

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ ім. В. М. БАКУЛЯ**

БУРЧЕНЯ АНДРІЙ ВІТАЛІЙОВИЧ



УДК 539.89:549.211

**СПРЯМОВАНЕ КЕРУВАННЯ ПАРАМЕТРАМИ РОСТУ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ
СТРУКТУРНО ДОСКОНАЛИХ МОНОКРИСТАЛІВ АЛМАЗУ ТИПУ ІЬ МАСОЮ
ВІД 5 ДО 10 КАРАТІВ В ШЕСТИПУАНСОННИХ ПРЕСАХ**

05.02.01 – матеріалознавство

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2019

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України.

Науковий керівник:

чл.-кор. НАН України, доктор технічних наук,
професор

Івахненко Сергій Олексійович

Інститут надтвердих матеріалів
ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ,
завідувач відділу «Монокристалів надтвердих
матеріалів»

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, старший науковий спів-
робітник

Воронов Олексій Петрович

Інститут монокристалів НАН України, м. Харків,
старший науковий співробітник відділу
нелінійно-оптичних кристалів

кандидат технічних наук, старший науковий
співробітник

Аврамчук Світлана Костянтинівна

Інститут проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України, м. Київ,
старший науковий співробітник лабораторії
інструментального матеріалознавства

Захист відбудеться «3» жовтня 2019 р. о 13:30 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.230.01 при Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України за адресою: 04074, м. Київ, вул. Автозаводська, 2.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України та на сайті інституту в розділі «Спецрада Д 26.230.01».

Автореферат розіслано «2» вересня 2019 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.230.01
доктор технічних наук, професор



В. І. Лавріненко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. На сьогодні основним способом вирощування структурно досконалих монокристалів алмаза є метод температурного градієнта (Н. Strong, R. Wentorf, 1972). Цей метод передбачає використання високих тисків і температур, затравочного кристалу, джерела вуглецю та металічного розчинника, що розміщені в ростовій комірці з заданим розподілом температури. Створення необхідних умов вирощування алмаза за допомогою апаратів високого тиску (АВТ) з робочими об'ємами $\sim 1\text{ см}^3$ та більше дозволяє вирощувати структурно досконалі монокристали. Найбільш перспективним, з точки зору експлуатаційних, економічних показників та ростового об'єму, є використання шестикубанських кубічних пресів, які знайшли широке застосування для промислового одержання алмазних шліфпорошків. З метою вирощування монокристалів алмаза на затравці такі преси раніше майже не використовувались по причині існування методичних труднощів з вибору конструкції ростової комірки та матеріалів контейнера, що забезпечують стиснення і створення необхідного квазігідростатичного тиску та ефективної теплоізоляції ростової комірки. Для шестикубанських пресів також не вирішені проблеми контролю високих тисків, оскільки в силу конструкційних особливостей цих апаратів неможливо використання стандартних методик побудови характеристик навантаження. Існують суттєві труднощі керування температурою, хоча контроль температури є важливим при дослідженні процесу вирощування та визначенні величин пересичень вуглецем.

Згідно літературних джерел, основними факторами, що в значній мірі визначають швидкість і форму росту, впливають на структурну досконалість монокристалів алмаза, є термодинамічні параметри процесу вирощування – тиск і температура ростового середовища, а також склад розчинника вуглецю. Тому вивчення і визначення граничних умов параметрів кристалізації алмаза в ростових комірках шестикубанських пресів кубічного типу, вирішення питань керування ними впродовж процесу вирощування представляють значну наукову цінність і є важливими для одержання монокристалів заданого дефектно-домішкового складу зі збереженням повногранних форм росту; дослідження методів керування параметрами росту та створення системи спрямованого керування процесом вирощування структурно досконалих повногранних форм монокристалів алмаза на одиничній затравці в шестикубанських пресах кубічного типу є актуальною науковою та практичною задачею.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами. Роботу виконано в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України в рамках науково-дослідних робіт III-8-15 (тема 1351) «Розробка та узагальнення основ спрямованого стимулювання зародкоутворення алмаза при вирощуванні в області термодинамічної стабільності з метою отримання крупнозернистих порошоків з розміром кристалів до 3 мм» (№ державної реєстрації 0114U0070003), III-7-16 (тема 1352) «Закономірності кристалізації та кінетики росту монокристалів алмаза масою до 10 карат» (№ державної реєстрації 0115U006577).

Мета роботи полягає у створенні системи спрямованого керування параметрами росту алмазів та визначення умов їх вирощування для одержання структурно досконалих монокристалів алмаза типу Ib масою від 5 до 10 каратів в ростовій системі на базі розчин-

ника Fe-Ni з використанням шестипуансонних пресів кубічного типу CS-VII зусиллям $6 \times 28,5$ МН.

Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні **основні задачі**:

1. Вивчення властивостей матеріалів для використання у якості квазігідростатичних середовищ стиснення та теплоізоляції і розробка методів виготовлення деталей кубічного контейнера та ростової комірки, що забезпечують проведення довготривалих циклів вирощування тривалістю до 220 год та більше.

2. Визначення складу та дослідження особливостей виготовлення розчинника вуглецю діаметром 29–32 мм для вирощування структурно досконалих монокристалів алмаза типу *Ib* і його використання в якості ростового середовища; визначення конфігурації та співвідношень розмірів складових елементів системи резистивного нагріву і теплоізоляції ростового об'єму та вибір матеріалів нагрівачів для формування необхідного розподілу температури та її градієнтів.

3. Розробка системи керування потужністю електричного струму резистивних ланцюгів нагріву ростових комірок з точністю не менше $\pm 0,1$ %, поєднаної з системою охолодження і можливістю змінення величин потоків та температури охолоджуючої рідини для роботи в автоматичному режимі.

4. Розробка методів контролю квазігідростатичних тисків до 7 ГПа та температури до 1600 °С у ростовій комірці для проведення циклів вирощування монокристалів алмаза на затравці.

5. Вивчення кінетики росту повногранних форм монокристалів алмаза типу *Ib* масою від 5 до 10 каратів та особливостей спрямованого керування процесом вирощування для їх одержання в шестипуансонних пресах зусиллям до 28,5 МН.

6. Розробка дослідно-лабораторного способу вирощування структурно досконалих монокристалів алмаза масою від 5 до 10 каратів.

Об'єкт дослідження – процес вирощування структурно досконалих монокристалів алмаза типу *Ib* методом температурного градієнта на одиничній затравці в області термодинамічної стабільності.

Предмет дослідження – створення системи спрямованого керування параметрами росту та визначення умов вирощування структурно досконалих монокристалів алмаза типу *Ib* масою від 5 до 10 каратів в залежності від температури і її розподілу.

Методи дослідження – створення квазігідростатичних тисків до 7 ГПа та температур до 1600 °С в шестипуансонному пресі кубічного типу CS-VII; вимірювання температур шляхом використання термопарних датчиків та градуювання їх по значенням потужності; вимірювання тисків за допомогою диференційної резистометрії та реперних датчиків при температурах до 1400 °С; визначення дефектно-домішкового складу та кристалічної будови монокристалів методами ІЧ- та ФЛ-спектроскопії, дослідження їх морфології з використанням оптичної та електронної мікроскопії; контроль фазового та елементного складу сплавів-розчинників з застосуванням рентгенофазового та рентгеноспектрального аналізів.

Наукова новизна.

1. Вперше на основі вивчення кінетики росту монокристалів алмаза на одиничній затравці від грані (100) в області термодинамічної стабільності при тиску 6,0–

6,2 ГПа в шестипуансонному пресі кубічного типу CS-VII встановлено, що для одержання зразків з пріоритетним розвитком граней куба або октаедра температура започаткування росту алмаза повинна підтримуватися на рівні 1300–1350 °С та 1400–1450 °С, відповідно.

2. Вперше вивчено кінетику росту монокристалів алмаза октаедричного, кубооктаедричного та кубічного габітусів на одиничній затравці при збільшенні маси від 5 до 10 каратів, визначено головну необхідну умову одержання структурно досконалих повногранних форм алмаза типу *Ib* в процесі вирощування: підтримання масових швидкостей росту не вище 3, 7 і 11 мг/год при досягненні монокристалом значень маси 5, 7 та 10 каратів, відповідно.

3. Вперше шляхом використання резистометрії розроблено методику побудови характеристики навантаження ростової комірки шестипуансонного преса CS-VII для визначення значень тисків при температурах до 1400 °С, яка дозволяє оцінювати ефективність стиснення до 7 ГПа при температурах 500–700 °С та 1150–1400 °С з використанням датчиків Fe–Co і Cu–Ag, відповідно, а також придатність використання матеріалів ростової комірки та конфігурації деталей, виготовлених з них.

