

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

радіальними градієнтами температур і їх співвідношенням між собою. Використання комп'ютерного моделювання та розрахунку величини переносу вуглецю дозволяє варіювати вихідні значення градієнтів температури і умов створення необхідної конфігурації нагрівальної системи та визначення розмірів і складових деталей. Як показують розрахунки методом скінчених елементів з використанням даних експериментальних вимірювань розподілу температури у ростовому об'ємі шестипуансонних пресових установок з діаметром плунжера 750 мм (рис. 1), величини осьових градієнтів можна змінювати в межах від 1,5 до 10,0 °C/мм, змінюючи його висоту від 7 до 15 мм. Величини радіальних градієнтів температури можна досить легко задавати в межах від -5 до +5 °C/мм, використовуючи для цього зміну теплопровідних властивостей деталей ізоляції. Керуючись таким підходом, можливо направляти потік розчиненого вуглецю в центрі або на периферію площини, на якій розташовані затравочні кристали.

В роботі використано комп'ютерне моделювання розподілу температури з використанням пірофілітових контейнерів з довжиною ребра 74,5 мм для досягнення тиску 6,5 ГПа при їх стисканні за допомогою твердосплавних пуансонів для стиснення складав з розміром натискних площадок 59,5x59,5 мм.

Контейнери виготовляли шляхом пресування порошків пірофіліту $Al_2[Si_4O_{10}]OH_2$ і внутрішньою частиною з доломіту $CaMg(CO_3)_2$ з розміром частинок 50–1600 мкм; в якості

зв'язки використовували рідке скло, пресування проводили при тиску 0,15 ГПа. Контейнери після пресування піддавались термічній обробці. Переріз контейнеру і його заповнення теплоізоляційними деталями та складовими елементами електрорезистивного нагрівання, що використовували для розрахунків, приведено на рис 1.

Наповнення внутрішнього циліндричного простору контейнера (рис. 1) представляє собою ростову комірку, яка має оригінальну конструкцію відносно використання нових матеріалів для виготовлення теплоізоляційних деталей нагрівачів та інших складових. Така конструкція забезпечує необхідний розподіл температур для реалізації методу температурного градієнту. Головною перевагою розробленої комірки є відсутність складностей при її збиранні, а також висока якість резистивної системи нагрівання, всі деталі якої (3, 5, 7,

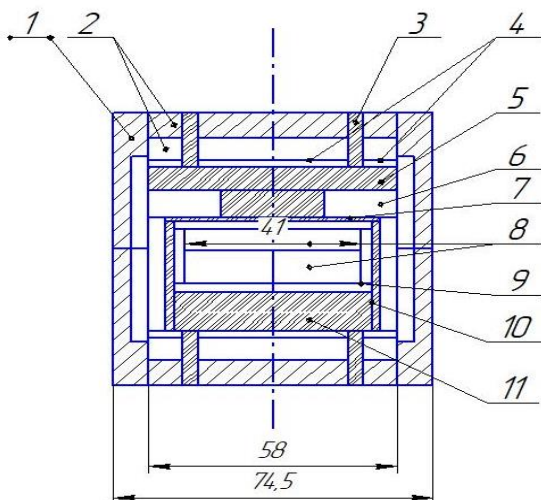


Рис. 1. Схематичне зображення кубічного контейнеру шестипуансонного АВТ з діаметром плунжера 750 мм; 1 – пірофілітовий кубічний контейнер з циліндричним отвором і доломітовою вставкою; 2 – пірофілітові і доломітові ізоляційні шайби і диски токовводу; 3 – графітовий токоввід; 4 – теплоізоляційний екран токовводу; 5 – розподільчий графітовий диск; 6 – ізоляційна шайба з циліндричним нагрівачем; 7 – графітовий нагрівач; 8 – сплав-розчинник з джерелом вуглецю; 9 – ізоляція реакційного простору; 10 – трубчастий графітовий нагрівач; 11 – підкладний графітовий диск

10, 11) виготовлені з однорідного за властивостями і якістю графіту, що дозволяє досягати більш високих температур у порівнянні із відомими варіантами використання методу T -градієнту [3–10]. Теплоізоляцію контейнера забезпечують деталі 4, 6 і 9, які були виготовлені

методами прямого ізостатичного пресування із матеріалів і спеціально розроблених дисперсно-композиційних сумішей на основі хлористого цезію і діоксиду цирконію.

