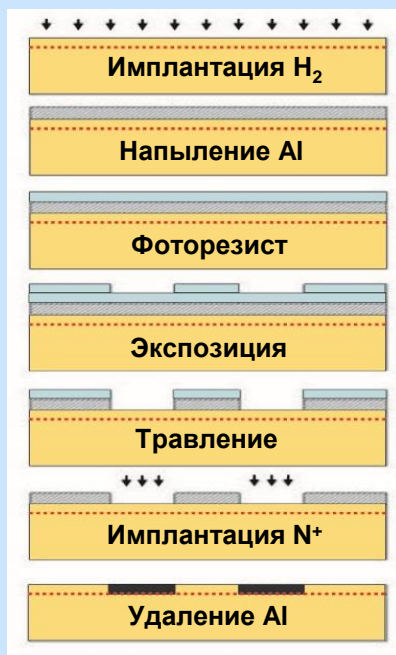
Siyushev et al., PHYSICAL REVIEW B 96. 2017

Fan et al., ACS Photonics, 2018

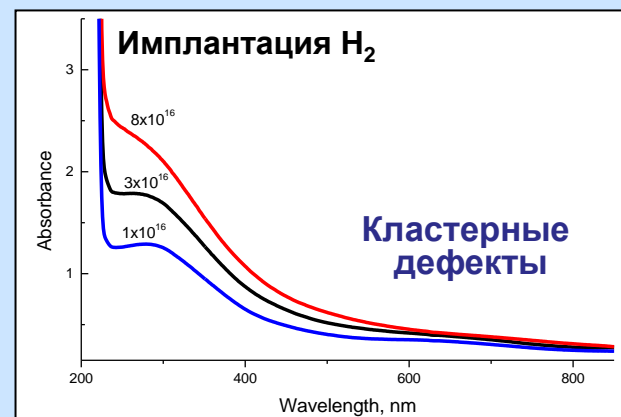
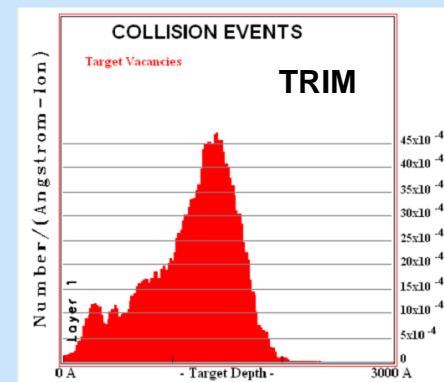
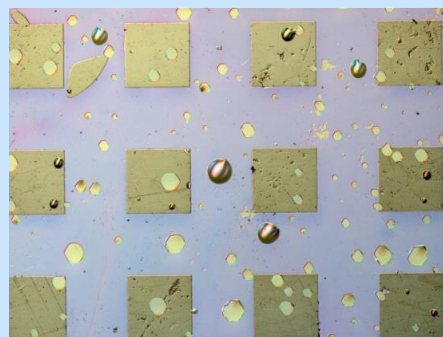
- Кристаллы синтетического алмаза, легированные оптически-активными примесями **N, Si, Ge, Sn**, рассматриваются как новый перспективный материал для квантовых технологий.
- В сотрудничестве с коллегами из Германии и США обоснована перспективность GeV центров для использования в качестве ячеек квантовой памяти, являющихся ключевым элементом для реализации широкомасштабных квантовых сетей.
- Показаны перспективы применения алмазов с GeV центрами в качестве температурных сенсоров.

- ◆ H_2 , N, P, $E=50-150$ кэВ, $10^{14}-10^{17}$ см⁻²
- ◆ Отжиг: в вакууме (LPHT), под давлением (HPHT)

Создание структур методами ионной имплантации и литографии



LPHT → блистеринг



- Совместными исследованиями с Институтом физики полупроводников СО РАН показана перспективность применения высококачественных монокристаллических матриц из синтетического алмаза для создания алмаз/графитоподобных sp²-sp³ гетероструктур.
- Имплантацией молекул водорода с последующим отжигом получены гетероструктуры с наноразмерными проводящими слоями внутри алмаза.
- Перспективы этого направления связаны с микроэлектроникой.