4. Показано, що збільшення маси вирощеного кристала зі збереженням повногранних форм протягом всього циклу вирощування необхідно забезпечувати шляхом зміни теплового стану ростової комірки, що полягає у поступовому підвищенні температури зі швидкістю 0,3–1,0 °С/год, починаючи з 80–100 год після початку процесу вирощування.

Практична цінність одержаних результатів.

1. Розроблено конструкцію контейнера з ростовою коміркою для вирощування монокристалів алмаза типу *Ib* на одиничній затравці масою від 5 до 10 каратів методом температурного градієнта; розроблено дослідно-лабораторну технологію для отримання структурно досконалих повногранних кристалів кубооктаедричного габітусу з можливістю варіювання розвитку граней куб/октаедр у співвідношенні (%) 10/90–70/30, а також сплосчених пластин кубічного габітусу.

2. Розроблено системи та виготовлено і введено в експлуатацію блоки керування процесом росту монокристалів з охолодженням пуансонів шестипуансонного преса CS-VII і можливістю роботи в автоматичному режимі при тривалості циклів вирощування до 220 годин та більше.

3. Визначено методичні підходи вимірювання температур в характеристичних точках ростової комірки з використанням термопарних датчиків платина–платина-родій (ПП1) та виводом сигналу термопар шляхом їх під'єднання до натискаючих пуансонів; виконана калібровка показань термопар, завдяки чому можливо проводити процес вирощування з безперервним контролем температури впродовж часу циклу вирощування.

4. Дослідно-лабораторний спосіб вирощування структурно досконалих монокристалів алмаза типу *Ib* масою від 5 до 10 каратів пройшов виробничі випробування в промислових умовах та отримав позитивну оцінку для впровадження.

Особистий внесок здобувача полягає в виконанні експериментальних робіт по вирощуванню монокристалів алмаза, аналізі отриманих експериментальних результатів, вдосконаленні конструкції комірки високого тиску, розробці принципів функціонування систем управління та охолодження, призначених для вирощування монокриста-

лів алмаза; розробці способу виготовлення сплавів-розчинників, підготовці зразків для дослідження дефектно-домішкового складу методами ІЧ-, ФЛ- та раманівської спектроскопії, встановленні впливу температури вирощування на дефектно-домішковий склад та швидкості росту монокристалів алмаза, розробці методів вимірювання температури та тиску в ростових комірках шестипуансонних пресів кубічного типу CS-VII.

Постановку задач дисертаційної роботи, аналіз отриманих результатів та формулювання основних висновків було проведено разом з науковим керівником д.т.н., проф., чл.-кор. НАН України С. О. Івахненком. Дослідження методами електронної, ІЧ- та раманівської спектроскопії було виконано в ІНМ та ІФП НАН України. Дослідження флюоресценції та фосфоресценції було виконано в гемологічній лабораторії Державного гемологічного центру України. Фазовий та хімічний аналіз зразків сплавів-розчинників проведено в Центрі рентгенофазових досліджень кафедри «Порошкової металургії» НТУУ КПІ ім. Ігоря Сікорського.

Автор дисертації вдячний співробітникам ІНМ НАН України к.т.н. В. В. Лисаковському, провідному інж. В. В. Віннику та співробітнику Інституту геохімії, мінералогії і рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України д.г.-м.н., проф. В. М. Квасниці за плідне обговорення одержаних результатів.

Апробація результатів роботи. Основні результати роботи було представлено на вітчизняних та міжнародних конференціях: Міжнародна конференція студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА» (м. Львів, 2015, 2017 рр.), ІХ конференції молодих вчених та спеціалістів надтверді, композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування (м. Київ 2016 р.), The 28th International Conference on Diamond and Carbon Materials (Gothenburg, Sweden, 2017 p.), XVI international Conference on Physics and Technology of thin films and nanosystems (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2017), 10th International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design (Lviv, Ukraine, 2017).

Дисертаційна робота в повному обсязі доповідалась та схвалена на науковому семінарі відділу «Нелінійно-оптичних кристалів» Інституту монокристалів НАН України, 2018 р. та розширеному засіданні наукового семінару лабораторії «Інструментального матеріалознавства» Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, 2019 р.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 20 друкованих праць, серед яких 3 статті у виданнях, що належать до наукометричних баз, 4 статті у фахових виданнях, 5 патентів на корисну модель, 8 публікацій за матеріалами наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з анотації, вступу, 5 розділів, висновків, списку літератури із 187 найменувань, 2 додатків, загальний обсяг 198 сторінок з 72 рисунками, 12 таблицями.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі подано загальну характеристику роботи, обґрунтовано її актуальність, сформульовано мету та задачі досліджень, визначено наукову новизну та практичне

значення отриманих результатів, наведено інформацію про апробацію та публікацію основних результатів роботи.

У першому розділі проаналізовані передумови, що стали основою розробки різних методів отримання монокристалів алмаза при високих тисках та температурах. Проаналізовані літературні дані свідчать про те, що використання методу температурного градієнта дозволяє отримувати монокристали алмаза великих розмірів зі збереженням повногранних форм росту та високою структурною досконалістю і є найбільш ефективним методом вирощування; можливість контролю щільності дислокацій, значень внутрішніх напружень, дефектно-домішкового складу та форми кристалів при вирощуванні дають таким алмазам перевагу над природними та обумовлюють їх перспективність для використання в багатьох галузях науки та техніки. Згідно літературних джерел (Н. Sato, О. О. Шульженко, С. О. Івахненко, І. С. Білоусов, Н. Sumiya та ін.), основними умовами одержання структурно досконалих монокристалів алмаза, які визначають швидкість та форму росту, є умови їх вирощування (тиск, температура, температурні градієнти) та склад сплавів-розчинників вуглецю, однак вимоги до їх забезпечення в шестипуансонних пресах визначені для зразків масою до 2–3 каратів. Використання шестипуансонних пресів обумовлено тим, що вони володіють значно більшим ростовим об'ємом в порівнянні з іншими типами АВТ («белт», «барс», «тороїд»). Перші відомості про застосування кубічних АВТ для вирощування структурно досконалих монокристалів алмаза на затравці з'явилися нещодавно. В них приведені результати вирощування монокристалів алмаза масою до 60 каратів, але отримання структурно досконалих зразків зі збереженням повногранних форм росту можливе лише до досягнення кристалом маси в 5 каратів. Перевищення цього значення маси веде до утворення дефектних шарів росту з великою кількістю включень в кристалі, що в значній мірі обмежує продуктивність процесу вирощування. Для широкого використання АВТ кубічного типу не вирішені проблеми вимірювання високих тисків, оскільки в силу конструкційних особливостей такої апаратури, використання стандартних методик побудови характеристик навантаження можливе лише до ≈ 4 ГПа. Крім того, існують великі труднощі в керуванні температурою процесу вирощування та визначенні величин пересичень вуглецем, що створюються на фронті кристалізації в процесі росту кристала, оскільки основними факторами, що в значній мірі впливають на одержання структурно досконалих монокристалів алмаза та визначають швидкість і форму росту, є термодинамічні параметри процесу вирощування та склад сплавів-розчинників вуглецю.

Фундаментальні положення теорії росту структурно досконалих кристалографічних форм визначають необхідність контролю термодинамічних параметрів процесу вирощування, перш за все тиску та температури, для керування створюваними величинами пересичень на фронті кристалізації та значеннями швидкостей росту граней.

На основі проведених експериментів зроблено висновок про те, що визначення граничних умов кристалізації алмаза в ростових комірках шестипуансонних пресів кубічного типу представляє значну наукову цінність та є важливими для практичного одержання монокристалів алмаза заданого дефектно-домішкового складу зі збереженням повногранних форм росту. Тому дослідження методів контролю параметрів росту та створення системи спрямованого керування процесом вирощування структурно дос-

коналих повногранних форм монокристалів алмаза на одиничній затравці в шестипуансонних пресах кубічного типу є актуальною науковою та практичною задачею.

У другому розділі описані методи дослідження особливостей росту алмаза, їх формування, дефектно-домішкового складу і кристалографічної будови.