Результати розрахунків розподілу температури перевірялись експериментально шляхом вимірювань за допомогою термопар Pt-PtRh 10%, спаї яких розміщували в контрольних точках ростових комірок; у випадках невідповідності даних порівняння у розрахунки вводились поправки на електро- та теплопровідні властивості матеріалів, що використовувались у роботі; таким чином, шляхом поступових приближень досягали різниці експериментальних та розрахункових значень температури не більш ніж ± 1 °С.

Для проведення досліджень використовували ростові системи: Fe-Ni-C, Fe-Al-C, Fe-Co-C, Fe-Co-Ti(Zr)-C та Fe-Co-Mg-C. При проведенні досліджень було встановлено, що кожний визначений склад сплаву-розчинника для використання потребує забезпечення необхідного рівня температури та її розподілу в ростовому об'ємі, і визначених значень температурних градієнтів для отримання монокристалів алмазу високої структурної досконалості.

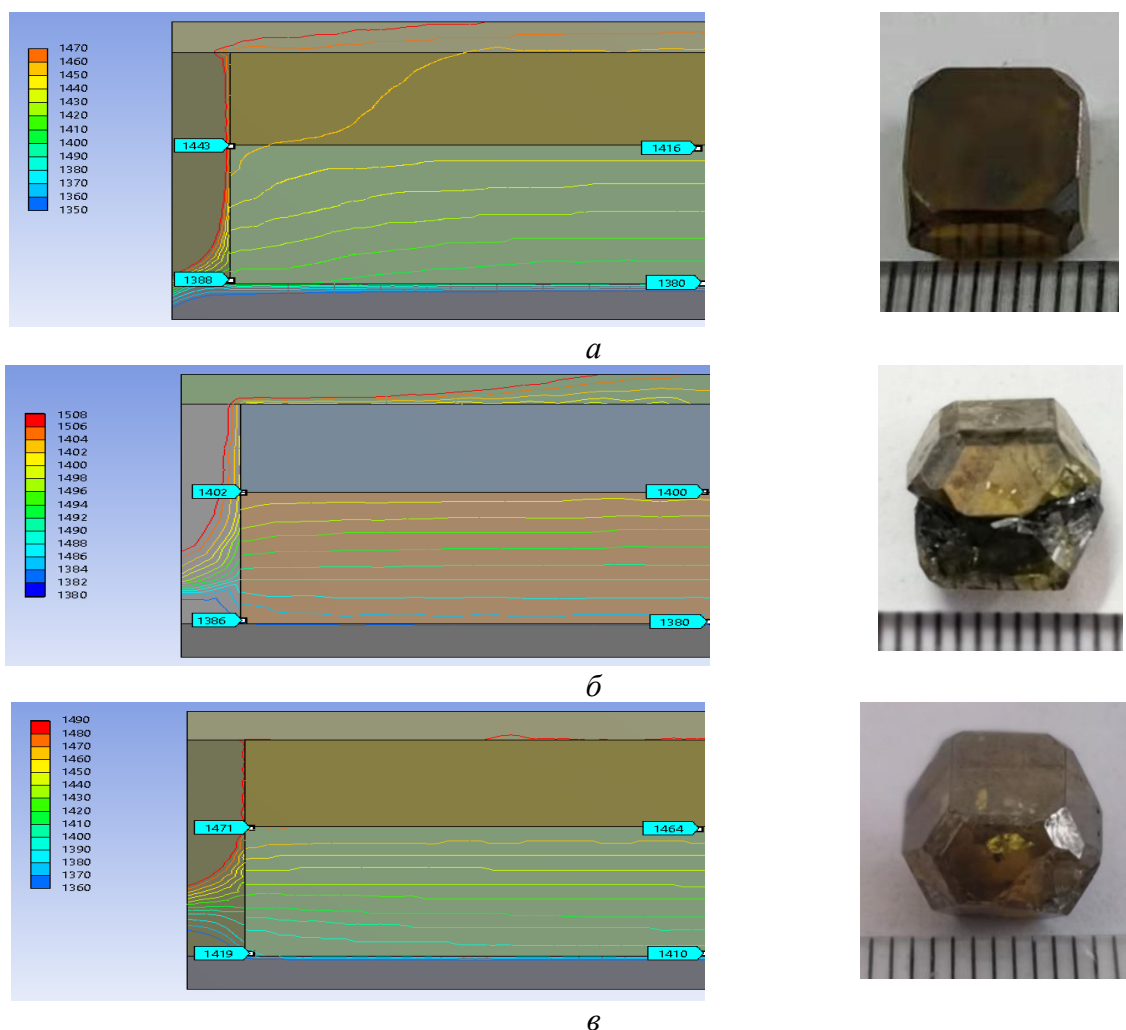


Рис. 2. Експериментальні характеристики розробленої конструкції комірки АВД при вирощуванні монокристалів алмазу в системі Fe-Ni-C з використанням кубічних пресів зусиллям 48,5 МН при зміні температурного перепаду ΔT і градієнту температури: а – $T = 1308$ °С, $\Delta T = 36$ °С, $|\text{grad}T_a| = 4,0$ °С/мм; б – $T = 1410$ °С, $\Delta T = 54$ °С, $|\text{grad}T_a| = 6,0$ °С/мм; в – $T = 1380$ °С, $\Delta T = 80$ °С, $|\text{grad}T_a| = 2,2$ °С/мм

