

А. В. Бурченя¹, Т. В. Коваленко¹, О. М. Супрун¹, С.О. Гордєєв¹, кандидати технічних наук; **В. В. Лисаковський¹**, д-р техн. наук; **В. Ю. Клочок¹**, д-р філософії; **А. С. Ніколенко²**, канд. фіз.-мат. наук; **В. В. Стрельчук²**, д-р фіз.-мат. наук.

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2, 04074, м. Київ, Україна, e-mail: burcheniaav@gmail.com

²Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41, 03028, м. Київ, Україна, e-mail: nikolenko.andrii@gmail.com

ДОСКОНАЛІСТЬ ГРАННИХ ФОРМ НРНТ-МОНОКРИСТАЛІВ АЛМАЗУ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД РІВНЯ ПЕРЕСИЧЕННЯ ВУГЛЕЦЕМ РОСТОВОГО СЕРЕДОВИЩА

Досліджено особливості розчин-розплавної кристалізації монокристалів алмаза масою до 15 карат в метал-вуглецевих ростових системах за тисків 5,8-6,2 ГПа та температур 1300-1550 °С з отриманням повногранних форм росту протягом часу циклів вирощування до 220 год. Вивчено змінення значень пересичень ростової системи вуглецем на різних етапах процесу вирощування в металевих розчинниках на базі Fe-Co-C та його вплив на габітус і морфологію граней вирощених монокристалів алмаза. Сформульовані основні вимоги стосовно підтримання необхідних значень величин пересичення для забезпечення умов вирощування гранних монокристалів алмаза при умові збереження розвитку досконалих гранних форм {111} та {100}.

Ключові слова: морфологія монокристалів алмазу, ріст монокристалів алмазу, вирощування з розплаву, алмаз.

Вступ

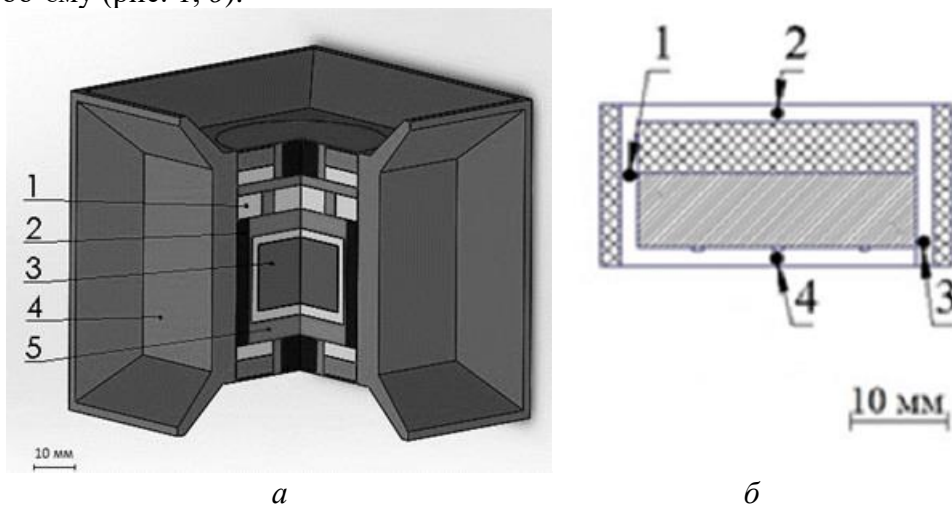
Використання апаратів високого тиску кубічного типу з значеннями ростового об'єму 30 см³ та більше на сьогодні дає можливість створення умов для реалізації методу НРНТ-кристалізації алмазу в області термодинамічної стабільності та можливість його промислового використання [1, 2]. Застосування такої апаратури дозволяє значно підвищити максимальні розміри кристалів та отримувати зразки з рекордними показниками маси [3–5].

Більш детальне вивчення особливостей процесу вирощування великих монокристалів алмаза масою понад 3 карати з використанням шестипуансонних пресів виявило недоліки в підході до процесу їх вирощування, пов'язані з контролем температури процесу вирощування та необхідністю більш ретельної оцінки по значеннях параметрів електричного струму. Як свідчать експериментальні дані, у цьому випадку точність керування процесом достатньо низька і при довготривалих витримках можливе відхилення температури на десятки градусів. Це пов'язано з перерозподілом температури і її градієнтів в процесі збільшення об'єму монокристалу алмазу. В результаті спостерігається відхилення від повногранної форми кристалу у ростовому об'ємі у напрямку розвитку бінарних кристалів [6] з захватом включень сплаву-розчинника, негативних форм та інших дефектів росту. Дефектні кристали придатні для використання лише частково, корисна їх маса не перевищує 40–50 % від загальної, що значно обмежує економічну продуктивність процесів вирощування при умові погіршення якості отримуваних зразків монокристалів в цілому.

Головною метою дослідження було вивчення факторів, що призводять до порушення розвитку вихідної первинної гранної форми, а також визначення умов, які необхідні для вирощування для отримання зразків з збереженням її впродовж усього часу вирощування для досягнення маси 10 каратів і відсутності погіршення структурної досконалості.