В ході виконання дисертаційної роботи були використані сучасні методи дослідження – рентгеноспектральний та рентгенофазовий аналізи, ІЧ-, ФЛ- та раманівська спектроскопія. Оптична та електронна мікроскопія застосовані для вивчення зразків до і після дослідів по вирощуванню алмазів. Дефектно-домішковий склад монокристалів алмаза визначено по спектрах, одержаних на спектроскопічній установці фірми «Bruker Optics», що включає ІЧ-Фур'є-спектрометр VERTEX 70v та ІЧ-Фур'є-мікроскоп HYPERION. ФЛ-спектри було отримано на двоканальному спектрометрі OcenOptics SD2000 з роздільною здатністю 1,5 нм. Рентгеноспектральні дослідження зразків проводилися на растровому електронному мікроскопі (РЕМ) "ZEISS EVO50XVP" з роздільною здатністю 10 нм і збільшенням зображення до 5×10^5 , який був укомплектований енергодисперсійним аналізатором рентгенівських спектрів INCAPenteFETx3 та системи HKLCHANNEL-5 для дифракції електронів і аналізу зображень "Link-860". Рентгеноструктурні дослідження проводилися на апараті ДРОН-3.

Для виготовлення деталей теплоізоляції ростової комірки використовувались суміші порошків CsCl з графітом та ZrO_2 зернистістю 20–500 мкм. Деталі резистивної системи нагріву виготовлялись з графіту з розміром зерен до 400–500 мкм, композиційний нагрівальний елемент виготовлявся з суміші порошків ZrO_2 та графіту. Ініціація росту алмаза відбувалась від затравки, яка представляла собою монокристал алмаза з максимальним розміром 300–400 мкм, орієнтованої гранню куба до сплаву-розчинника.

В третьому розділі описано методи створення високих квазігідростатичних тисків в шестипуансонному кубічному апараті CS-VII; науково обґрунтовані: вибір матеріалів, їх властивості та особливості використання для формування деталей; сформульовані вимоги до виготовлення пірофілітових складових кубічного контейнера; оптимізовано співвідношення розміру ребра куба до довжини сторони площадки пуансона і визначено, що при значеннях цього співвідношення $1,23 \pm 0,05$ забезпечуються оптимальні величини тисків.

Стандартна комплектація пресу зусиллям $6 \times 28,5$ МН з діаметром плунжера 560 мм була модернізована з повною заміною системи керування нагрівом ростової комірки і охолодження пуансонів. Для проведення досліджень по вирощуванню монокристалів алмаза були розроблені і виготовлені зразки цих систем, конструкції яких відповідали сформульованим вимогам відносно точності керування параметрами і забезпечення температури та величини потоків холодогенту.

Конструкція системи керування була реалізована на базі програмованого логічного контролера VIPA S300, який складений з блоків стабілізації і регулювання потужністю та тиском; вона передбачає можливість задання параметрів з використанням циклограм навантаження та нагріву і дозволяє функціонування по даним величин електричного струму та напруги на вторинній обмотці силового трансформатора; точність стабілізації потужності складає $\pm 0,1\%$ (± 5 Вт). Система передбачає керування тиристорним регулятором потужності електричного струму шляхом використання прог-

рамованого логічного контролера та роботу в автоматичному чи ручному режимах; передбачає аварійні зупинки з відключенням системи нагріву при досягненні максимально допустимих значень струму, напруги, перевищення максимальних значень опору резистивної системи нагріву на 5% у порівнянні з середнім значенням впродовж останніх 5 хв. Для візуального відображення процесу контролю параметрів нагріву ростової комірки, робочого тиску та функціональних показників інших систем була використана система вводу-виводу даних Weintek eMT 3150A.

Конструкція системи охолодження має два пов'язаних між собою контури, у першому з яких відбувається охолодження холодогенту до необхідного рівня, а у другому – змішування та стабілізація температури з подальшою подачею його в робочий контур пуансонів; узгодження роботи двох контурів відбувається за допомогою системи пропорційних клапанів типу “Bürkert” та витратомірів “Turbine Flowmeter” з точністю не менше 0,2 л/хв. Робота системи охолодження в автоматичному режимі забезпечує можливість підтримки температури кожного з пуансонів в межах 50–95 °С з використанням системи керування впродовж довготривалих витримок, необхідних для вирощування монокристалів алмазу.

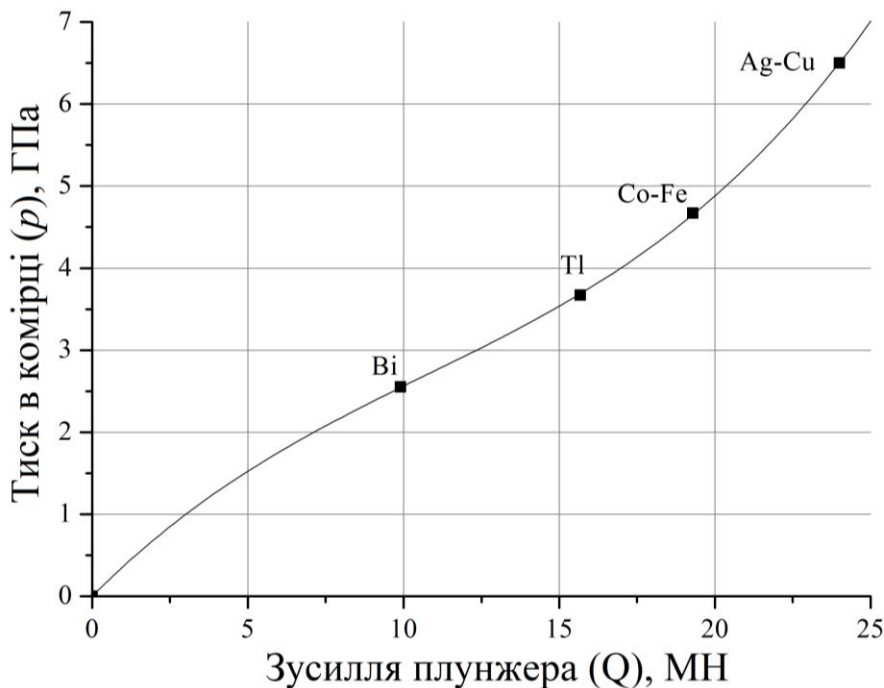


Рис. 1. Характеристика навантаження шестипуансонного пресу при використанні фіксованих точок фазових перетворень в Bi і Tl при кімнатній температурі та диференційних різниць температур $Fe^{\alpha-\gamma}-Co^{\alpha-\beta}$, $Ag^{nl}-Cu^{nl}$: $\Delta T_d^{Co-Fe}=118$ °С, $p=4,61$ ГПа; $\Delta T_d^{Cu-Ag}=33$ °С, $p=5,42$ ГПа.

1400 °С було розроблено диференційний метод вимірювання тиску, суть якого полягає в визначенні різниці ΔT_d між температурами фазових перетворень ΔT_{nl}^{Fe-Co} та ΔT_{nl}^{Cu-Ag} , вихідні дані для яких були раніше вивчені з достатньо високою точністю експериментально. Різниці ΔT_d вимірювались за допомогою резистометрії двохкінцевим методом; для проведення вимірювань величини ΔT_d були сконструйовані спеціальні датчики. Визначення тисків при RT зі швидкістю навантаження 5,6 МН/хв показали зусилля

Вивчення проблеми контролю тисків показало, що створення квазігидростатичних умов в робочому просторі та визначення значень величин тиску в ростовій комірці від прикладеного зусилля плунжерної системи потребує побудови комбінованої характеристики навантаження при кімнатній (RT) та високих температурах (до 1400 °С) ростової комірки (рис. 1). При кімнатній температурі були використані фіксовані точки фазових перетворень вісмуту Bi I-II (2,54 ГПа) та талію Tl II-III (3,67 ГПа); для високих температур до 1300–

пресу по фіксованим точкам Ві I-II та Ві II-III в 1,32 МН та 20,90 МН. Різниці температур ΔT_d^{Co-Fe} і ΔT_d^{Cu-Ag} визначали при 500–700 °С і 1150–1400 °С, відповідно; шляхом інтерполяції комбінована характеристика навантаження контейнера з ростовою коміркою побудована до значення тиску 7 ГПа.