На рис. 2 представлені картини розподілу температури в ростовому просторі комірки АВТ, які дозволяють отримувати в розчин-розплавній системі Fe-Ni-C монокристали алмазу

різної ростової форми. Мінімальні значення температури, які забезпечують формування кристалів кубічного габітусу, наведені на рис. 2, а. Підвищення температури вирощування на 70 – 80 °С дає можливість формуватися кристалам кубооктаедричного габітусу зі значно меншим захопленням кількості включень, однак недостатня величина осевого градієнту температури призводить до утворення зразків, які складаються з двох окремих субіндивідів, і виникнення дефектної зони між ними (бікристалів), рис. 2, б. Подальше підвищення температури вирощування на 30 °С і більше призводить до домінуючого розвитку граней октаедра, рис. 2, в.

Для випадку застосування розчинника Fe–Al–C використане комп'ютерне моделювання дозволило знайти досить чітке співпадіння експериментальних і розрахункових даних. Варіювання величинами ΔT , $|\text{grad}T_a|$ та T в межах 24–40 °С, 2,6–5,5 °С/мм та 1300–1360 °С відповідно дозволяє оптимізувати умови вирощування для отримання повногранної форми зразка кристалу, що вирощується, і ступенем розвитку граней кубу та октаедру, рис. 3.