Деталі проведення експериментів

При проведенні досліджень було використано апарат високого тиску зусиллям навантаження $6 \times 28,5$ МН CS-VII [7] та розмірами натискної площадки пуансонів 56×56 мм. Цикли вирощування проводили за тиску $5,8\text{--}6,2$ ГПа та температур в ростовому об'ємі $1300\text{--}1550$ °С; температурні градієнти, визначені розрахунковим методом та перевірені експериментально, вибирались в межах $3\text{--}10$ °С/мм. Для проведення циклів вирощування в ростових системах на основі Fe-Co-C використовувалась ростова комірка, зображена на рис. 1, а. Затравочні монокристали алмаза орієнтувались гранню куба розміром $\approx 0,5$ мкм до сплаву-розчинника. Контроль тиску при навантаженні шестипуансонного здійснювали згідно розроблених нами методів [8]. Температура та температурні градієнти визначались за допомогою термопарних датчиків, вмонтованих в вимірювальні блоки, скомпоновані шляхом пресування ізоляції з CsCl та дротами термопар Pt/PtRh₁₀. Спаї вимірювальних блоків розміщувались таким чином, щоб дозволяти вимірювати у вибраних характеристичних точках ростового об'єму (рис. 1, б).



Термопарні дроти під'єднувались до контролера, що дозволяв підтримувати та корегувати показники температури в автоматичному режимі. Дослідження продуктів кристалізації та компонентного складу ростової системи проводили за допомогою рентгеноспектрального аналізу та скануючої електронної мікроскопії. Вивчення поверхні алмаза виконувалось методами оптичної та електронної мікроскопії.

Результати досліджень та їх обговорення

Використання визначених стандартних підходів до проведення циклів вирощування передбачає створення необхідних термобаричних умов з сталим розподілом температур та температурних градієнтів на початку циклу вирощування без додаткового їх регулювання на більш пізніх стадіях [9, 10]. Це дає змогу достатньо просто отримувати зразки монокристалів

без порушення досконалості огранки масою 3 – 4 карати при використанні тривалості циклів 100–150 год, рис. 2 [11–13]. Спроби збільшення часу вирощування понад 150 год для



Рис. 2. Монокристали алмаза типу Ib, отримані в циклах вирощування тривалістю вирощування $t=118-120$ год, маса кристалів 3,5 – 4,2 каратів

отримання більших по масі кристалів призводять до порушення росту гранних форм монокристалів та проявлення ознак скелетного росту на периферійних частинах (рис. 3).

Проведені попередні дослідження елементного складу сплаву–розчинника за допомогою рентгеноспектрального аналізу після завершення циклів вирощування тривалістю 100–120 год та вилучення продуктів кристалізації з ростової комірки показало, що він вміщує Fe – від 63,28 до 65,86 мас. %; Co – від 38,01 до 34,29 мас. %, C – від 13,25 до 28,52 мас. %.

Спроби звичайного масштабування при переході до більш тривалих циклів вирощування (200–240 год) з метою збільшення маси одиничних монокристалів алмазу призводять до

утворення дефектних кристалів з перериванням росту первинної гранної форми (рис. 3) та утворення окремої частини, яка розвивається від верхньої грані первинної частини. В результаті цього утворюються бінарні форми [14].

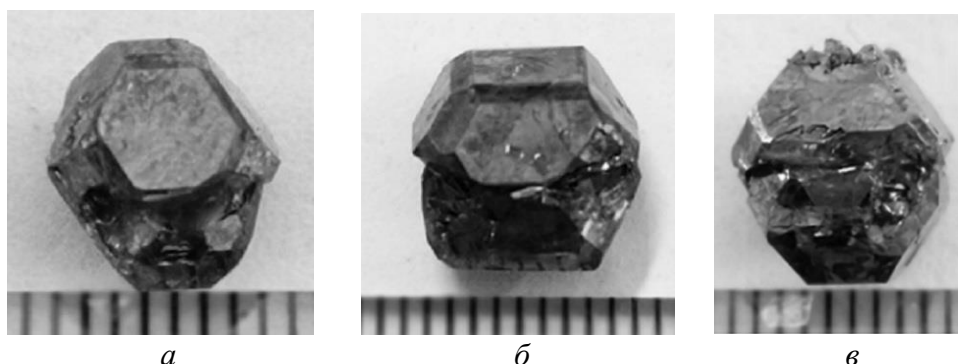


Рис. 3. Зовнішній вигляд монокристалів алмазу типу Ib, характерний для бінарного росту: а – тривалість циклу вирощування $t=189$ год, маса $m=7,93$ каратів, температура вирощування $T=1453-1389$ °C; б – $t=178$ год, $m=9,72$ каратів, $T=1445-1392$ °C; в – $t=192$ год, $m=8,07$ каратів, $T=1441-1378$ °C

Експериментальним шляхом було встановлено, що при досягненні лінійних розмірів монокристала більше $5\pm 0,5$ мм в напрямку від затравочного кристала до джерела вуглецю при умові визначених оптимальних початкових значень температури та температурних градієнтів спостерігається зміна розподілу лінійних швидкостей росту окремих кристалографічних форм росту. Грані, які знаходяться в більш оптимальній області відносно пересичень вуглецю, починають заростати швидше, ніж ті, що розташовані ближче до затравочного кристала. В результаті грань куба, яка знаходиться найближче до джерела вуглецю, буде розвинута більше, ніж грані тетрагонтриоктаедра і октаедра.

Враховуючи той факт, що забудова граней відбувається шляхом переміщення сходинок росту від ребер та вершин кристала до центру [15], то можливе виникнення ефектів неповної забудови граней без завершення їх формування за рахунок зниження значень пересичень вуглецем на фронті кристалізації, що особливо характерно для нижньої частини кристалу. В результаті цього спостерігається формування окремого субіндивіду, який відокремлений від

початкової форми росту. Цей ефект є найбільш показовим для 4-х граней октаедра, які розташовані поблизу місця переходу у бінарну форму росту.