Применение алмаза для регистрации рентгеновского и гамма излучений в радиологии и медицине

Преимущества алмаза

Тканеэквивалентность

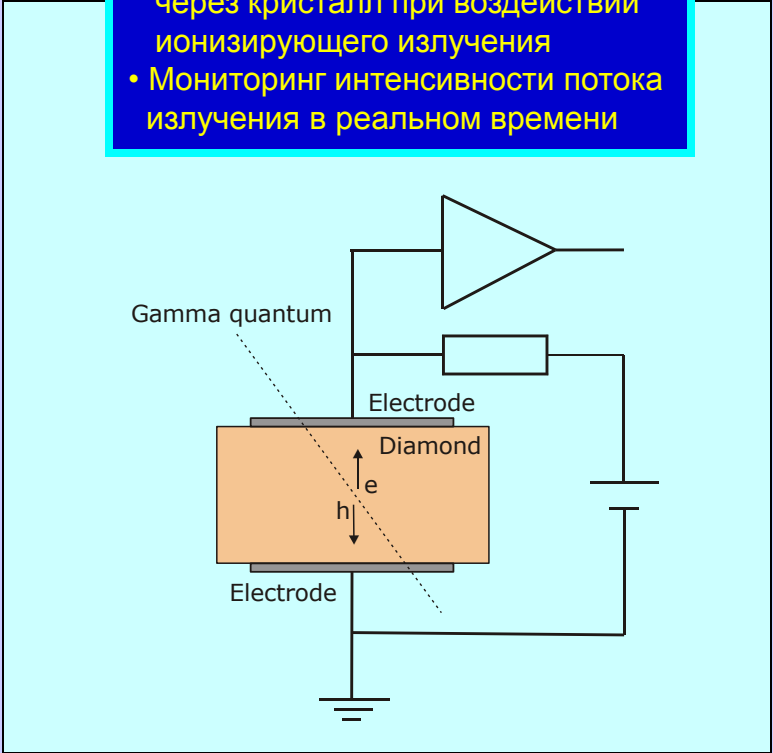
Химическая стабильность

Не токсичность

Малый размер детектора

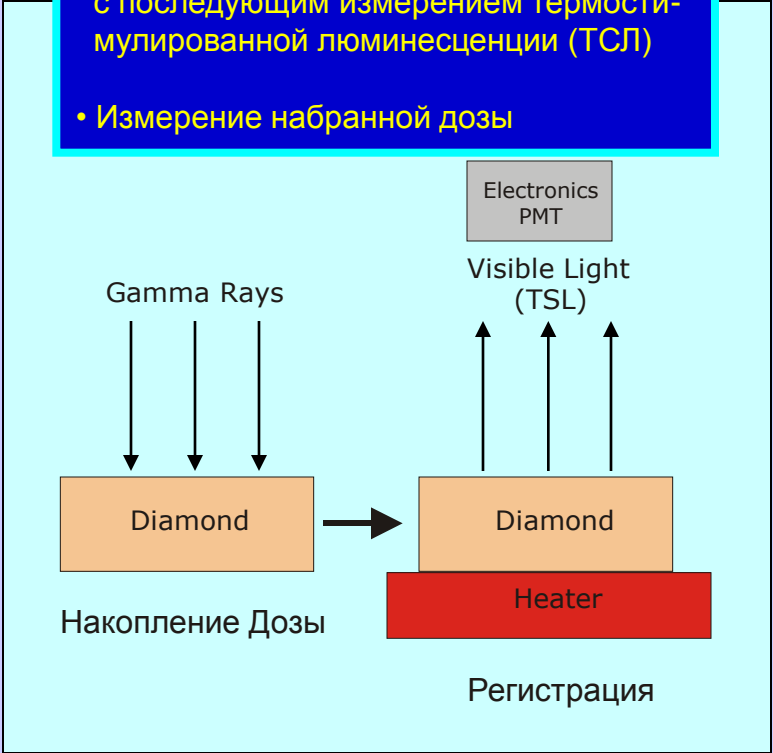
I. Активные детекторы

- Измерение эл.тока протекающего через кристалл при воздействии ионизирующего излучения
- Мониторинг интенсивности потока излучения в реальном времени