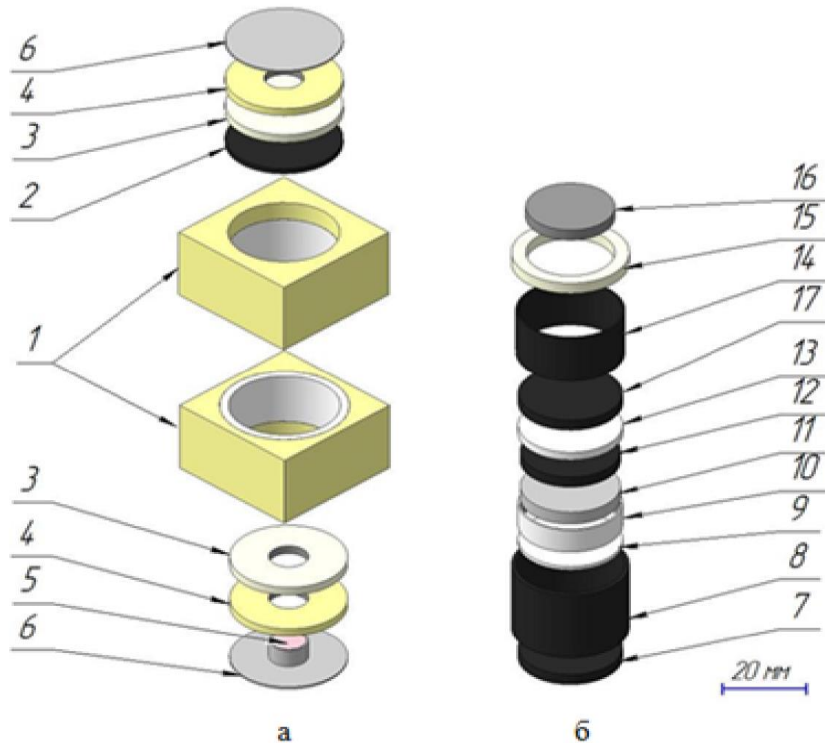


Рис. 2. Схема складання контейнера і комірки високого тиску: а – контейнер високого тиску, що складається з двох пірофілітових ($\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{OH}_2(\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O})$) напівкубів (1) зі сталевими струмопідводами (6), струморозподільчим диском (2) та теплоізоляторами, виготовленими у формі кільць (3), та дисків (5) з доломіту ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) та пірофіліту (4, 6); б – комірка високого тиску з електронагрівальними елементами, де: 7, 17 – графітовий струморозподільючий диск; 8 – втулка теплоізолююча на основі CsCl; 9, 13 – диски з CsCl; 10 – кільце з CsCl; 11 – сплав-розчинник; 12 – джерело вуглецю; 14 – циліндричний графітовий нагрівач; 15 – теплоізолююче кільце з CsCl-ZrO₂; 16 – нагрівальний елемент з суміші графіту з ZrO₂.

CsCl, ZrO₂, їх сумішей між собою та з графітом. Оптимізація складу цих матеріалів дозволила створити конструкцію ростової комірки (рис. 2), що забезпечує стабільність тиску впродовж часу циклів вирощування до 220 год та більше.

В якості ростового середовища для отримання монокристалів алмаза типу Ib був використаний розчинник вуглецю на базі сплаву Fe-Ni з діаметром 29–33 мм та висотою 7–10 мм. Виготовлення сплавів проводилось шляхом переплавлення вихідних компонентів в індукційній печі та виливці розплаву в ливарні форми. Встановлено, що для забезпечення умов гомогенності хімічного складу по об'єму злитків при їх виготовленні необхідно: зберігати співвідношення діаметру злитку до його довжини не біль-

При розробці ростової комірки та виборі матеріалів встановлено, що в процесі її виготовлення необхідно використовувати матеріали, які не мають фазових перетворень в температурному діапазоні вирощування; максимальна температура в ланцюгу нагріву не повинна перевищувати 1950 °С; конструкція комірки повинна забезпечувати значення осьового температурного градієнта в ростовому об'ємі від 4 до 10 °С /мм; радіальний температурний градієнт не повинен перевищувати 3 °С /мм; температуру в зоні ініціації росту алмаза необхідно підтримувати в межах 1300–1480 °С. Для забезпечення цих умов були вивчені термостійкість, теплоізоляційні властивості та можливість використання матеріалів

ше 1:10; здійснювати операцію пластичного деформування у вигляді гарячої проковки чи прокатки при температурі 700–900 °С.

Розроблено методи контролю температури в ростовому об'ємі за допомогою термопар платина–платинородій (ППП1). Для виготовлення спаю дроти термопар з діаметром 0,3 мм з'єднувались шляхом електрозварювання, електроізоляція термопарних дротів здійснювалась за допомогою CsCl, спай термопар був ізольований від об'єкту вимірювання температури прошарком з CsCl товщиною 0,1–0,15 мм. Термопарні розміщувались в ростовій комірці за схемою, приведеною на рис. 3. Вимірювання температур в характеристичних точках 1–4 під час проведення процесу вирощування виконувалось для контролю нагріву з метою визначення його функціональної залежності від величини потужності електричного струму; в таких випадках для кожного експерименту використовувалася тільки одна термопара, спай якої розміщувався в характеристичній точці 3. Вимірювання температури в характеристичних точках 2 і 4 одночасно з використанням одразу двох термопар проводилось для визначення осьових значень $|gradT|$ у ростовому об'ємі.

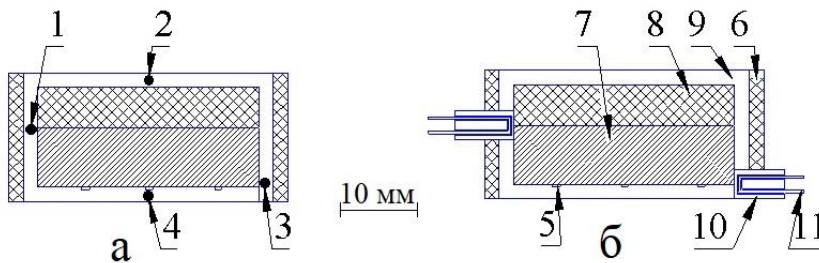


Рис. 3. Вимірювання температури за допомогою термопар та використанням термопарного блоку з CsCl: а – характеристичні точки 1–4 для розміщення спаїв термопар в ростовому об'ємі комірці високого тиску; б – розміщення термопарних блоків для вимірювання температури в характеристичних точках: 5 – затравка; 6 – графітовий нагрівач; 7 – сплав-розчинник; 8 – джерело вуглецю; 9 – ізоляція ростового об'єму з CsCl; 10 – термопарний датчик; 11 – термопара.

Розподіл температури для забезпечення необхідних значень осьових та радіальних градієнтів температури і оцінка ефективності ланцюгу нагріву розраховувались за допомогою математичного моделювання з використанням методу скінчених елементів. Такі роз-

рахунки дозволили отримувати значення необхідних температур у ростовому об'ємі з урахуванням різних умов, у першу чергу конфігурації деформованого контейнера та теплоізоляційних властивостей матеріалів. Проведені розрахунки показали, що зміна конфігурації резистивних складових та матеріалів ланцюгу нагріву дозволяють задавати температурні умови вирощування з різними величинами температурних градієнтів, результати розрахунків розподілу температур в ростовому об'ємі та оптимізовану конструкцію контейнера з ростовою коміркою представлені на рис. 4.

Експериментальне вимірювання температури впродовж часу проведення циклу вирощування дозволили побудувати залежність зміни температури в характеристичних точках ростового об'єму від часу витримки (рис. 5).

Необхідну температуру вирощування задавали за допомогою регулювання по показникам термопарних датчиків ППП1 або з використанням каліброваної потужності електричного струму згідно функціональної залежності $W=f(t)$ ($W=1,03t+4,9\times 10^3$).

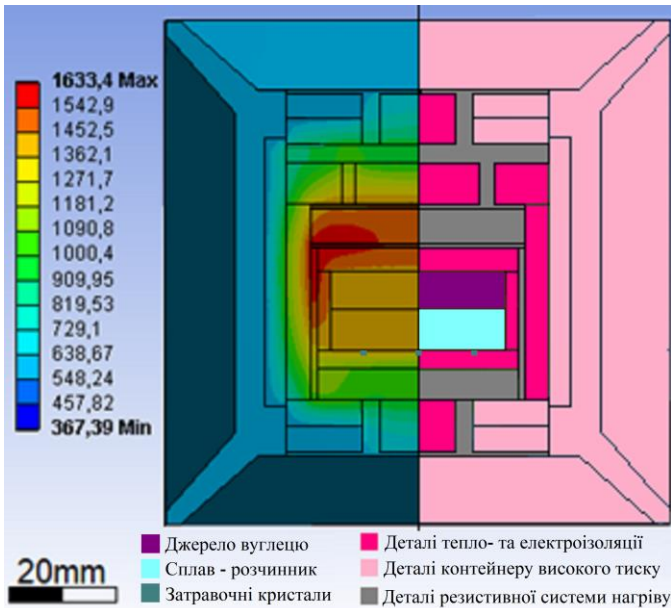


Рис. 4. Схема контейнера високого тиску з ростовою коміркою шестикутанного пресу для вирощування монокристалів алмаза типу Ib з вихідним розподілом температури: $|gradT_{A\ min}| = 5,8\ ^\circ\text{C}/\text{мм}$, $|gradT_{A\ max}| = 7\ ^\circ\text{C}/\text{мм}$, $|gradT_{R\ min}| = 0,5\ ^\circ\text{C}/\text{мм}$, $|gradT_{R\ max}| = 0,7\ ^\circ\text{C}/\text{мм}$.