Як показали дослідження, проведені шляхом контролю умов вирощування з використанням термопарних датчиків, додатковим стимулюючим фактором утворення кристалів з ефектами неповної забудови граней є зниження температури вирощування, що вдалося встановити шляхом контролю з використанням термопарних датчиків. Починаючи з часу 80-90 год від початку циклів вирощування, спостерігається поступове падіння температури в ростовій комірці зі швидкістю в середньому 0,2-0,4 °С/год. Цей ефект пов'язаний, очевидно, з збільшенням об'єму алмазу як високотеплопровідної фази та перерозподілу тепловідводу в нижній частині ростової комірки в цілому. Очевидно, що зниження температури ростового середовища прямо впливає на величини розчинності вуглецю, в результаті чого погіршується досконалість гранної форми монокристалів.

Для дослідження зміни концентрації вуглецю було відібрано зразок сплаву-розчинника з трьома вирощеними монокристаллами алмаза, для яких тривалість циклу вирощування складала 207 год (рис. 4, а), вихідна температура в зоні ініціації росту алмаза ≈ 1370 °С; середній осьовий температурний градієнт складав $5 \pm 0,5$ °С/мм.

Вивчення компонентного складу сплаву-розчинника проводилось навздогвж поверхні кристалів рентгеноспектральним методом в осьовому та радіальному напрямках з кроком в 1 мм (рис. 4, б, в). Характеристики концентрації вуглецю, отримані з цих даних, дозволили прослідкувати їх змінення в осьовому та радіальному напрямках, рис. 5.

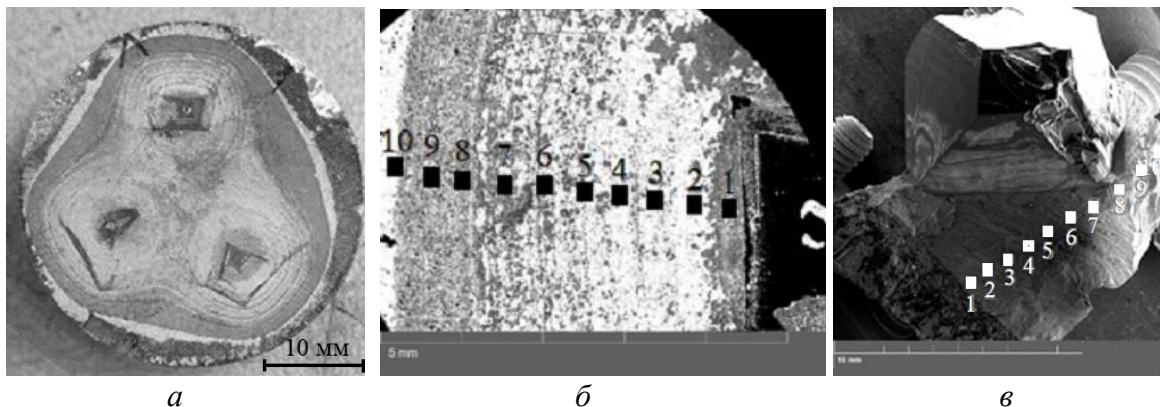


Рис. 4. Зовнішній вигляд (а), оптичне зображення (б) поверхні та сколу (в) сплаву-розчинника з монокристаллами алмаза після вилучення з ростової комірки

Дослідження компонентного складу методом оптичної мікроскопії показало, що як і у випадку з результатами, отриманими для сплавів-розчинників з тривалістю циклів вирощування 100–120 год, ростова система складається з карбідів заліза, кобальту, вуглецю у вигляді графіту та алмазу (отриманого внаслідок вторинної кристалізації в момент зупинки нагріву). Зміна значень концентрацій вуглецю в осьовому та радіальному напрямках у ростовій системі складає 13–30 мас. % (рис. 5).

Як видно з рис. 5, збільшення тривалості циклу вирощування викликає зменшення значень пересичення ростової системи вуглецем у всьому об'ємі сплаву на $\approx 2 - 7$ % від початкового. Згідно даних, описаних в [16], значення насиченості вуглецю в ростовій системі Fe-Co-C за температури 1350°С та тиску 6 ГПа складає ≈ 12 мас. %, тому можна зробити висновок, що ступені пересичення все ще повинні задовольняти умови отримання повногранних монокристалів алмазу, що підтверджується дослідженнями, описаними в роботі [17].