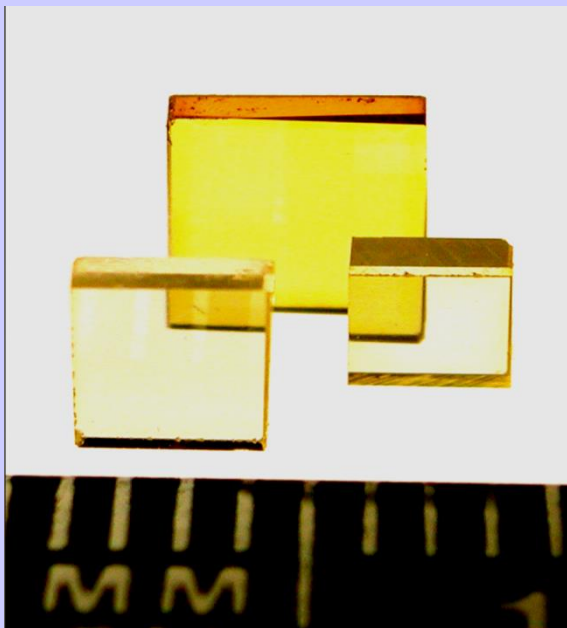


II. Пассивные детекторы

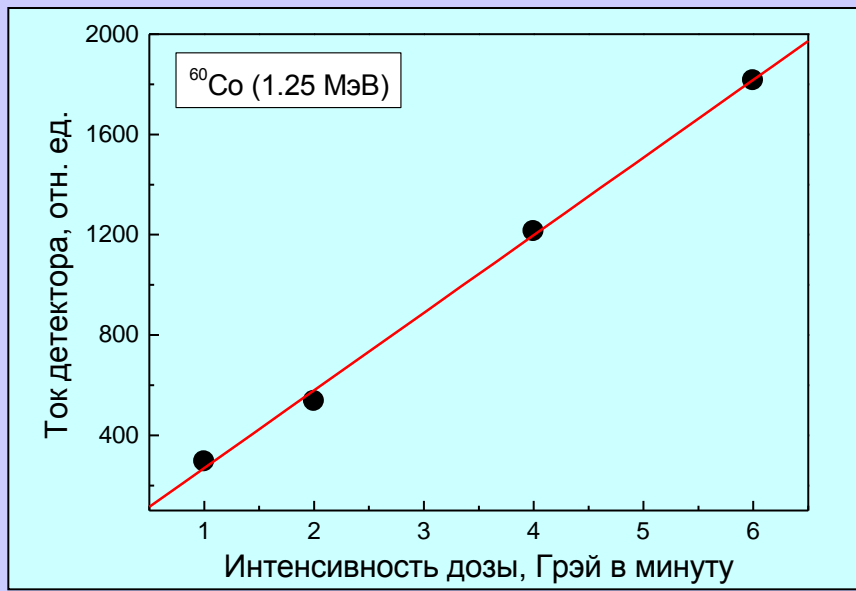
- Запасение светосуммы при облучении с последующим измерением термостимулированной люминесценции (ТСП)
- Измерение набранной дозы



Детекторы ионизирующих излучений



Совместно с Институтом ядерной физики и Онкологическим центром (Краков, Польша) создан прототип активного детектора рентгеновского и гамма излучений на основе синтетического алмаза. Рабочие характеристики детектора, включая чувствительность, быстродействие, стабильность и линейность тока, в зависимости от интенсивности потока излучения, соответствуют требованиям клинической дозиметрии.

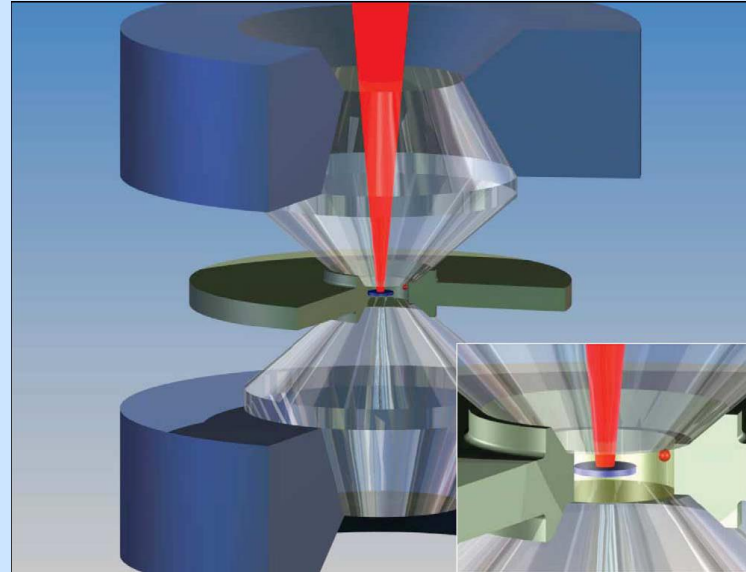
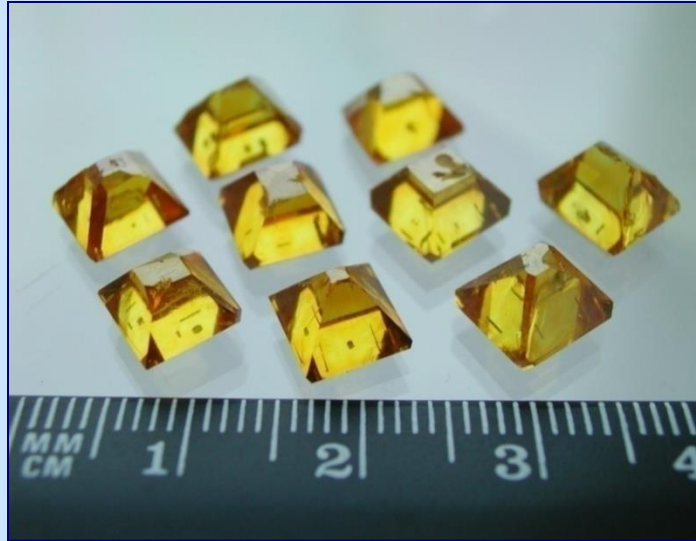


