

## References

1. Sunagawa, I. (1984). Morphology of natural and synthetic diamond crystals. *Materials science of the Earth's interior*. I. Sunagawa (Ed.). Tokyo: Terra Scientific.
2. Lysakovskiy, V.V., Ivakhnenko, S.O., Kovalenko, T.V., et al. (2022). Morphology of diamond single crystals grown in the Fe-Co-Ti(Zr)-C system. *J. Crystal Growth*, 578, 126422.
3. Burns, R.C., Cvetcovic, V., Dodge, C.N., et al. (1990). Growth-sector dependence of optical features in large synthetic diamonds. *J. Cryst. Growth*, 104, 257–279.
4. Zubkov, V., Solomnikova, A., Koliadin, A., & Butler, J.E. (2020). Analysis of doping anisotropy in multisectorial boron-doped HPHT diamonds. *Mater. Today Commun.*, 24, 100995.
5. Klepikov, I.V., Koliadin, A.V., & Vasilev, E.A. (2017). Analysis of type IIb synthetic diamond using FTIR spectrometry. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 286, 012035.
6. Howell, D., Collins, A.T., Loudin, L.C., et al. (2019). Automated FTIR mapping of boron distribution in diamond. *Diamond Relat. Mater.*, 96, 207–215.
7. Solomnikova, A., Lukashkin, V., Zubkov, V., et al. (2020). Carrier concentration variety over multisectorial boron-doped HPHT diamond. *Semicond. Sci. Technol.*, 35, 095005.
8. Lytvyn, P. M., Strelchuk, V. V., Nikolenko, A. S., et al. (2022). Digital microphotogrammetry in analysis and modeling habit and sectoral structure of real high-pressure high-temperature single-crystal diamonds. *Rev. Sci. Instrum.*, 93, 033903.
9. Rakovan, J. (2018). Computer programs for drawing crystal shapes and atomic structures. *Rocks & Minerals*, 93, 1, 60–64.

УДК 548.4:539.3

DOI: 10.33839/2708-731X-25-1-149-154

**С. О. Гордєєв**, канд. техн. наук; **В. В. Лисаковський**, д-р техн. наук; **В. Ю. Ключок**, асп.;  
**А. В. Бурчєня**, канд. техн. наук; **Т. О. Сакал**

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України,  
04074 м. Київ, вул. Автозаводська, 2, e-mail: sgordeev9090@gmail.com*

## ОСОБЛИВОСТІ НАПРАВЛЕНОГО РОСТУ МОНОКРИСТАЛІВ АЛМАЗУ В СИСТЕМІ Fe–Ni–Zn–C

*Вивчено особливості процесу росту монокристала алмазу типу Ib в розчин–розплавній системі Fe–Ni–Zn–C методом температурного градієнта в апараті високого тиску типу «тороїд» ДО 044 при тиску 6 ГПа та температурі 1400 °С. Використані добавки Zn в джерело вуглецю при вирощуванні алмазу в межах від 5 до 30 мас. %, що дозволило отримувати структурно досконалі монокристали масою до 3,65 ст. Встановлено, що зі збільшенням легуючої добавки Zn спостерігається зростання масових швидкостей росту монокристалів алмазу до 8–9 мг/год.*

**Ключові слова:** монокристал алмазу, добавки, габітус, Fe–Ni–Zn–C дефектів, октаєдр, вирощування.

### Вступ

Класичним методом для вирощування монокристалів алмазу є метод температурного градієнта [1, 2] за умови знаходження ростової системи в області термодинамічної стабільності алмазу. Проведені раніше дослідження показали, що монокристали алмазу, отримані таким способом, можливо вирощувати з високим ступенем структурної досконалості

та забезпечувати необхідний дефектно-домішковий склад з широкими межами проведення процесу та складу ростової системи і необхідного розподілу температури у кристалізаційному об'ємі.