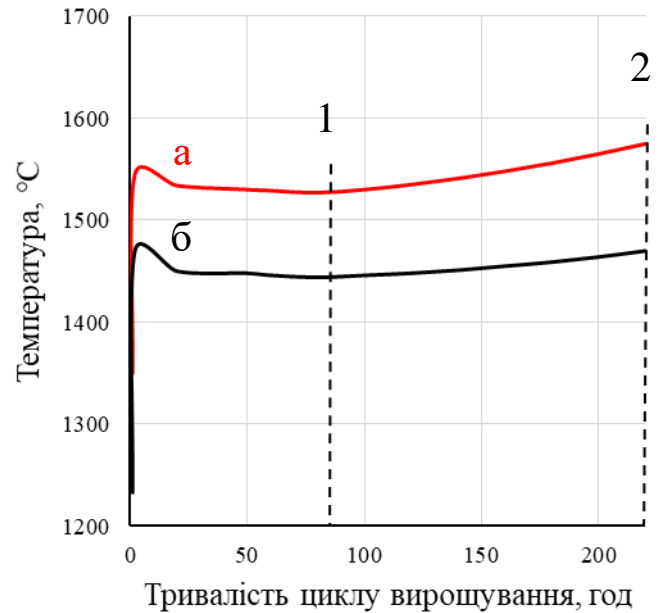


Рис. 5. Зміна температури в характерних точках 1 (крива а) і 3 (крива б) (див. рис. 3) шляхом регулювання температури пуансонів: підвищення температури за період від 80 год до 220 год процесу вирощування складає $83\ ^\circ\text{C}$ і $105\ ^\circ\text{C}$ для кривих а і б, відповідно.

В четвертому розділі описані кінетичні особливості вирощування монокристалів алмаза для отримання повногранних форм росту в залежності від умов вирощування. Ініціювання росту здійснювалось від грані (100) розміром $0,3\text{--}0,5\ \text{мм}$ при тиску $6\text{--}6,2\ \text{ГПа}$ та температурі $1340\text{--}1460\ ^\circ\text{C}$; тривалість циклу вирощування складала $97\text{--}220$ год; всього проведено 112 циклів вирощування та отримано більш ніж 150 зразків монокристалів алмаза масою $5,02\text{--}10,16$ каратів.

Встановлено, що при тривалості циклів понад $80\text{--}100$ год процес перекристалізації на затравці може приводити до утворення двох основних ростових форм:

1 – повногранні форми кубічного чи кубооктаедричного габітусу;

2 – дефектні форми росту з реалізацією двохстадійного розвитку кристалів; кожна з стадій характеризується індивідуальною швидкістю росту та отриманням в результаті цього «бінарного» кристала, який складається з двох субіндивідів.

Такі кристали утворюються в результаті зміни умов вирощування, в першу чергу за рахунок перерозподілу температури у ростовому середовищі внаслідок збільшення об'єму нової фази (алмаза), яка суттєво міняє теплопровідність ростового середовища. В результаті виникають умови для започаткування та росту частини поверхні кристалу, що знаходиться в кращих умовах відносно переносу вуглецю від джерела. Для уникнення ефекту утворення «бінарних» кристалів алмаза (рис. б) необхідне корегування перерозподілу температури в ростовому об'ємі впродовж циклу вирощування. При створенні алгоритму зміни температури для вирощування монокристалів алмаза

головною задачею було досягти можливості росту від затравки тільки однієї повногранної форми з масою до 10 каратів (рис. 7).

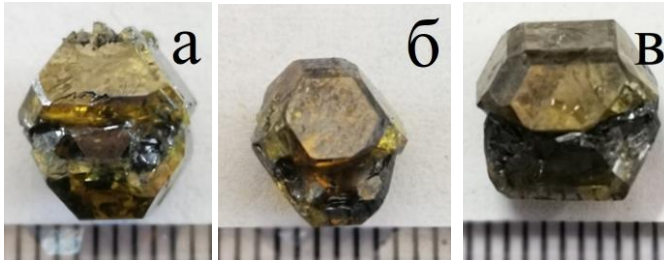


Рис. 6. Монокристали алмаза типу Ib «бінарного» типу: а – тривалість циклу вирощування $t=189$ год, маса $m=6,93$ каратів, температура вирощування $T=1453-1389$ °С; б – $t=178$ год, $m=5,72$ каратів, $T=1445-1392$ °С; в – $t=192$ год, $m=8,07$ каратів, $T=1441-1378$ °С.

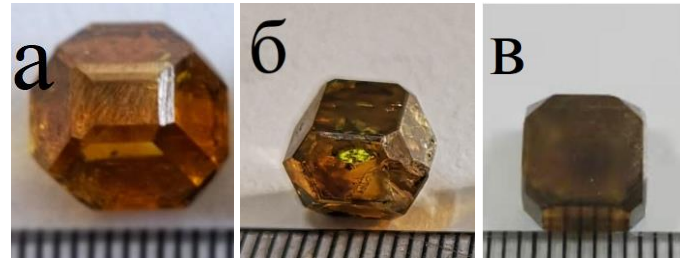


Рис. 7. Структурно досконалі гранні форми монокристалів алмаза типу Ib: а – тривалість циклу вирощування $t=187$ год, маса $m=9,98$ каратів, $T=1446-1518$ °С; б – $t=175$ год, $m=8,12$ каратів, $T=1450-1505$ °С; в – $t=181$ год, $m=6,54$ каратів, $T=1381-1437$ °С.

Вивчена кінетика росту монокристалів алмаза типу Ib кубічного, кубооктаедричного та октаедричного габітусів. Лінійні швидкості росту монокристалів алмаза, отриманих при тривалості циклів вирощування до 220 годин, приведені на рис. 8. Встановлено, що для отримання монокристалів алмаза в системі Fe-Ni-C з пріоритетним розвитком граней куба процес вирощування необхідно ініціювати при температурі 1300–1350 °С та величинах температурного градієнта 4–5 °С/мм; встановлено, що для отримання монокристалів октаедричного габітуса процес вирощування слід започатковувати при температурі 1400–1450 °С і значеннях температурного градієнта 7–10 °С/мм.

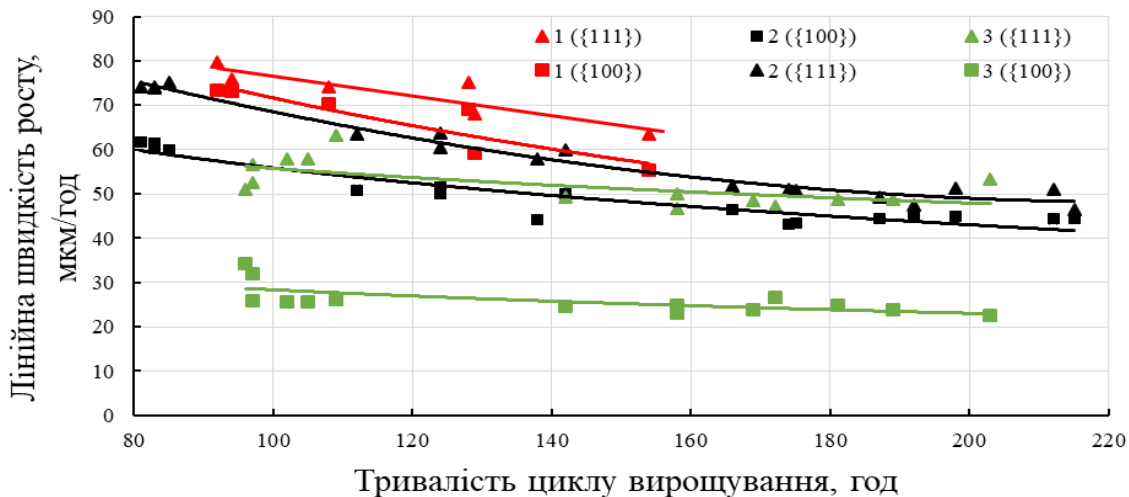


Рис. 8. Зміна лінійних швидкостей росту монокристалів алмаза типу Ib при вирощуванні на одній затравці в залежності від тривалості циклу вирощування: 1 – кристали з пріоритетним розвитком граней октаедра ($\{111\}$ – 75–82 %, $\{100\}$ – 25–18 %); 2 – кристали з розвитком граней куба та октаедра 30–40 % і 70–60 %, відповідно; 3 – кристали з максимальним розвитком граней куба ($\{111\}$ – 5–10 %, $\{100\}$ – 90–95 %).