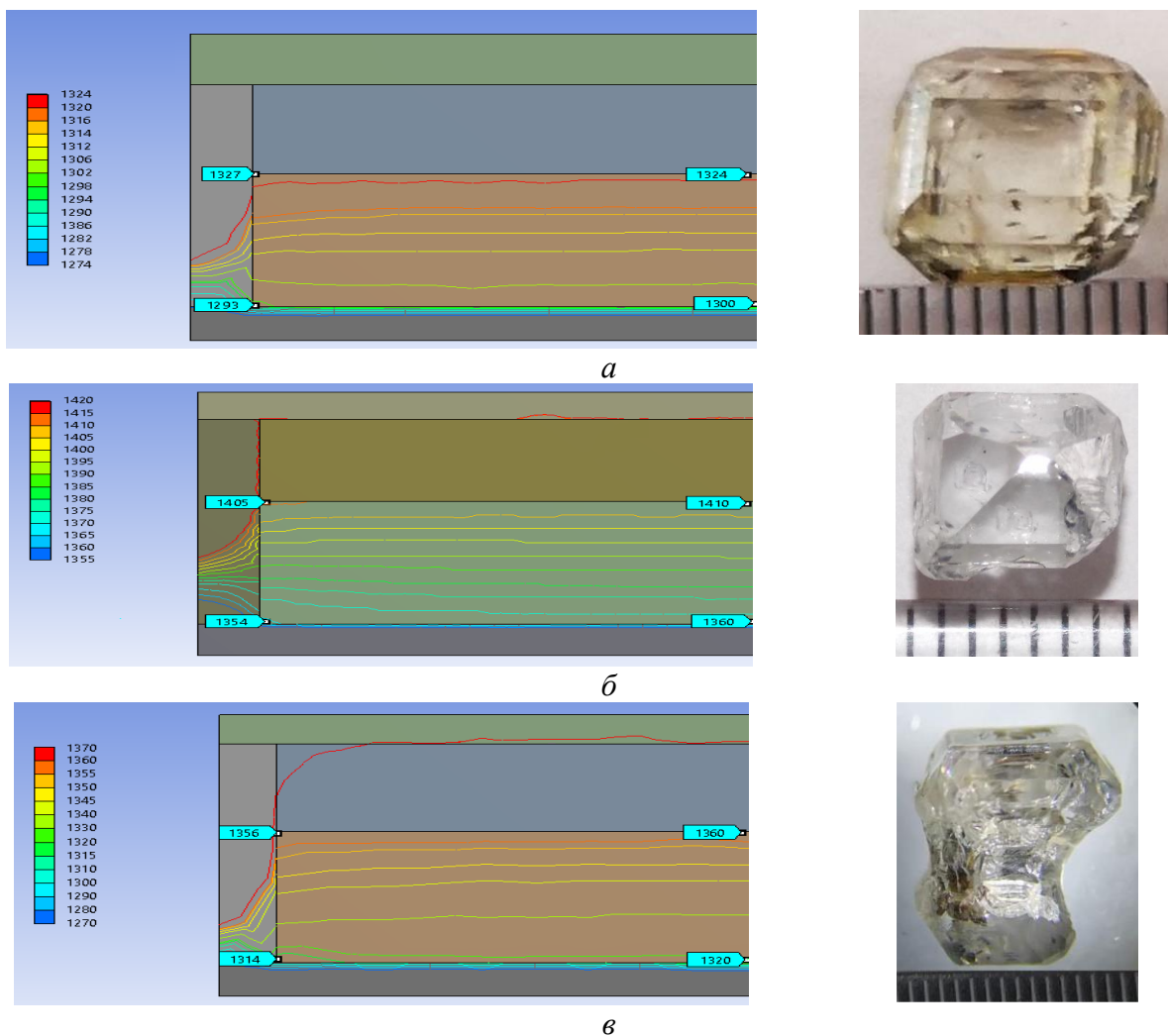


Рис. 3. Експериментальні характеристики розробленої конструкції комірки АД при вирощуванні монокристалів алмазу в системі Fe–Al–C з використанням кубічних пресів зусиллям 48,5 МН при зміні температурного перепаду ΔT і градієнту температури: а – $T = 1300$ °С, $\Delta T = 24$ °С, $|\text{grad}T_a| = 2,6$ °С/мм; б – $T = 1360$ °С, $\Delta T = 50$ °С, $|\text{grad}T_a| = 5,5$ °С/мм; в – $T = 1320$ °С, $\Delta T = 40$ °С, $|\text{grad}T_a| = 4,4$ °С/мм – ростова форма у вигляді бікристалу

Відповідність розрахункових величин градієнтів температури умовам використання високотемпературного розчинника Fe–Co–C показана на рис. 4, для розчинника такого складу можливості варіювання рівнем температури та її розподілу у ростовому середовищі досить обмежені інтервали допустимих значень $\Delta T = 40\text{--}60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T = 1455\text{--}1510\text{ }^{\circ}\text{C}$ при достатньо високих значеннях осевого градієнта температури (4,4–6,7 $^{\circ}\text{C}/\text{мм}$), рис. 4.