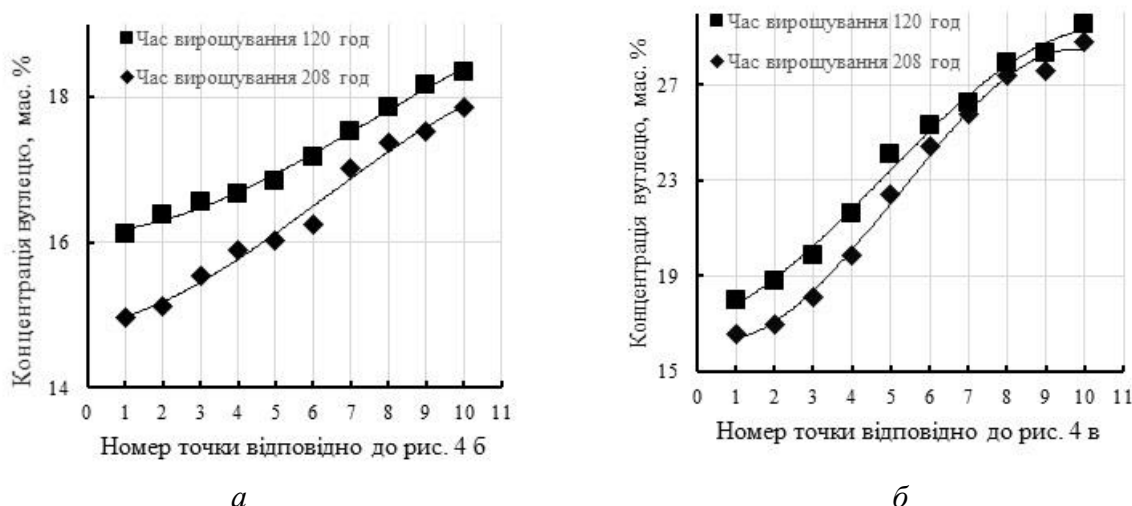


Рис. 5. Порівняльна характеристика радіального (а) та осевого (б) градієнтів концентрації вуглецю в сплаві-розчиннику після проведення циклів вирощування з тривалістю 120 год та 208 год

Таким чином, отримані нами значення концентрацій вуглецю свідчать про пересичення ростової системи і повинні задовольняти умови пошарового росту монокристалів алмазу високої структурної досконалості. Однак вони протирічать даним, отриманим нами експериментальним шляхом, які демонструють високу вірогідність розвитку процесу росту монокристалів з захватом великої кількості включень та розвитку елементів скелетного росту на периферійних частинах кристалів (рис. 3).

Згідно прийнятих моделей росту монокристалів [18], в розчин-розплавних системах лімітуючу роль в процесах переміщення сходинок росту відіграють величини пересичень вуглецю в так званому дифузійному шарі, який утворюється навколо ростучих граней, причому значення пересичень можуть значно відрізнятись від значень в матричному середовищі. Виходячи з того, що дифузійні процеси в такому шарі протікають значно повільніше та залежать від геометричних розмірів кристалів, ці значення в певний момент не встигають перелаштовуватись. По мірі росту та збільшення розмірів, до виступаючих частин кристала, вершин та ребер вуглець починає поступати в більшій кількості, ніж до центральної частини грані, і тому вздовж поверхні ростучого кристалу додатково виникають градієнти концентрацій (пересичень). В умовах вирощування достатньо невеликих за розміром кристалів, градієнт концентрації вздовж граней не відіграє лімітуючої ролі в порушенні якості огранки кристалу. Це можна пояснити тим, що шари росту мають підвищені швидкості переміщення по поверхні по відношенню до швидкості утворення нових шарів росту. Однак, зі збільшенням геометричних розмірів кристалу градієнти пересичень вздовж граней збільшуються, швидкість переміщення шарів росту вздовж поверхні граней зменшується в порівнянні з швидкістю започаткування нових шарів росту, і в результаті виникають умови, за яких нові шари росту не встигають розповсюдитись по всій грані. При цьому приреберні ділянки обганяють в своїй швидкості росту центральні ділянки, внаслідок чого на гранях утворюються впадини. На рис. 6 зображені алмазні пластини, що наглядно демонструють процес утворення сплюснених включень. При рості кристалу до певних розмірів утворюється серія сплюснених включень ростової системи (рис. 6, а), розташованих один під одним та розмежованих між собою кристалічними алмазними шарами. По мірі подальшого збільшення розміру такого кристалу градієнти пересичень вздовж грані продовжують збільшуватись до моменту, коли захоплені включення не перекриваються новими шарами росту (рис. 6, б). В цей

момент утворюється воронка, що перериває ріст первинної гранної форми кристала та започатковує скелетну форму росту.

Вказані вище особливості започаткування скелетних форм росту стають очевидними для пірамід росту швидко ростучих граней [19]. Тому доцільним представляється визначення граничних концентрацій вуглецю в дифузійному шарі та їх вплив на досконалість огранки монокристалів алмазу.

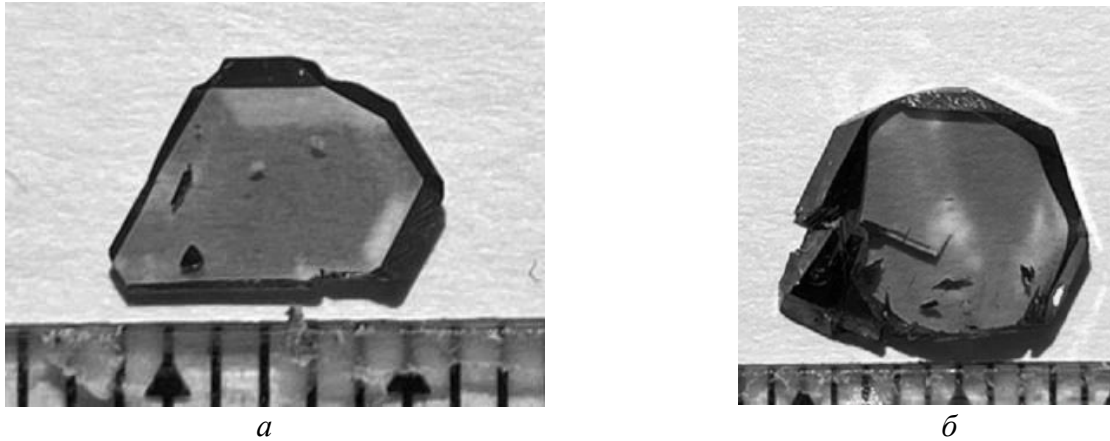


Рис. 6. Зображення пластин з монокристалів алмазу, отриманих в циклах вирощування тривалістю 145 год (а) та 192 год (б)

Згідно з [19], утворення серії сплоснених включень матричного середовища, які в подальшому призводять до утворення поглиблень та започаткування скелетних форм росту, найбільш вірогідне для граней, що володіють найвищими швидкостями росту. Для монокристалів алмазу кубооктаедричного габітусу такими гранями є грані октаедра. Дослідження зміни концентрації вуглецю для таких граней проводили від середини ребра грані до її центру, як зображено на рис. 7.