Однак досі немає інформації про вплив цинку на процес перетворення графіту в алмаз. Таким чином, було важливо при вирощуванні отримати дані про вплив дії цинку на процес кристалізації алмазу. Виходячи з цього, було отримано кристали алмазу у системі Fe–Ni–C [3] з добавкою цинку в розчин-розплавну систему в діапазоні від 5 мас.% до 30 мас.% (вагове співвідношення до маси джерелі).

Експерименти по вирощуванню проводили в системі метал-розчинник вуглець з добавкою цинку при тиску від 6,0-6,5 ГПа і температурі від 1300 до 1600 °С, та витримкою впродовж часу до 150 год.

Дефектно-домішковий склад отриманих монокристалів алмазу вивчено методом ІЧ-спектроскопії. Концентрації домішок азоту в кристалах визначали за методом внутрішнього стандарту, згідно з яким в якості еталона обрали характеристичну з смуг поглинання, обумовлену коливаннями ґратки ( $2030 \text{ см}^{-1}$ ), для якої коефіцієнт поглинання відомий [4, 5]. Концентрацію парамагнітного азоту ( $N_c, \text{см}^{-3}$ ) у кристалі у вигляді одиночних атомів заміщення вуглецю (центр С) розраховували по інтенсивності смуги  $1135 \text{ см}^{-1}$ :  $N_c = k \cdot 10^{18} \times 1135$ , де  $\times 1135$  – коефіцієнт поглинання для максимуму смуги, а  $k$  – коефіцієнт пропорційності [6–8].

#### Результати дослідження та їх обговорення

Експерименти було виконано в апаратурі високого тиску ТС-40; вирощування алмазів проводили при  $P = 6,0\text{--}6,2$  ГПа і  $T = 1380\text{--}1420$  °С. Для встановлення оптимального співвідношення графіту і цинку було проведено більш ніж 20 циклів вирощування з витримками при різних температурах і вибраними алгоритмами нагрівання. В експериментах, у яких вміст цинку перевищував 30 % мас., монокристали захоплювали включення по всьому об'єму, які розподілялися в шарах росту по периферії кристала. Найчастіше це спостерігалось у випадку, коли дві грані одного типу підходять один до одної поблизу ребра  $\{111\}$  (рис. 1).

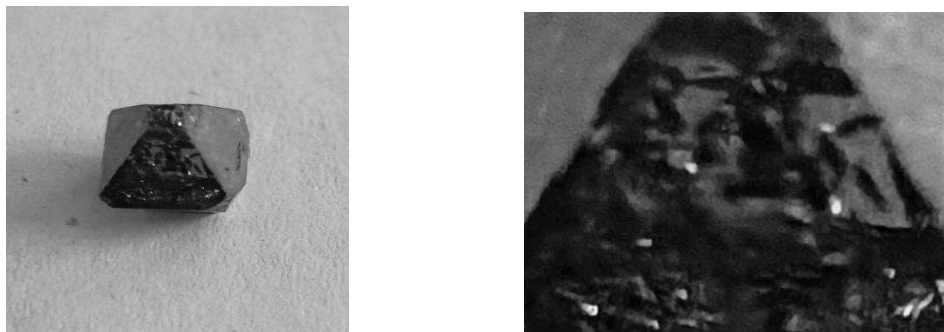


Рис. 1. Утворення включень у монокристалі алмазу, отриманому в ростовій системі Fe-Ni-Zn-C з вмістом Zn 40 мас.%

Враховуючи той факт, що розмір атомів цинку перевищує розмір вуглецевих, ввести добавку цинку в решітку алмазу неможливо, що стає причиною утворення включень в алмазі. Таким чином, включення в алмазі, швидше за все, складаються з карбіду цинку, який утворюється при його розплавленні в умовах високих тисках та температур [9–11].