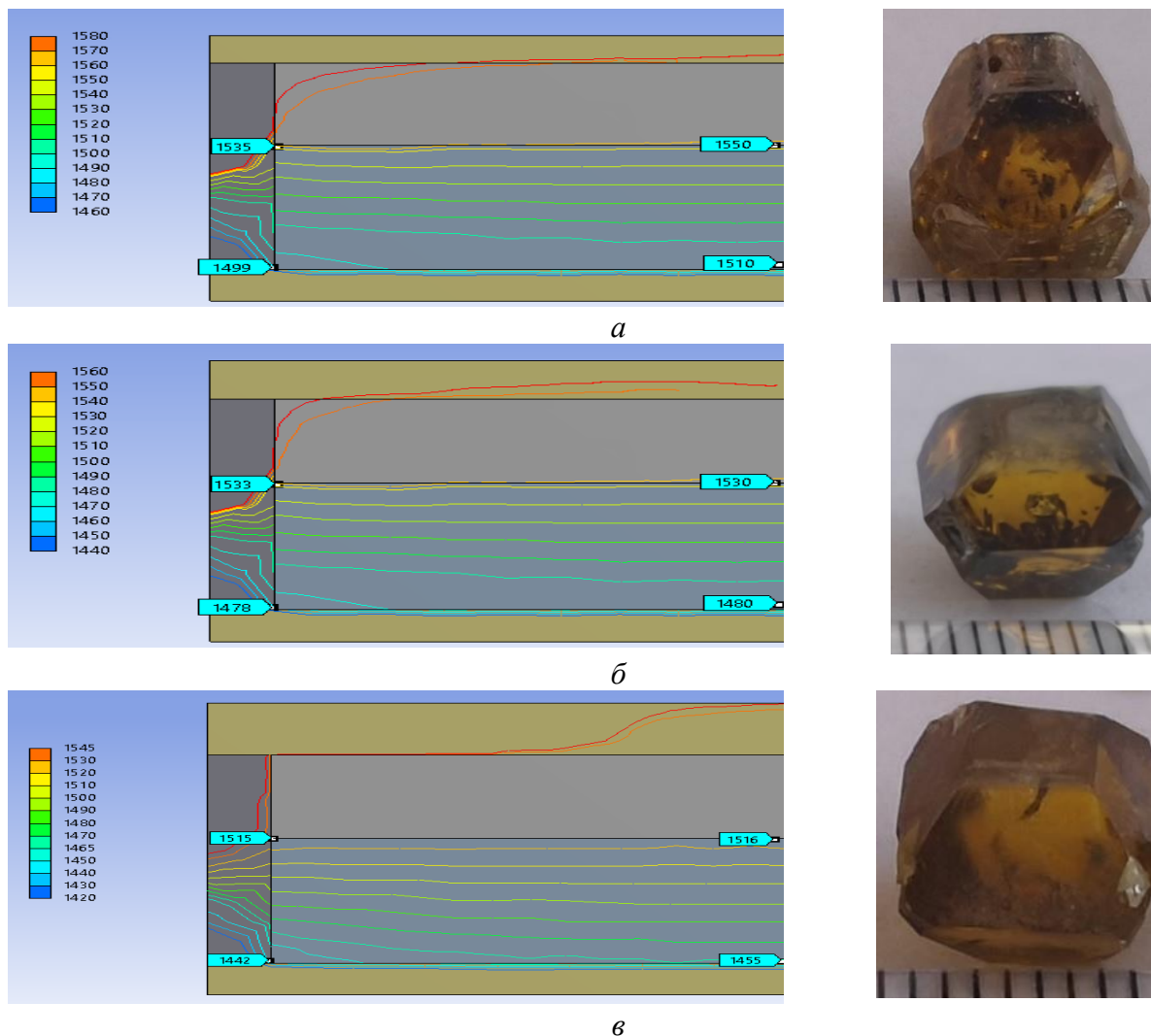


Рис. 4. Експериментальні характеристики розробленої конструкції комірки АД при вирощуванні монокристалів алмазу в системі Fe–Co–C з використанням кубічних пресів зусиллям 48,5 МН при зміні температурного перепаду ΔT і градієнту температури: а – $T = 1510\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $|\text{grad}T_a| = 4,4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мм}$; б – $T = 1480\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $|\text{grad}T_a| = 5,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мм}$; в – $T = 1455\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta T = 51\text{ }^{\circ}\text{C}$, $|\text{grad}T_a| = 6,7\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мм}$

Легування ростової системи Fe–Co–C титаном призводить до кращого співпадіння результатів комп'ютерного моделювання з реальними характеристиками вирощування структурно досконалих монокристалів типу Па (рис. 5). Отримані зразки мають ізометричну форму за рахунок достатньо рівномірного розвитку граней ромбододаєдра і тетрагонтриоктаєдра. Слід відмітити, що головними вимогами для коректного проведення розрахунків є правильне визначення вихідних граничних значень та їх відповідність реальним величинам розподілу температури у ростовому об'ємі.