Вивчення зміни температурних умов в характеристичних точках (див. рис. 3), найбільш приближених до фронту кристалізації показало, що при відсутності коректування температури відбувається ріст монокристала зі зміною поверхні первинної повногранної форми. Механізм утворення таких кристалів можна пояснити збільшенням швидкості росту як грані (100), так і примикаючих до неї граней (111), що найбільш наближені до джерела вуглецю відносно інших граней, але швидкість росту грані (100) завжди менша, ніж швидкість росту граней (111). Для тих граней (100) та (111), які знаходяться на більшій відстані від джерела вуглецю, швидкість росту зменшується, при цьому започаткування нових шарів росту та їх розвиток починається при неповній забудові попередніх; в результаті відбувається “розділення” кристала на дві частини, перша з яких починала рости від затравочного кристала, а друга сформувалась за рахунок збільшення швидкості росту верхньої, найближчої до джерела вуглецю, грані куба.

Проведені експерименти по корегуванню розподілу температури в ростовому об’ємі показали, що для запобігання утворення «бінарних» кристалів необхідно, починаючи з 80–100 год часу вирощування, підвищувати температуру в характеристичних точках (див. рис. 3) зі швидкістю 0,3–1,0 °С/год.

Вивчення зміни маси повногранних форм монокристалів алмаза різного габітусу в залежності від часу вирощування (рис. 9) показало, що найменша величина швидкості росту притаманна монокристалом кубічного габітусу; збільшення площинного

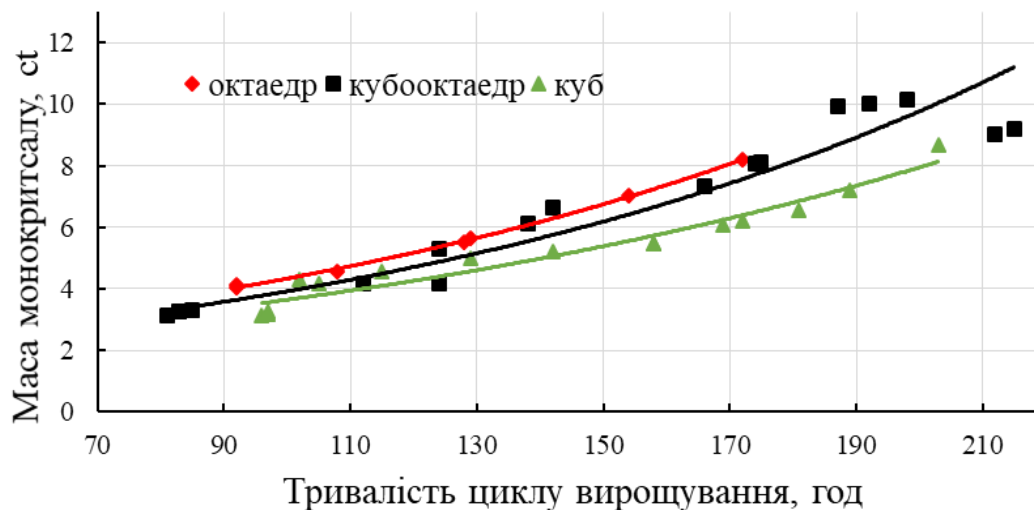


Рис. 9. Зміна маси монокристалів алмаза типу Ib в залежності від тривалості циклу вирощування: 1 – кристали з пріоритетним розвитком граней октаедра ($\{111\}$ – 75–82 %, $\{100\}$ – 30–18 %); 2 – кристали з рівномірним розвитком граней куба та октаедра ($\{111\}$ – 70–60 %, $\{100\}$ – 30–40 %); 3 – кристали з максимальним розвитком граней куба ($\{100\}$ – 90–95 %, $\{111\}$ – 5–10 %).

розвитку граней октаедра підвищує величину швидкості вирощування кубооктаедричного і октаедричного габітусів на 16,2 та 22,4 %, відповідно. Як видно з рис. 9, приріст маси отриманих монокристалів алмаза всіх габітусних типів можна представити співвідношенням $m = -0,01t + 2,68 \times 10^{-4}t^2 + 2,44$, при цьому у випадку вирощування впродовж часу до 150 год маса збільшується практично лінійно. З аналізу кінетичних особливостей росту монокристалів алмаза масою від 5 до 10 каратів (див. рис. 9) встановлено, що для забезпечення умов вирощування повногранних форм при досягненні монокристалом маси 5, 7 та 10 каратів масові швидкості росту необхідно підтримувати на рівні не вище 3, 7 і 11 мг/год, відповідно. Перевищення вказаних значень швидкостей росту приводить до виникнення на периферії кристала, що вирощується, елементів ребер-

розвитку граней октаедра підвищує величину швидкості вирощування кубооктаедричного і октаедричного габітусів на 16,2 та 22,4 %, відповідно. Як видно з рис. 9, приріст маси отриманих монокристалів алмаза всіх габітусних типів можна представити співвідно-

ного росту, які ведуть до порушення досконалості повногранної форми кристала. Використання шестипуансонного пресу CS-VII і контейнера з ростовою коміркою (див. рис. 4), розроблених при виконанні дисертаційної роботи, дозволили досягти значення максимальної швидкості росту повногранних форм структурно досконалих монокристалів алмаза типу $Ib \approx 10,4$ мг/год.

В п'ятому розділі було досліджено властивості одержаних в роботі монокристалів алмаза – морфологію, габітус, дефектно-домішковий склад, щільність дислокацій, питому магнітну сприйнятливність та мікротвердість.

Усі вирощені кристали мали кубічний, кубооктаедричний та октаедричний габітуси. На ≈ 50 % кристалів октаедричного та кубооктаедричного габітусів в якості додаткових спостерігались грані $\{311\}$ з площинним розвитком 5–18 %; 20–25 % таких кристалів мали присутність в якості додаткових граней $\{110\}$ з площинним розвитком 3–7 %. На кристалах кубічного габітусу додаткова грань $\{311\}$ спостерігалась тільки в одному випадку (7 % від загальної кількості таких кристалів) з площинним розвитком 2–3 %.

Використання методів вибіркового травлення дозволило встановити, що щільність дислокацій для монокристалів октаедричного та кубооктаедричного габітусу складає 10^2 – 10^4 см⁻²; вона збільшується при зменшенні температури вирощування і зменшується при збільшенні швидкості росту. Для кристалів кубічного габітусу, які вирощуються при температурах ≈ 1300 – 1380 °C щільність дислокацій складає $(1-5) \times 10^3$ см⁻² в секторах куба і 7×10^4 – 10^5 см⁻² в зонах цих секторів, що примикають до секторів росту граней октаедра.

Інтенсивність флуоресценції в монокристалах алмаза типу Ib нерівномірна, зміна насичення кольору відображає зміну концентрації азоту між секторами росту. Жовтувато-зеленим кольором флуоресціюють кубічні сектори алмазів типу Ib , а октаедричні сектори значною мірою інертні. Сектори росту ромбододекаедра та тетрагон-триоктаедра мають тенденцію до флуоресценції блакитного кольору. Фосфоресценція в кристалах типу Ib проявляється дуже слабо або зовсім не спостерігається.

На спектрах мікро-фотолюмінесценції монокристали типу Ib проявляють піки нуль-фононої лінії (522 нм), а також самопоглинання в спектрах фотолюмінесценції (552 нм), що притаманні алмазам, отриманим методом температурного градієнта. Також кристалам типу Ib притаманні піки, які належать дефектному центру N3 (азотний центр, який відповідає за зеленувате забарвлення фотолюмінесценції), існує центр 575 нм, який зустрічається в будь-яких азотовмісних алмазах та NV⁻ або центр 638 нм (утворюється захопленням вакансії ізольованим атомом азоту, у вирощених алмазах центр переважно розподіляється по секторам $\{111\}$, і він майже відсутній у секторах $\{100\}$ та $\{113\}$).

Визначення мікротвердості алмазів типу Ib відбувалось на кубічній грані, при кімнатній температурі на приладі ПМТ-3, та при температурі 900 °C на установці УІМВ-1 алмазними трьохгранними інденторами (піраміда Берковича). При кімнатній температурі мікротвердість монокристалів складає 101,9–113,5 ГПа, а при температурі 900 °C – 47 ± 7 ГПа.