Алмазный инструмент для офтальмологии и нейрохирургии



- Высокое качество кристаллов и технология термохимической обработки алмазов, разработанная в СО РАН, обеспечивают изготовление алмазного инструмента мирового уровня.
- Из крупных монокристаллов алмаза, полученных в ИГМ СО РАН, ООО «Кристаллин» (г. Барнаул) за последние 8 лет изготовлено 7,5 тысяч алмазных скальпелей.
- Потребители этой продукции – отечественные и зарубежные офтальмологические и нейрохирургические центры и клиники.
- Микротомы – востребованы в биологических, медицинских и сельскохозяйственных науках.

Алмазные наковальни



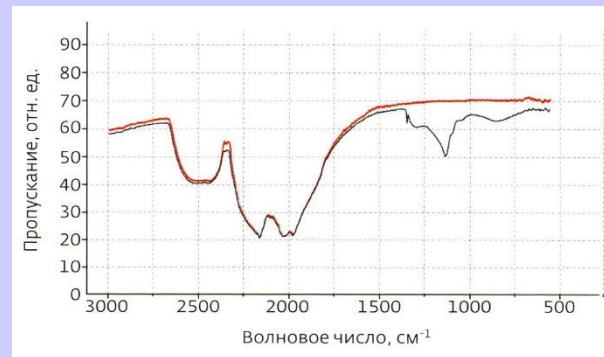
- Алмазные наковальни – основные рабочие элементы миниатюрных установок высокого давления.
- При испытании наковален из наших кристаллов с низкой концентрацией линейных и планарных дефектов в Институте химии Макса Планка (Германия) достигнуто давление 380 ГПа.



ИК-фурье-спектрометр ФТ-801

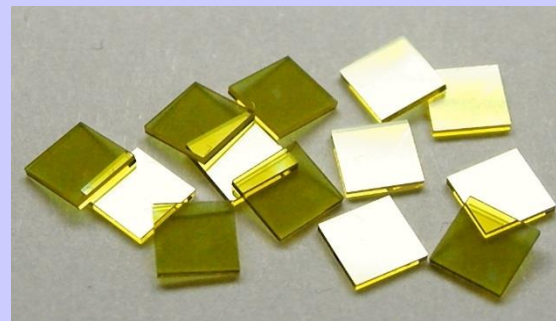
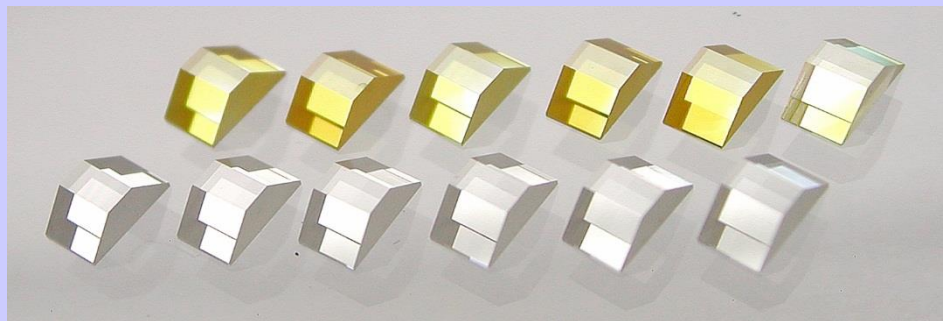