Крім того, тиск і температура кристалізації структурно досконалих зразків зростають зі збільшенням добавки цинку, але при цьому зменшується кількість спонтанних зародків. Швидкість росту алмазу прискорюється відповідним додаванням цинку в межах 10-20 мас.%, тоді як добавка цинку понад 20 мас.% у сплав-розчиннику демонструє пригнічувальний ефект з утворенням дефектів включень у монокристалі (рис. 1).

Оптимізація вмісту цинку показала, що для отримання структурно досконалих зразків доцільно використовувати необхідну кількість цинку на рівні 10-20 мас.%, який додався у джерело вуглецю. Для отримання октаедричної форми монокристала алмазу проведено експерименти з різним часом витримок. При відстеженні початкового етапу формування монокристала алмазу з однаковим вмістом цинку та однаковим температурним режимом використано протяжність цинку 24 год. Усього проведено понад 10 циклів вирощування. Всі кристали мали октаедричний габітус (рис. 2). Типовий ІЧ-спектр поглинання приведено на рис. 3. Кінетику збільшення маси кристалів алмазу в залежності від часу вирощування показано на рис. 4.

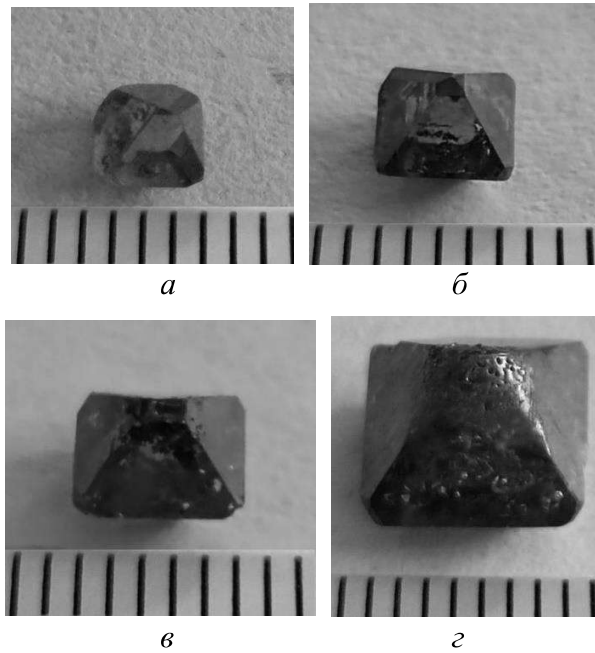


Рис. 2. Отримані монокристали алмазу в металі-розчиннику Fe-Ni з добавкою Zn; кристали октаедричної форми вирощені з різним інтервалом часу: А – 24 год (0,2 ct), Б – 48 год (0,6 ct) В – 72 год (1,95 ct), Г – 120 год (3,65 ct)