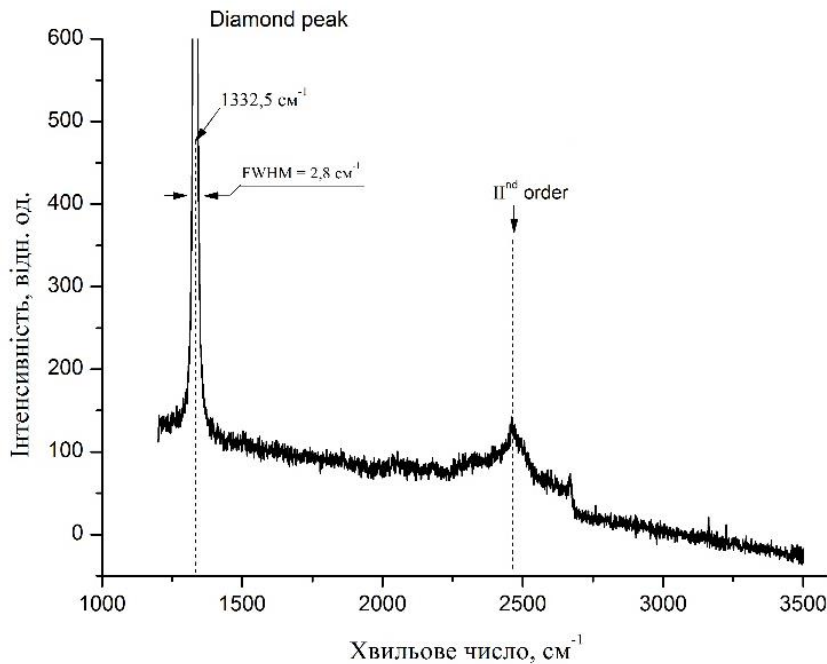


Рис. 10. Типовий раманівський спектр монокристала алмаза типу *Ib*, отриманого методом температурного градієнта в ростовій системі Fe-Ni-C.

Значення раманівських піків першого порядку (1332 cm^{-1}) та їх напівширина ($\text{FWHM} \sim 2,8 \text{ cm}^{-1}$) свідчать про високу якість отриманих кристалів (рис. 10). Всі кристали містять одиночні парамагнітні атоми азоту в положенні заміщення (С-дефект), що проявляються в спектрах ІЧ-поглинання у вигляді характерних систем смуг при 1345 , 1135 та 1100 cm^{-1} . Такі кристали відносяться до типу *Ib*, згідно фізичної класифікації. Вміст парамагнітного азоту в кристалах складає $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (240 ppm).

Результати роботи отримали позитивну оцінку для виробництва монокристалів алмаза типу *Ib* масою 5–10 каратів (акт дослідно-виробничої перевірки) та виготовлення з них підкладок розмірами до $8,5 \times 8,5 \times 1,2 \text{ mm}$ для ініціації росту монокристалів методом CVD (акт випробувань зразків).

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ ТА РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ

В роботі вирішено актуальну науково-технічну задачу з вирощування структурно досконалих монокристалів алмаза на затравці методом температурного градієнта з використанням шестипуансонного пресу кубічного типу CS-VII в ростовій системі на основі Fe-Ni-C; вивчення особливостей спрямованого керування параметрами росту та їх впливу на формування габітусу монокристалів дозволило, в залежності від p - T умов вирощування, отримати алмази типу *Ib* масою до 10 каратів з різним ступенем розвитку граней куба чи октаедра.

Основні висновки та результати роботи полягають у наступному:

1. Розроблено конструкцію контейнера для введення термопар в ростову комірку шестипуансонних пресів кубічного типу та спосіб їх ізоляції, що дозволило підвищити точність вимірювання температур під час проведення циклів вирощування.

2. Виготовлено і введено в експлуатацію блоки керування параметрами росту алмаза та охолодження пуансонів для шестипуансонного пресу CS-VII з можливістю роботи в автоматичному режимі з тривалістю циклів вирощування до 220 год та більше; передбачає можливість задання параметрів з використанням циклограм навантаження та нагріву; система дозволяє контролювати процес вирощування по даним струму та напруги на вторинній обмотці силового трансформатора; точність стабілізації потужності складає $\pm 0,1\%$ чи $\pm 5 \text{ Вт}$.

3. Розроблено конструкцію ростової комірки та визначено конфігурацію резистивної системи нагріву для вирощування монокристалів алмаза типу *Ib* масою від 5 до 10 каратів методом температурного градієнту.

4. Вперше розроблено методику вимірювання тисків, яка дозволяє за допомогою резистометрії визначати величини тисків по різниці температур фазових перетворень в реперних датчиків Fe-Co та Ag-Cu.

5. Розроблено метод побудови характеристик навантаження ростової комірки пресу CS-VII для визначення значень тисків при температурах до 1400 °C, що дозволяє оцінювати ефективність стиснення до 6,5–7 ГПа при температурах 1300–1400 °C та проводити порівняння придатності використання матеріалів та конфігурації деталей, виготовлених з них.

6. Вперше вивчена кінетика росту монокристалів алмаза типу *Ib* на одиничній затравці в області термодинамічної стабільності при тиску 6–6,2 ГПа в шестипуансонному пресі кубічного типу CS-VII при контролі температури кристалізації за допомогою термопарних датчиків впродовж часу вирощування, що дозволило отримувати зразки масою до 10 каратів.

7. Показано, що збільшення маси вирощеного кристала зі збереженням повногранних форм протягом всього циклу вирощування забезпечується шляхом зміни теплового стану ростової комірки з підвищенням температури вирощування зі швидкістю 0,3–1 °C/год, починаючи з 80–100 годин часу вирощування.

8. Розроблено дослідно-промислово технологію отримання структурно досконалих повногранних кристалів типу *Ib* кубооктаедричного габітусу масою від 5 до 10 каратів з можливістю варіювання розвитку граней куб/октаедр з співвідношенням 90/10–30/70 %.

СПИСОК ОСНОВНИХ ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Видання, що внесені до переліку міжнародних наукометричних баз

1. Kovalenko T. V. Defect-and-impurity state of diamond single crystals grown in the Fe-Mg-Al-C system / T. V. Kovalenko, S. O. Ivakhnenko, V.V. Lysakovskii, S. O. Gordeyev, **A. V. Burchenia** // Journal of Superhard Materials. – 2017. – № 2. – P. 83–87. *Автором проведено експерименти з вирощування монокристалів алмаза.*

2. Burchenia A. V. Calculation of the temperature distribution at the HPHT growing of single diamond crystals in cell with two growth layers / **A. V. Burchenia**, V. V. Lysakovskii, S. O. Gordeyev, S. O. Ivakhnenko, A. M. Kutsai, O. M. Suprun // Journal of Superhard Materials. – 2017. – №3. – P. 3–10. *Автором проведено розробку конструкції ростової комірки та експерименти з вирощування монокристалів алмаза.*

3. Kovalenko T. V. Morphology of diamond single crystals grown in the Fe-Co-Mg-C system / T. V. Kovalenko, V. V. Lysakovskiy, V. M. Kvasnytsya, S. O. Ivakhnenko, O. M. Suprun, **A. V. Burchenia** // Journal of Crystal Growth. – 2019. – V. 507. – P. 327–331. *Автором проведено експерименти з вирощування монокристалів алмаза методом температурного градієнта, визначено параметри вирощування.*

Фахові видання

4. Лещук А. А. Моделирование температурных полей при изменении системы нагрева АВД типа «тороид» / А. А. Лещук, В. В. Лысаковский, М. А. Серга, С. А. Гордеев, Т. А. Псярнецкая, В. В. Нагорный, Т. С. Панасюк, В. А. Каленчук, **А. В. Бурченя**, О. С. Гуцу // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины. – 2014. – Вып. 17. – С. 284–291. *Автором розроблено комірку для вирощування монокристалів алмаза з удосконаленою конструкцією резистивної систем нагріву та проведені експерименти з кристалізації алмаза на затравці методом температурного градієнта.*

5. Бурченя А. В. Двошарова модель вирощування монокристалів алмазу методом температурного градієнту / **А. В. Бурченя**, В. В. Нагорный, О. С. Гуцу, В. А. Каленчук, Т. О. Псярнецька, С. О. Івахненко // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины. – 2015. – Вып. 18. – С. 231–234. *Автором розроблено комірку високого тиску та проведені лабораторні дослідження з вирощування монокристалів алмаза.*