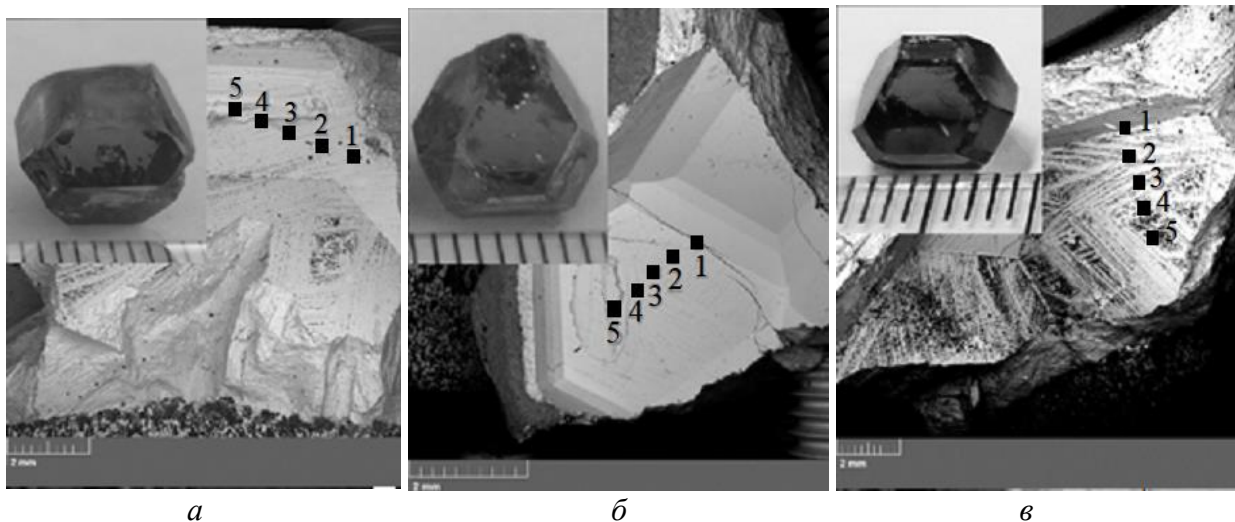


Рис. 7. Зображення відбитків кристалів у сплав-розчиннику вуглецю, отриманих в циклах вирощування: а – тривалістю 205 год без додаткового регулювання і змінення температури ростової комірки; б – тривалістю 203 год з підтриманням температури в характерних точках ростової комірки на заданому рівні; в – тривалістю 208 год з поступовим підвищенням температури в характерній точці ростової комірки з швидкістю 0,3–0,4 °С/год

Згідно отриманих результатів, монокристали алмазу, вирощені в системі Fe-Co-C з тривалістю циклу вирощування 205 год, мають достатньо велику кількість включень ростової системи з чіткими ознаками утворення скелетних форм росту на периферійних частинах (рис. 7, а). Видно, що при зниженні температури вирощування спостерігається збіднення ростової системи вуглецем (рис. 8): вздовж прибережних ділянок концентрація вуглецю знаходиться на рівні 15–20 мас. %, однак при наближенні до центральної частини грані значення концентрацій зменшується нижче точки насиченості до рівня 6–10 мас. %.

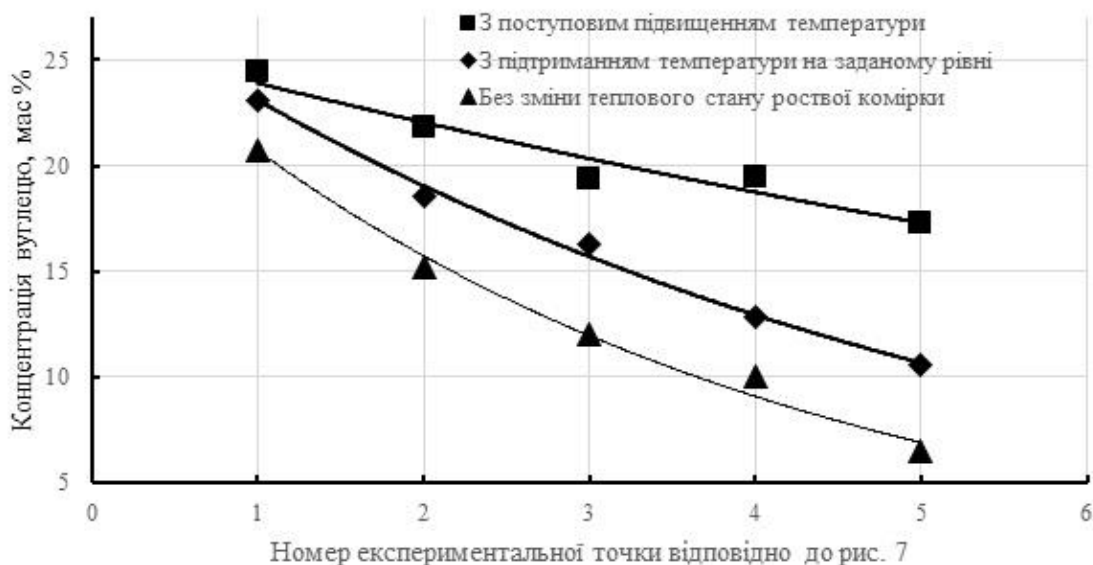


Рис. 8. Зміна концентрації вуглецю на відбитках граней (111) монокристалів алмазу в сплав-розчиннику вуглецю