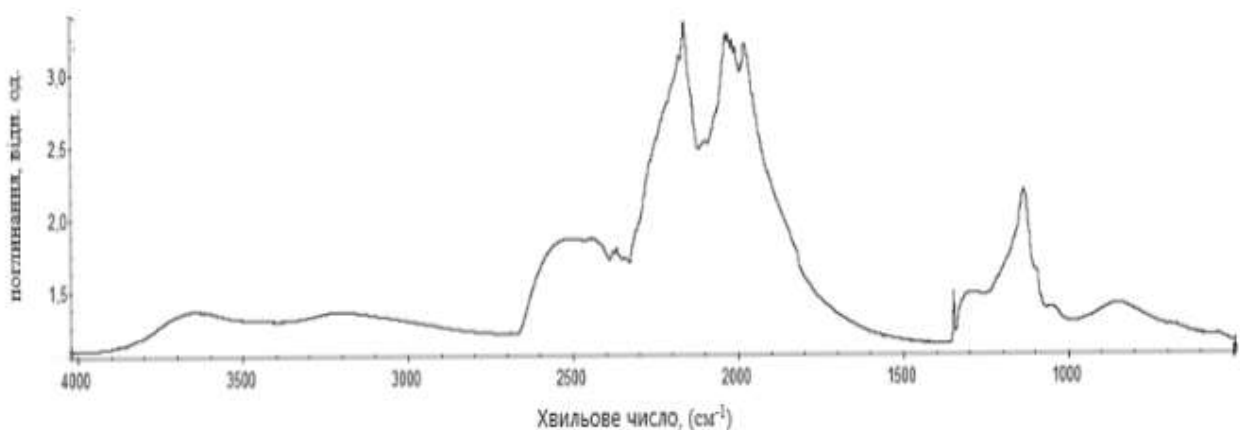


Рис. 3. Типовий спектр ІЧ-поглинання монокристала алмазу, отриманого в ростовій системі Fe-Ni-Zn-C з вмістом добавки цинку 18 мас.%

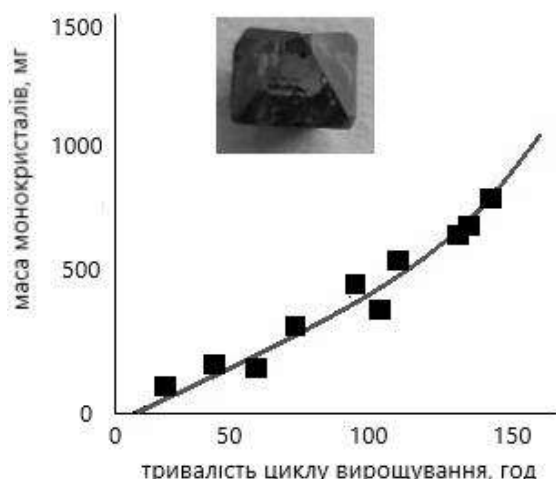


Рис. 5. Узагальнені кінетичні дані маси монокристалів алмазу, отриманих при використанні сплаву-розчинника на основі Fe–Ni з додаванням Zn, у залежності від тривалості циклу вирощування

при легуванні розчинника вуглецю Fe–Ni–C цинком в межах до 30 мас.% зростає в 2 рази (рис. 4).

#### Висновки

1. В ростовій системі Fe–Ni–Zn–C з добавкою цинку 5–30 мас.% кристалізуються монокристали алмазу октаедричного габітуса; їх габітус не змінюється при тривалості вирощування від 24 до 140 год.
2. Швидкість росту кристалів алмазу в досліджених ростових системах збільшується приблизно в два рази.
3. Використання розчин–розплавних систем Fe–Ni–Zn–C для направленої кристалізації алмазу в області термодинамічної стабільності дозволяє застосування таких розчинників для виробничих потреб з метою використання монокристалів типу Ib для виготовлення з них великорозмірних пластин.

S. O. Hordieiev; V. V. Lysakovskiy, V. Y. Klochok, A. V. Burchenia, T. O. Sakal

*V.M. Bakul Institute for Superhard Materials of National Academy of Science of Ukraine*

#### PECULIARITIES OF THE DIRECTED GROWTH OF SINGLE CRYSTALS DIAMOND IN THE Fe–Ni–Zn–C SYSTEM

*The growth process peculiarities of single crystal diamond of Ib type in solution–melt system Fe–Ni–Zn–C by the method of temperature gradient in high–pressure devices of the «toroid» type DO 044 at a pressure of 6 GPa and temperature of 1400 °C were studied. Zn additives were used in the carbon source during diamond cultivation in the range from 5 to 30 mass %, allowing to receive structurally perfect single crystals weighing up to 3.65 ct. It was established that during an increase in the alloying additive Zn, an increase in mass is observed with the growth rates of diamond single crystals up to 8–9 mg/h.*