Элементы НПВО из выращенных алмазов



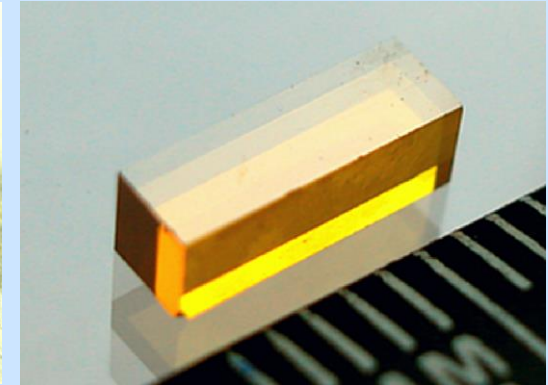
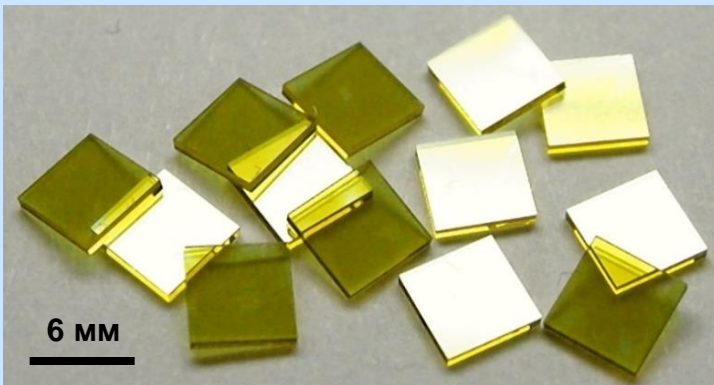
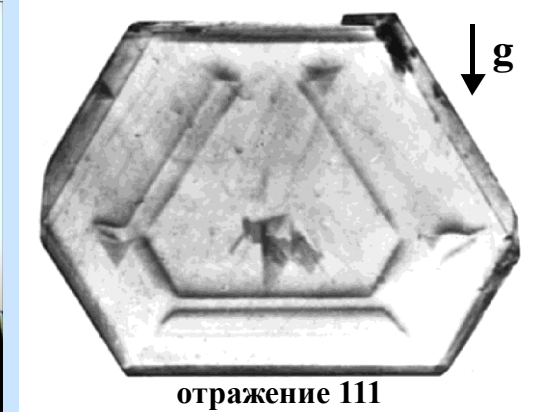
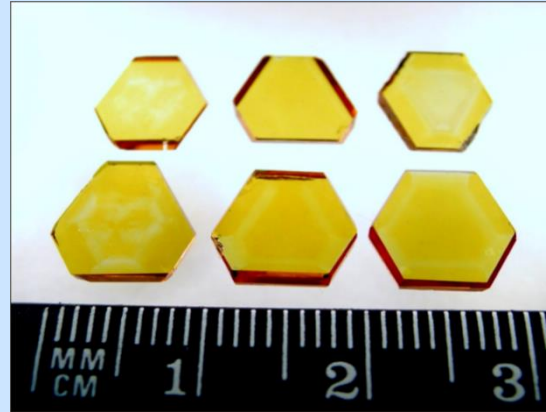
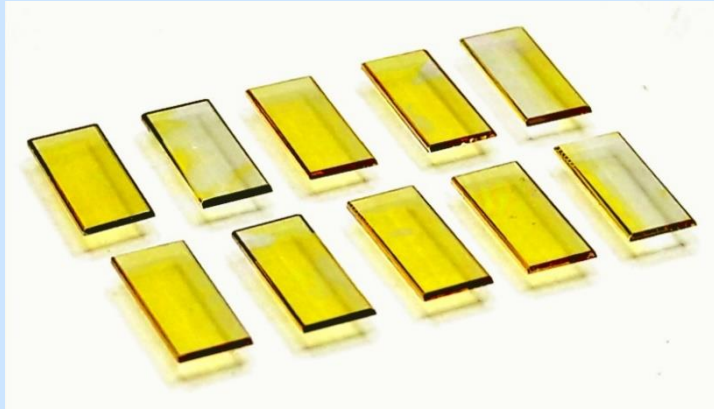
Спектры пропускания элементов НПВО из выращенных кристаллов алмаза: 1 - светло-желтый кристалл; 2 – бесцветный кристалл;

Приставка НПВО-А (нарушенного полного внутреннего отражения с алмазным элементом)



Оптические элементы из выращенных алмазов

- НПФ «Симекс» организовано серийное производство ИК-Фурье спектрометров.
- Спектральный комплекс предназначен для экспресс-анализа взрывчатых веществ, наркотиков и др.
- Применяется в экспертно-криминалистических и аналитических подразделениях МВД, ФСБ и ФСКН.
- Изготовлено 176 приборов с оптическими элементами из наших алмазов.