Спроби підтримки температури вирощування в характеристичних точках на заданому рівні шляхом додаткового регулювання розподілу температур та температурних градієнтів дозволяє підвищити значення концентрацій вуглецю в прикордонному шарі до рівня 11 – 23 мас. % (рис. 8). В такому випадку при однаковому часі витримки ознаки скелетних форм росту зникають, однак все ще залишається достатньо велика кількість включень ростової системи, що чергуються з ростовими шарами алмаза (рис. 7, б). При поступовому підвищенні температури кристалізації з швидкістю $\approx 0,3-0,4$ °C/год спостерігається якісний скачок: одержані зразки монокристалів не мають видимих включень ростової системи в тілі кристалу та ознак неповної забудови шарів росту (рис. 7, в). Дослідження вмісту вуглецю в прикордонному шарі показує, що вздовж усієї грані зберігається пересичення матричного середовища вуглецем: концентрація вуглецю знаходиться на рівні 17–24 мас % (рис. 8), що, очевидно, є необхідною та достатньою умовою розвитку досконалих шарів росту алмазу.

Таким чином, керування температурою вирощування за допомогою термпарних датчиків дозволило отримати повногранні зразки монокристалів алмаза з збереженням високої структурної досконалості масою до 15 каратів (рис. 9, а–в). Також, використання такого підходу в поєднанні з заданням необхідних термобаричних умов для розвитку кубічних граней дає можливість отримання монокристалів алмазу кубічного габітусу з пріоритетним розвитком секторів росту (100) (рис. 9, г).

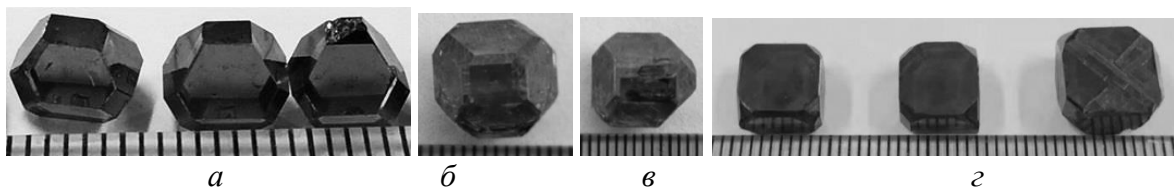


Рис. 9. Монокристали алмаза, отримані: а – в циклі вирощування тривалістю 186 год з використанням трьох затравочних кристалів, маса кристалів 5–6 каратів, загальна маса 18,6 каратів; б – з використанням 1-го затравочного кристала і тривалістю циклу вирощування 198 год, маса кристала 9,98 каратів; в – з використанням 1-го затравочного кристала і тривалістю циклу вирощування 201 год, маса кристала 14,5 каратів; г – в циклі вирощування тривалістю 215 год з використанням трьох затравочних кристалів, маса кристалів 7 – 11 каратів, загальна маса 26,4 каратів

Висновки

1. Використання стандартних підходів до процесу отримання монокристалів алмазу при переході до циклів вирощування з часом витримки 200 год та більше з метою отримання зразків масою понад 3-4 карати призводить до переривання розвитку первинних гранних форм з утворенням «бінарних» форм росту та захватом металічних включень тілом кристалу.

2. Порушення розвитку гранних форм монокристалів алмазу, вирощених методом температурного градієнту, викликане перерозподілом температур в ростовому середовищі за рахунок збільшення об'єму алмазу та покращення тепловідведення в нижній частині ростового об'єму; зниження температури вирощування призводить до зменшення значень пересичень та, як наслідок, до порушення умов вирощування повногранних зразків монокристалів алмазу.

3. Необхідною та достатньою умовою отримання повногранних зразків монокристалів алмазу високої структурної досконалості в ростовій системі Fe-Co-C є забезпечення значень пересичень в дифузійному шарі на рівні 15-25 %; значення величин пересичень для кожної ростової системи є індивідуальним та залежить від лінійних швидкостей росту монокристалів.

4. Забезпечення необхідних рівнів пересичення досягається шляхом керування температурою вирощування за допомогою термопарних датчиків; експериментальним шляхом визначено, що оптимальним є проведення циклів вирощування з поступовим підвищенням температури зі швидкістю 0,3–0,4 °С, починаючи з часу вирощування 80-90 год, що дозволяє отримати зразки монокристалів алмаза з збереженням гранної форми та високої структурної досконалості масою до 15 каратів.