**Key words:** *single crystal of diamond, additives, crystal habit, Fe–Ni–Zn–C, defects, octahedron, growth.*

### Література

1. Strong H. M., Wentorf R. H. The growth of large diamond crystals // *J. Naturwissenschaften*. – 1972. – Vol. 59, N 1. – P. 1–7.
2. Wentorf R. H. Some studies of diamond growth rates// *J. Phys. Chem.* – 1971. – Vol. 75, N 12. – P. 1833–1837.
3. Chepurov A. I., Yelisseyev A. P., Zhimulev E. I., Sonin V. M., Fedorov I. I., Chepurov A. A. High-Pressure, High-Temperature Processing of Low-Nitrogen Boron-Doped Diamond // *Inorganic Materials*. – 2008. – Vol. 4, N 4. – P. 377–381.
4. Физические свойства алмаза: справочник/ под ред. Н. В. Новикова. – К.: Наукова думка, 1987. – 191 с.
5. Ключев Ю.А., Непша В.И., Безруков Г.Н. Инфракрасные спектры синтетических алмазов // *Алмазы*. –1972. – Вып. 5. – С. 5–10
6. Начальная Т. А., Подзярей Г. А., Прихна А. И. и др. Спектроскопические исследования поликристаллов, спеченных из алмазных микропорошков // *Сверхтвердые материалы*. –1981. – № 3. – С. 23–27.
7. Соболев Е. В., Литвин Ю. А., Самсоненко Н. Д. и др. О состоянии примесного азота в искусственном алмазе // *ФТТ*. – 1968. – Т. 10, № 7. – С. 2266–2268.
8. Chrenko R. M., Strong H. M., Tuft R. E. Dispersed paramagnetic nitrogen content in large laboratory diamond // *Phil. Mag.* – 1971. – Vol. 23, N 182. – P. 313–318.
9. Liu X.B., Ma H.A., Zhang Z.F., Zhao M., Guo W., Hu M.H., Huang G.F., Li Y., Jia X.P. Effects of zinc additive on the HPHT synthesis of diamond in Fe–Ni–C and Fe–C systems // *Diamond and Related Materials*. – 2011. – Vol. 20. – P. 468–474.
10. Шульженко А.А., Игнатъева И.Ю., Осипов А.С., Смирнова Т.И., Дуб С.Н., Белявина Н.Н., Маркив В.Я. Диаграмма состояния системы Zn–C при давлениях до 8 ГПа // *Сверхтвердые материалы*. – 2000. – № 4. – С. 10–13.
11. Туркевич В.З. Термодинамический расчет диаграммы состояния системы Zn–C при давлениях до 8 ГПа // *Сверхтвердые материалы*. – 2000. – № 4. – С. 14–18.
12. Малоголовец В.Г., Чипенко Г.В., Ивахненко С.А. Изменения в примесном составе монокристаллов синтетического алмаза при термобарической обработке Сверхтвердые материалы. – 1991. – № 1. – С. 14–17.

Надійшла 13.09.22

### References

1. Strong, H. M., & Wentorf, R. H. (1972). The growth of large diamond crystals. *J. Naturwissenschaften*, 59, 1, 1–7.
2. Wentorf R. H. (1971). Some studies of diamond growth rates. *J. Phys. Chem*, 75, 12, 1833–1837.
3. Chepurov, A. I., Yelisseyev, A. P., Zhimulev, E. I., et al. (2008). High-Pressure, High-Temperature Processing of Low-Nitrogen Boron-Doped Diamond. *Inorganic Materials*, 4, 4, 377–381.
4. Novikov N. V. (Eds.) (1987). *Fizicheskie svoistva almaza: spravochnik [Physical properties of diamond: a reference]*. Kiev: Naukova dumka [in Russian].
5. Kluiev, Yu. A., Nepsha, V. I., Bezrukov, G. N. (1972). Infrakrasnye spektry sinteticheskikhalmazov [Infrared specter of synthetic diamonds]. *Almazы – Diamonds*, 5, 5–10 [in Russian].
6. Nachalnaia, T. A., Podzerei, G. A., Prikhna, A. I., et al. (1981). Spectroskopicheskie issledovaniia polikristallov, spechennykh iz almaznykh mikroporoshkov [Spectroscopic studies of polycrystals sintered from diamond micropowders]. *Sverkhtverdye materialy – Superhard materials*, 3, 23–27 [in Russian].