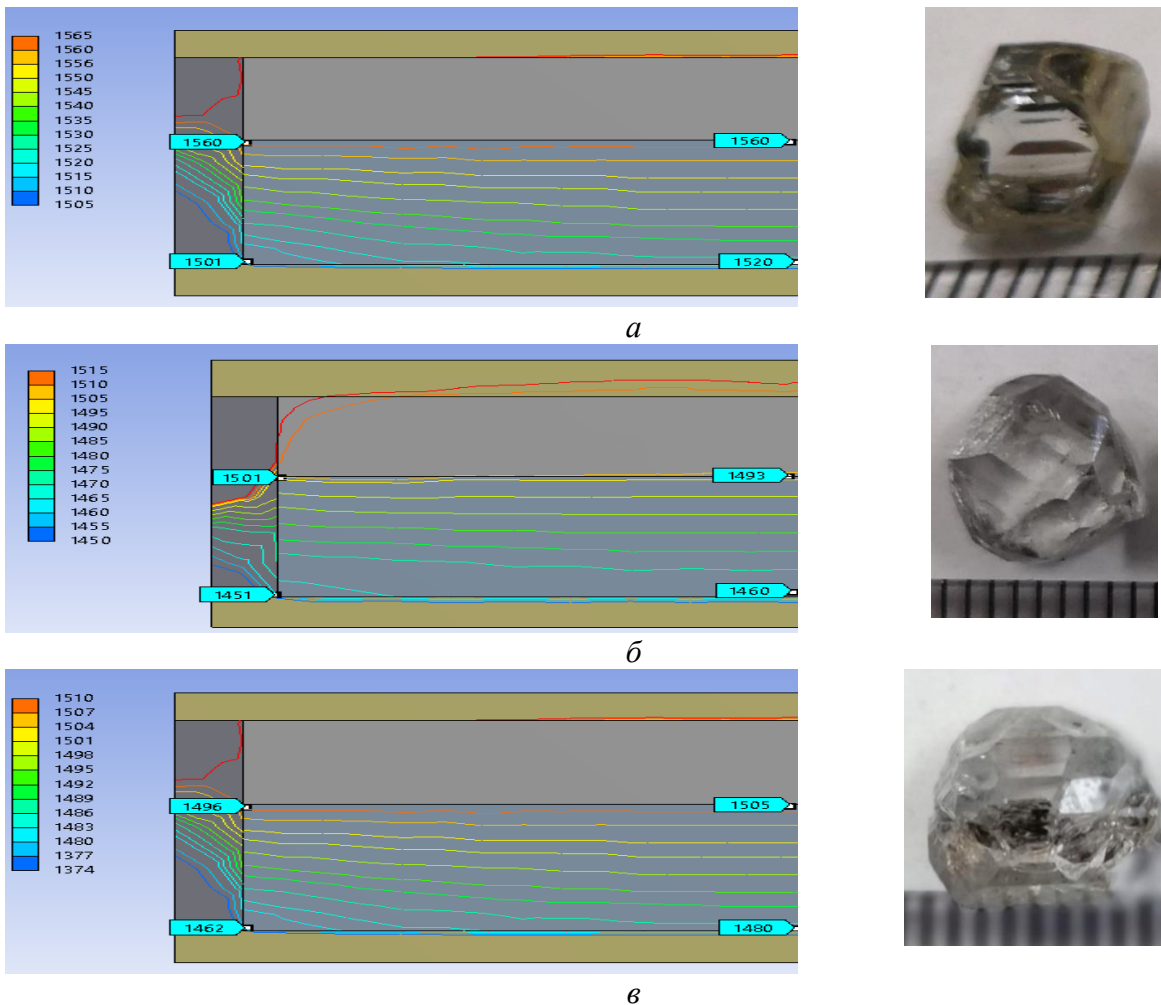


Рис. 5. Експериментальні характеристики розробленої конструкції комірки АД при вирощуванні монокристалів алмазу в системі Fe–Co–Ti–C з використанням кубічних пресів зусиллям 48,5 МН при зміні температурного перепаду ΔT і градієнту температури: а – $T = 1520$ °C, $\Delta T = 40$ °C, $|\text{grad}T_a| = 4,44$ °C/мм; б – $T = 1460$ °C, $\Delta T = 33$ °C, $|\text{grad}T_a| = 3,6$ °C/мм; в – $T = 1480$ °C, $\Delta T = 25$ °C, $|\text{grad}T_a| = 2,7$ °C/мм

Досить складним випадком проведення комп'ютерного моделювання є ростова система Fe–Co–Mg–C, в якій процес вирощування структурно досконалих монокристалів типу Ib необхідно проводити при $T = 1680\text{--}1700$ °C, хоча габітусна форма досить проста і представляє собою комбінацію октаедричних і кубічних граней з різним ступенем розвитку. Крім цього, для забезпечення забудови граней при найвищих швидкостях росту необхідно забезпечення достатньої кількості переносу вуглецю від джерела до фронту кристалізації та використання значних величин перепадів та градієнтів температури – до 63 °C та 7,1 °C/мм відповідно, рис. 6.