Робота виконана за підтримки Національного фонду досліджень України в рамках проєкту № 2020.02/0160 «Розробка нових складів розчинників вуглецю для вирощування монокристалів алмазу в області термодинамічної стабільності з контрольованим вмістом домішок азоту і бору з метою створення концепційних конструкцій електронних приладів»

A. Burchenia, T. Kovalenko, O. Suprun, S. Gordeev,
V. Lysakovskiy, V. Klochok¹; A. Nikolenko, V. Strelchuk²

¹V. Bakul Institute for Superhard Materials National Academy of Science of Ukraine

²V. Lashkaryov Institute of Semiconductors Physics National Academy of Science of Ukraine

HPHT-DIAMOND FLAT FACE FORM PERFECTION DEPENDING ON CARBON SATURATION LEVEL IN GROWTH CELL

The peculiarities of solution-melt crystallization in metal-carbon growth systems of large diamond single crystals weighing up to 15 carats at a pressure of 5.8–6.2 GPa and a temperature of 1300–1550 °C with obtaining polyhedral growth forms during growth cycles of up to 220 hours were investigated. Carbon concentration changes in the growth value on different growth stages in metal solvents based on Fe–Co–C was been studied. Also, influence of carbon saturation changes on the habit and faces morphology of grown diamond single crystals was investigated. The main requirements for the values of the supersaturation value needed to ensure the growth conditions of faceted diamond single crystals under the condition of maintaining the development and preservation of the perfect {111} and {113} facet forms are formulated.

Key words: single diamond crystal morphology, single diamond crystal growth, growth from melt, diamond.

Література

1. Kawazoe T., Nishiyama N., Nishihara Y., Irifune T. Pressure generation to 25 GPa using a cubic anvil apparatus with a multi-anvil 6-6 assembly. *High Pressure Research*. 2012. Vol. 30. P. 167–174.
2. Liebermann R.C. Multi-anvil, high pressure apparatus: a half-century of development and progress. *High Pressure Research*. 2011. Vol. 31. P. 493–532.
3. Sumiya H. HPHT Synthesis of large, high-quality, single crystal diamond. *Material Science and Materials Engineering*. 2014. Vol. 3. P. 195–215.
4. Sumiya H., Satoh H., Yazu S. High-quality synthetic diamond crystal. *Review of High Pressure Science and Technology*. 1998. Vol. 7. P. 960–965.
5. Sumiya H., Toda N., Satoh S. Growth rate of high-quality large diamond crystals. *J. Cryst Growth*. 2002. Vol. 237–239. P. 1281–1285.
6. Katrusha A.V. Fabrication and properties of ultra-large type IIa colorless synthetic diamonds // 28th International Conference on Diamond and Carbon Materials. 3–7 September 2017. Sweden. 2017. – P. INV11.
7. Cubic press machine catalog. Gulin guiye machinery Co., Ltd. URL: <https://glguiye.en.made-in-china.com/Product-Catalogs>. (дата звернення 07.09.2023)
8. Ivakhnenko S.O., Lysakovskiy V.V., Savitskiy O.O., Burchenia A.V. Determining high quasihydrostatic pressure up to 7 GPa at a temperature to 1400 °C using resistive sensors. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2019. Vol. 99. P. 13–20.
9. Strong H.M., Wentorf R.H. The growth of large diamond crystals. *J. Naturwissenschaften*. 1972. Vol. 59. P. 1–7.
10. Wentorf R.H. Some studies of diamond growth rates. *J. Phys. Chem*. 1971. Vol. 75. P. 1833–1837.
11. Sumiya H., Harano K., Tamasaku K. HPHT synthesis and crystalline quality of large high-quality (001) and (111) diamond crystals. *Diamond and Related Materials*. 2015. Vol. 58. P. 221–225.
12. Khokhryakov A. F., Palyanov Y.N., Kupriyanov I.N., Borzov Y.M., Sokol A.G., Hartwing J., Masiello F. Crystal growth and perfection of large octahedral synthetic diamonds. *Journal of Crystal Growth*. 2011. Vol. 317. P. 32–38.

13. Yadong Li, Yong Li, Liangchao Chen, Longsuo Guo, Zelong He, Liangping Xia, Guangzhao Wang, Peng Zhang. Studies on the mechanism of large cavity to improve the growth rate of large diamond under HPHT conditions. *Journal of Crystal Growth*. 2019. Vol. 515. P. 66–71.
14. Бурченя А.В. Спрямоване керування параметрами росту для одержання структурно досконалих монокристалів алмазу типу Ib масою від 5 до 10 каратів в шестипуансонних пресах: дис... канд. техн. наук: 05.02.01. Київ, 2019. 196 с.
15. Bundy F.P., Strong H.M., Wentorf R.H. Methods and mechanisms of synthetic diamond growth. *Chem. and Phys. Carbon*. 1973. Vol.10. P. 213–272.
16. Sunagawa I. Growth and morphology of diamond crystals under stable and metastable conditions. *J. Cryst. Growth*. 1990. Vol. 99. P. 1156–1161.
17. Sumiya H., Toda N., Sato S. Growth rate of high-quality large diamond crystals. *J. Cryst. Growth*. 2002. Vol. 237-239. P. 1281-1285.
18. Современная кристаллография / за заг. ред. Б.К. Вайнштейн. М.: «Наука», 1980. Т. 3 Современная кристаллография. 407 с.
19. Петров Т.Г., Трейвус Е.Б., Пунин Ю.О., Касаткин А.П. Выращивание кристаллов из растворов. Л.: Недра, 1983. 200 с.