7. Sobolev E. V., Litvin Yu. A., Samsonenko N. D., et al. (1968). O sostoianii prymesnoho azota v iskusstvennom almaze [On the state of impurity nitrogen in artificial diamond]. *FTT – PSS, 10, 7*, 2266–2268 [in Russian].
8. Chrenko, R. M., Strong, H. M., & Tuft, R. E. (1971). Dispersed paramagnetic nitrogen content in large laboratory diamond. *Phil. Mag., 23, 182*, 313–318.
9. Liu, X.B., Ma, H.A., Zhang, Z.F., et al. (2011). Effects of zinc additive on the HPHT synthesis of diamond in Fe–Ni–C and Fe–C systems. *Diamond and Related Materials, 20*, 468–474.
10. Shulzhenko, A.A., Ihnateva, Y.Yu., Osipov, A.S., et al. (2000). Diahramma sostoianiiia sistemy Zn–C pri davleniakh do 8 HPa [Diagram of the state of the Zn–C system at pressures up to 8 GPa]. *Sverkhtverdye materialy – Superhard materials, 4*, 10–13 [in Russian].
11. Turkevich, V.Z. Termodinamicheskii raschet diahrammy sostoianiiia sistemy Zn–C pri davleniakh do 8 HPa [Thermodynamic calculation of the phase diagram of the Zn–C system at pressures up to 8 GPa]. *Sverkhtverdye materialy – Superhard materials, 4*, 14–18 [in Russian].
12. Malogolovets, V.G., Chipenko, G.V., & Ivakhnenko S.A. (1991). Izmeneniia v primesnom sostave monokristallov sinteticheskoho almaza pri termobaricheskoi obrabotke [Changes in the Impurity Composition of Synthetic Diamond Single Crystals during Thermobaric Treatment]. *Sverkhtverdye materialy – Superhard materials, 1*, 14–17 [in Russian].

УДК 004.94:539.893:539.4

DOI: 10.33839/2708-731X-25-1-154-163

**С. Б. Полотняк**, канд. техн. наук; **О. О. Лещук**, д-р техн. наук; **В. В. Лисаковський**, д-р техн. наук; **С. О. Івахненко**, чл.-кор. НАН України

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2, 04074 Київ, e-mail: psb@ism.kiev.ua*

## **ЧИСЕЛЬНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВПЛИВУ РОЗМІРУ ОПОРНОЇ ПОВЕРХНІ ПУАНСОНІВ ШЕСТИПУАНСОННОГО КУБІЧНОГО АПАРАТА ВИСОКОГО ТИСКУ НА РІВЕНЬ ДОСЯЖНОГО ТИСКУ ТА ГРАНИЧНИЙ СТАН ПУАНСОНІВ**

*Метою роботи є визначення впливу розміру опорної поверхні пуансонів на рівень згенерованого тиску в шестипуансонному кубічному апараті та граничний стан пуансонів. Проведено комп'ютерне моделювання з використанням методу скінченних елементів процесу стиску пірофілітового контейнера між пуансонами з різним діаметром опорної поверхні; досліджено напружено-деформований і граничний стани контейнера і пуансонів в процесі деформування. Встановлено, що розмір опорної поверхні практично не впливає на характер розподілу тиску, згенерованого в контейнері. Зменшення розміру опорної поверхні зумовлює збільшення величини еквівалентних напружень в області на осі симетрії над плоскою ділянкою робочої поверхні. Тому недоцільно суттєво зменшувати розмір опорної поверхні пуансонів.*

*Ключові слова: апарат високого тиску, комп'ютерне моделювання, тиск, напружено-деформований стан.*

### **Вступ. Постановка задачі**

При промисловому вирощуванні структурно досконалих монокристалів алмазу методом температурного градієнта широко використовують шестипуансонні кубічні апарати