Аналіз отриманих результатів дозволяє зробити висновок про те, що для вирощування монокристалів алмазу високої структурної досконалості в ростових системах на основі заліза, таких як: Fe–Ni–C, Fe–Al–C, Fe–Co–C, Fe–Co–Ti(Zr)–C та Fe–Co–Mg–C, необхідно для кожного з них окремо визначати величини осьових і радіальних градієнтів температури. При цьому, їх значення можуть відрізнятися в осьовому напрямку у 2–2,7 рази, а в радіальному не повинні перевищувати 0,4 °C/мм. Враховуючи цей факт, можна дійти до висновку, що головною вимогою до вирощування структурно досконалих монокристалів алмаза в розчин-розплавних системах є використання різних резистивних конфігурацій нагрівання комірок, кожна з яких забезпечує індивідуальний розподіл температури і її градієнтів у ростовому об'ємі.

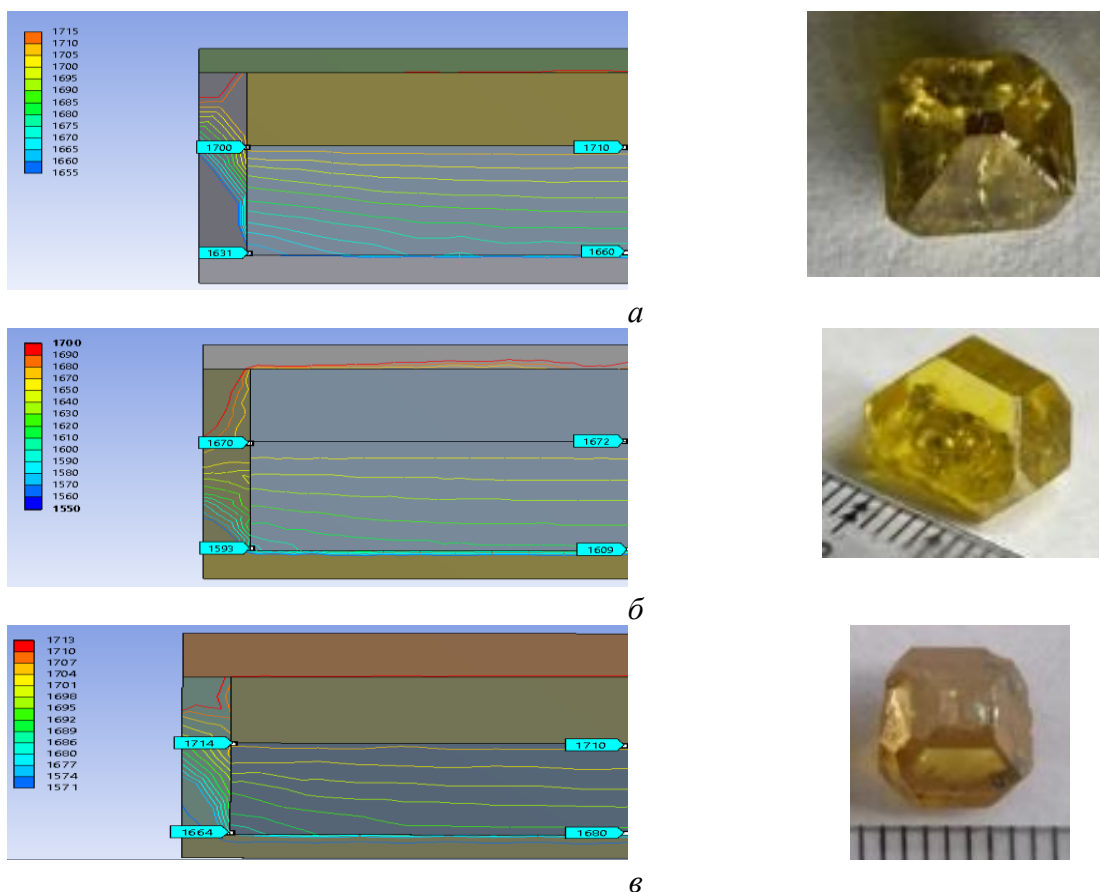


Рис. 6. Експериментальні характеристики розробленої конструкції комірки АД при вирощуванні монокристалів алмазу в системі Fe–Co–C, легованої Mg з використанням кубічних пресів зусиллям 48,5 МН при зміні температурного перепаду ΔT і градієнту температури y : а – $T = 1660$ °C, $\Delta T = 50$ °C, $|\text{grad}T_a| = 5,5$ °C/мм; б – $T = 1609$ °C, $\Delta T = 63$ °C, $|\text{grad}T_a| = 7,1$ °C/мм; в – $T = 1680$ °C, $\Delta T = 30$ °C, $|\text{grad}T_a| = 3,3$ °C/мм