Надійшла 10.09.23

References

1. Kawazoe T., Nishiyama N., Nishihara Y., Irifune T. (2012) Pressure generation to 25 GPa using a cubic anvil apparatus with a multi-anvil 6-6 assembly. *High Pressure Research*, 30, 167–174.
2. Liebermann R.C. (2011) Multi-anvil, high pressure apparatus: a half-century of development and progress. *High Pressure Research*, 31, 493–532.
3. Sumiya H. (2014) HPHT Synthesis of large, high-quality, single crystal diamond. *Material Science and Materials Engineering*, 3, 195–215.
4. Sumiya H., Satoh H., Yazu S. (1998) High-quality synthetic diamond crystal. *Review of High Pressure Science and Technology*, 7, 960–965.
5. Sumiya H., Toda N., Satoh S. (2002) Growth rate of high-quality large diamond crystals. *J. Cryst Growth*, 237–239, 1281-1285.
6. Katrusha A.V. (2017) Fabrication and properties of ultra-large type IIa colorless synthetic diamonds. 28th International Conference on Diamond and Carbon Materials (P. INV11), Sweden.
7. Cubic press machine catalog. Gulin guiye machinery Co., Ltd. URL: <https://glguiye.en.made-in-china.com/Product-Catalogs>.
8. Ivakhnenko S.O. Lysakovskiy V.V., Savitskiy O.O. & et al. (2019) Determining high quasihydrostatic pressure up to 7 GPa at a temperature to 1400 °C using resistive sensors. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 99, 3–20.
9. Strong H.M., Wentorf R.H. The growth of large diamond crystals (1972) *J. Naturwissenschaften*, 59, 1–7.
10. Wentorf R.H. (1971) Some studies of diamond growth rates. *J. Phys. Chem*, 75, 1833–1837.
11. Sumiya H., Harano K., Tamasaku K. (2015) HPHT synthesis and crystalline quality of large high-quality (001) and (111) diamond crystals. *Diamond and Related Materials*, 58, 221–225.
12. Khokhryakov A. F., Palyanov Y.N., Kupriyanov I.N. & et al. (2011) Crystal growth and perfection of large octahedral synthetic diamonds. *Journal of Crystal Growth*, 317, 32–38.
13. Yadong Li, Yong Li, Liangchao Chen & et al. (2019) Studies on the mechanism of large cavity to improve the growth rate of large diamond under HPHT conditions. *Journal of Crystal Growth*, 515, 66–71.

14. Burchenia A. V. (2019) *Spryamovane keruvannya parametrami rostu dlya odershchanya strukturno doskonalih monocristaliv almazu tipu Ib masoyu vid 5 do 10 karativ v shestipuansonnih presah [Directional control of growth parameters for the preparation of structurally perfect diamond type Ib single crystals weighing 5 to 10 carats in six-press apparatus]. [Candidate's dissertation]. Kyiv [in Ukrainian].*
15. Bundy F.P., Strong H.M., Wentorf R.H. (1973) Methods and mechanisms of synthetic diamond growth. *Chem. and Phys. Carbon*, 10, 213–272.
16. Sunagawa I. (1990) Growth and morphology of diamond crystals under stable and metastable conditions. *J. Cryst. Growth*, 99, 1156–1161.
17. Sumiya H., Toda N., Sato S. (2002) Growth rate of high-quality large diamond crystals. *J. Cryst. Growth*, 237-239, 1281–1285.
18. (1980). Vaynshteyn, B. K. (Ed.), *Sovremennaya kristallografiya [Modern crystallography]: V. 3. Sovremennaya kristallografiya [Modern crystallography]. Nauka [in Russian].*
19. Petrov T. G., Treivus E. B., Punin Yu. O., et al. (1983) *Virashchivanie kristallov iz rastvorov [Growing crystals from melt]. Nedra [in Russian].*

УДК 548.736

DOI: 10.33839/2708-731X-25-1-103-110

В.В. Лисаковський, д-р. техн. наук; **С.О. Івахненко**, член-кореспондент НАН України;
А.В. Бурчєня, **Т.В. Коваленко** кандидати технічних наук¹; **А. С. Ніколенко**, канд. фіз. мат.
наук; **В. В. Стрельчук**, д-р фіз.-мат. наук²; **С.М. Іванченко**, **А.В. Марченко**¹

ФОРМОУТВОРЕННЯ МОНОКРИСТАЛІВ АЛМАЗУ ПРИ ЗМІНІ КОНФІГУРАЦІЇ РЕЗИСТИВНОЇ СИСТЕМИ НАГРІВУ В АПАРАТАХ ВИСОКОГО ТИСКУ КУБІЧНОГО ТИПУ

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2,
04074, м. Київ, Україна, e-mail: lysakovskiy81@gmail.com

²Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лошкарєва НАН України, пр. Науки, 41, 03028,
м. Київ, Україна, e-mail: nikolenko.andrii@gmail.com

Розраховано та експериментально вивчено граничні величини осьових та радіальних градієнтів температури для вирощування монокристалів алмаза різних типів та габітусу. Визначені граничні значення температури, перевищення яких призводить до росту дефектних кристалів; показано, що для кожної розчин-розпавної системи такі значення відрізняються і їх необхідно підбирати окремо. Встановлені необхідні температурні умови для формування монокристалів алмазу кубічного і кубоктаєдричного габітусу, а також для запобігання утворенню кристалів бінарної форми з розвитком дефектної області кристалу, що пов'язано із зміненням характеристик переносу вуглецю від джерела до фронту кристалізації.

Ключові слова: градієнт температури, апарат високого тиску, габітус, куб, кубоктаєдр, октаєдр.

Кінетика росту і формоутворення монокристалів алмазу при вирощуванні на затравці визначається перепадом між температурами на фронті кристалізації і в зоні розчинення джерела вуглецю, який обумовлює величини градієнтів температури та їх розподілу в комірці високого тиску. Як було показано нами раніше [1, 2], найбільш ефективним є застосування диференційно-резистивного методу нагрівання комірок, що дозволяє підтримувати розподіл температури стабільно протягом тривалого періоду часу з постійними осьовими та