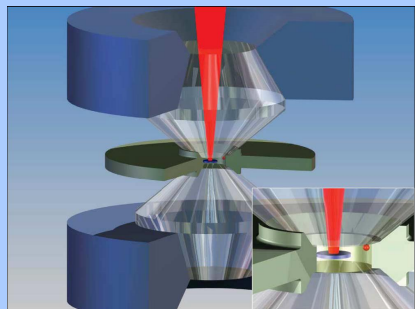


- Высокое совершенство реальной структуры выращенных монокристаллов обеспечивает перспективы их применения в качестве материала рентгеновской оптики.
- Рентгенооптические элементы – алмазные окна, монохроматоры, расщепители пучка будут использованы на синхротроне «Сибирский кольцевой источник фотонов» (СКИФ) и других источниках СИ 4-го поколения.
- Исследование и тестирование изделий из алмаза проводятся в кооперации с ИЯФ СО РАН, КТИ НП СО РАН (г. Новосибирск), БФУ им. И. Канта (г. Калининград) и ООО «Кристаллин» (г. Барнаул).

Pal'yanov et al., Nucl. Inst. Meth., 2000; Лидер и др., Кристаллография, 2001; Шабельников и др., Поверхность, 2005; Khokhryakov, Palyanov, Kupriyanov et al. J. Cryst. Growth, 2011; Shevyartalov, Barannikov, Snegirev, Palyanov et al., J. Synchrotron Radiation, 2021.

- Создан оригинальный комплекс высоких давлений для решения актуальных задач в области экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии мантии Земли, а также роста кристаллов алмаза.
- Впервые в отечественной практике решена проблема выращивания крупных (10 карат) монокристаллов алмаза.
- Получены приоритетные результаты по образованию примесных центров в алмазе с участием **N, B, P, H, O, Ni, Co, Si, Ge, Sn** и **Eu**.
- Разработаны методы создания функциональных монокристаллов алмаза и доказана перспективность их высокотехнологических применений.

Спасибо за внимание



Алмазные наковальни



Монокристаллы
синтетического
алмаза



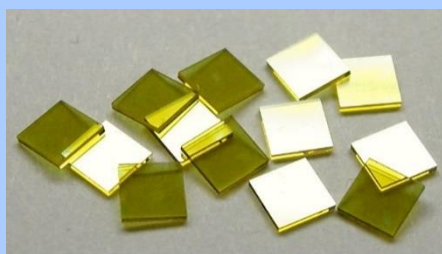
ИК-Фурье спектметрия.
НПФ «Симекс»



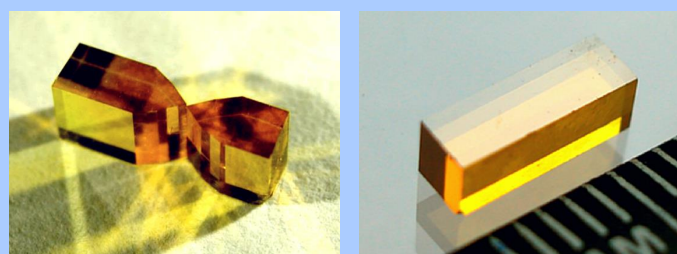
Гетероструктуры
для электроники



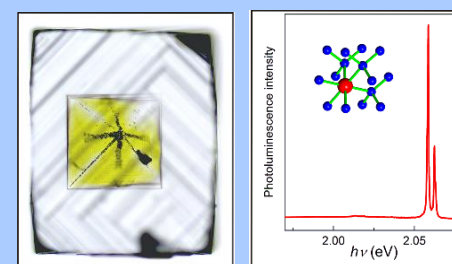
Алмазный инструмент для
офтальмологии и нейрохирургии.
ООО «Кристалин»



Детекторы ионизирующих
излучений



Элементы рентгеновской оптики



Квантовая электроника.
Алмазы с NV, SiV, GeV и
SnV центрами