V. Lysakovskiy, S. Ivakhnenko, A. Burchenia, T. Kovalenko¹;
A. Nikolenko, V. Strelchuk²; S. Ivanchenko, A. Marchenko¹

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

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

FORMATION OF DIAMOND SINGLE CRYSTALS WHEN CHANGING THE CONFIGURATION OF THE RESISTIVE HEATING SYSTEM IN HIGH-PRESSURE CUBIC-TYPE DEVICES

The limiting values of axial and radial temperature gradients for growing diamond single crystals of different types and habit have been calculated and experimentally studied. The temperature limit values, exceeding which leads to the growth of defective crystals, have been defined; it is shown that such values differ for each solution-melt system and must be selected separately. The necessary temperature conditions for the formation of cubic and cuboctahedral diamond single crystals have been established, as well as for the prevention of the formation of binary crystals with the development of a defective region of the crystal associated with a change in the characteristics of carbon transfer from the source to the crystallization front.

Key words: temperature gradient, high-pressure device, habitus, cube, cuboctahedron, octahedron.

Література

1. Лысаковский В. В., Ивахненко С. А. Кинетика роста монокристаллов алмаза в растворителях Fe Co, легированных титаном и цирконием. *Сверхтвердые материалы*. 2009. № 1. С. 11–17.
2. Лысаковский В. В., Новиков Н. В., Нагорный В. В., Панасюк Т. С., Каленчук В. А., Гуцу О. С., Ван Дуфу, Ван Шенлинь. Кинетика роста монокристаллов алмаза в шестипуансонном аппарате высокого давления: *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения*. 2014. Вып. 17. С. 209–213.
3. Strong H. M., Hanneman R. E. Crystallization of diamond and graphite. *J. Chem. Phys.* 1967. Vol. 46, No. 9. P. 3668–3676.
4. Wentorf R. H. Solutions of carbon at high pressure. *Berichte der Runsen Gesellschaft fur Physikalische Chemie*. 1966. Vol. 70. No. 9/10. P. 975–982.
5. Strong H. M. Wentorf R. H. The grow of large diamond crystals: *J. Naturwissenschaften*. 1972. № 59. P. 1–7.
6. Preparation of synthetic diamonds: Pat. 4042673, USA, MKI C 01 B 31/06; Publ. 02.11.73.
7. Preparation of synthetic diamonds: Pat. 4082185, USA, MKI C 01 B 31/06; Publ. 07.15.76.

Надійшла 11.09.23

References

1. Lysakovskiy V.V. Ivakhnenko S.A. (2009) Kinetika rosta monokristalov almaza v rastvoriteliah Fe Co, legirovanih titanom i tsirkoniem [Kinetics of growth of diamond single crystals in Fe Co solvents doped with titanium and zirconium] *Sverhtverdye materialy*, (1), 11-17 [in Ukraine]
2. Lysakovskiy V.V., Novikov N.V., Nagornyi V.V., & et al. (2014) Kinetika rosta monokristalov almaza v shestipuansonnom aparate visokogo davlenia [Kinetics of growth of diamond single crystals in a six-punch high-pressure apparatus]: *Porodorazrushaiushii i metaloobrabatyvaiushii instrument – tehnika i tehnologia ego proizvodstva i primeneniya*, (17), 209–213 [in Ukraine]
3. Strong H. M. (1967) Crystallization of diamond and graphite. *J. Chem. Phys.* 46(9), 3668–3676 [in USA]
4. Wentorf R. H. (1966) Solutions of carbon at high pressure. *Berichte der Runsen Gesellschaft fur Physikalische Chemie*. 70(9/10), 975–982 [in USA].
5. Strong H. M. Wentorf R. H. (1972) The grow of large diamond crystals. *J. Naturwissenschaften*, (59), 1–7 [in USA].
6. Strong H. M. (1973) US Patent 4042673, USA, MKI C 01 B 31/06 Preparation of synthetic diamonds (US Patent 4042673).
7. Strong H. (1976) US Patent 4082185, MKI C 01 B 31/06 Preparation of synthetic diamonds (US Patent 4082185).