6. Гуцу О. С. Особенности перекристаллизации графита в алмаз при вирощуванні монокристалів алмазу методом температурного градієнта / О. С. Гуцу, **А. В. Бурченя**, В. В. Лисаковський, Г. Д. Ільницька // Наукові нотатки. – 2015. – Вип. 51. – С. 55–58. *Автором проведено експерименти з вирощування монокристалів алмаза на затравці та підібрані температурні режими вирощування.*

7. Бурченя А. В. Формування ростових умов для одержання структурно досконалих монокристалів алмазу методом температурного градієнту при високих тисках / **А. В. Бурченя**, В. В. Лисаковський, С. О. Гордєєв, В. А. Каленчук // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2018. – Вып. 21. – С. 309–314. *Автором проведено експерименти з вирощування монокристалів алмаза, оптимізовано конструкцію ростової комірки та температурні параметри вирощування.*

Патенти

8. Бурченя А. В. Патент України на корисну модель № 119103. Пристрій високого тиску та температури для вирощування монокристалів алмазу на затравці в області термодинамічної стабільності / **А. В. Бурченя**, В. В. Лисаковський, В. А. Каленчук, С. О. Івахненко, С. О. Гордєєв, О. С. Гуцу // Бюл. № 17 від 11.09.2017. *Автором вдосконалено та випробувано пристрій для вирощування монокристалів алмаза на затравці.*

9. Бурченя А. В. Патент України на корисну модель № 119729. Спосіб вирощування монокристалів алмазу на затравці в області термодинамічної стабільності / **А. В. Бурченя**, В. В. Лисаковський, В. А. Каленчук, С. О. Івахненко, С. О. Гордєєв, О. С. Гуцу // Бюл. № 17 від 11.09.2017. *Автором розроблено конструкцію комірки високого тиску та проведено експериментальні цикли вирощування.*

10. Лисаковський В. В. Патент на корисну модель № 130175. Нагрівальний ланцюг для ростової комірки апарата високого тиску для вирощування монокристалів алмазу на затравці в області термодинамічної стабільності / В. В. Лисаковський, **А. В. Бурченя**, В. А. Каленчук, Т. С. Панасюк, С. О. Гордєєв, В. В. Нагорный // Бюл. №22 від 26.11.2018. *На основі результатів математичного моделювання розподілу температурних полів в ростовій комірці автором вдосконалено та випробувано ростову комірку.*

11. Ивахненко С. А. Патент України на корисну модель № 132612. Способ калибровки высокого давления до 6,5 ГПа в контейнерах с квазигидростатическими передающими средами шестипуансонных кубических прессов / С. А. Ивахненко, О. А. Заневский, В. В. Лысаковский, А. В. Савицкий, В. А. Каленчук, **А. В. Бурченя**, И. В. Петров // Бюл. № 5 від 11.03.2019. *Автором проведено підготовку калібрантів та вимірювання тиску.*

12. Ивахненко С. О. Патент України на корисну модель № 133015. Спосіб визначення коефіцієнтів теплопровідності теплоізолюючих матеріалів при високих тисках до 8 ГПа / С. О. Ивахненко, О. О. Заневський, В. В. Лисаковський, О. В. Савицький, С. О. Гордеев, **А. В. Бурченя** // Бюл. № 6 від 25.03.2019. *Автором проведено підготовку сумішей для вимірювання теплопровідних та теплоізоляційних властивостей.*

Матеріали конференцій

13. Гуцу О. С. Закономірності росту монокристалів алмазу сплющеної форми при вирощуванні методом температурного градієнту / О. С. Гуцу, В. А. Каленчук, **А. В. Бурченя** // Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики «Єврика», Львів, Україна, 13 – 15 травня 2015 р. – С. А9. *Автором проведено експериментальні цикли вирощування монокристалів алмаза та проаналізовано вплив температурних умов вирощування на утворення сплюснених форм монокристалів алмазу.*

14. Бурченя А. В. Избирательное вхождение бора в алмаз при НРНТ кристаллизации / **А. В. Бурченя**, Т. В. Коваленко // Надтверді, композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування: тези доповідей дев'ятої конференції молодих вчених та спеціалістів, 25 – 27 жовтня 2016 р., м. Київ. – С. 17–18. *Автором проведено експерименти з кристалізації алмаза в ростових системах Fe-Al-B-C та проаналізовано вплив температури вирощування на концентрацію бору.*

15. Серга М. А. Исходный фазовый состав сплавов на основе Fe-Al для выращивания монокристаллов алмаза / М. А. Серга, **А. В. Бурченя**, О. А. Заневский, О. П. Потапенко // Породоразрушительный и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины. 2016. – Вып. 19. – С. 334-338. *Автором проведено дослідження по впливу складу сплаву-розчинника на формування габітусу монокристалів алмазу.*

16. Hutsu O. S. Features of growing flat shaped diamond crystals / O. S. Hutsu, V. V. Lisakovskiy, V. A. Kalenchuk, **A. V. Burchenia** // Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design: Abstract book of 10th International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference, Kyiv, Ukraine, 20 – 21 April 2017. – P.215216. *Автором проведено цикли вирощування монокристалів алмаза на затравці та отримано дослідні зразки.*

17. Burchenia A. V. Multi-layer model of growing diamonds for HPA with a large reaction volume / **A. V. Burchenia**, V. V. Lisakovskiy, V. A. Kalenchuk, S. O. Gordeev, O. S. Gutsu, S. O. Ivakhnenko // XVI international Conference on Physics and Technology of thin films and nanosystems, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 15 – 20 May 2017. – P. 333. *Автором розроблено конструкції та сформульовано основні вимоги до багатошарових ростових комірок високого тиску для вирощування монокристалів алмаза.*

18. Бурченя А. В. Вирощування монокристалів алмазу методом температурного градієнту в АВТ з великим реакційним об'ємом в двох ростових шарах / **А. В. Бурченя**, В. В. Лисаковський, В. А. Каленчук, С. О. Гордеев, О. С. Гуцу, О. А. Бовсунівсь-

кий, С. О. Івахненко // Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики «Єврика», Львів, Україна, 16 – 18 травня 2017 р. – С. А5. *На основі аналізу розподілу температур в ростовій комірці шестипуансонних пресів автором сконструйовано комірку високого тиску та проведено експериментальні цикли вирощування.*

19. Burchenia A. V. Double-layer model for T-gradient method of diamond growth / **A. V. Burchenia**, V. V. Lisakovskiy, S. O. Ivakhnenko, S. O. Gordeev, O. M. Suprun, V. A. Kalenchuk, O. S. Gutsu, T. V. Kovalenko, M. A. Serga // The 28th International Conference on Diamond and Carbon Materials, Gothenburg, Sweden, 3 – 7 September 2017. – P. 41. *Автором сконструйовано комірку високого тиску для отримання монокристалів алмаза в двох ростових шарах та поведено експериментальні цикли вирощування.*

20. Коваленко Т. В. Морфологія кристаллов алмаза, выращенных в системе Fe-Co-Mg / Т. В. Коваленко, В. А. Каленчук, В. Н. Квасница, С. А. Івахненко, Е. М. Супрун, **А. В. Бурченя** // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины. 2017. – Вып. 20. – С. 369374. *Автором проведено експериментальні цикли з вирощування монокристалів алмаза.*

АНОТАЦІЯ

Бурченя А. В. Спрямоване керування параметрами росту для одержання структурно досконалих монокристалів алмазу типу Ib масою від 5 до 10 каратів в шестипуансонних пресах. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство. – Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ, 2019.

В роботі вирішено актуальну науково-технічну задачу з вирощування структурно досконалих монокристалів алмаза на затравці методом температурного градієнта з використанням шестипуансонних пресів кубічного типу CS-VII в розчинах на базі Fe-Ni-C. Вивчення особливостей спрямованого керування параметрами росту та їх впливу на формування габітусу монокристалів дозволило встановити, що в залежності від p - T умов вирощування можливо отримувати алмази типу Ib масою до 10 каратів з різним ступенем розвитку досконалих граней куба чи октаедра.

Розроблено конструкції систем керування і охолодження пуансонів для шестипуансонного пресу CS-VII; виготовлено і введено в експлуатацію блоки з можливістю роботи в автоматичному режимі і тривалістю циклів вирощування до 220 год та більше. Показано, що зростання маси вирощеного кристала з збереженням повногранних форм протягом всього циклу вирощування забезпечується шляхом збільшення величин пересичень вуглецю на фронті кристалізації за допомогою зміни теплового стану ростової комірки, що полягає у поступовому підвищенні температури зі швидкістю 0,3–1,0 °C/год, починаючи з 80–100 год часу вирощування.

Результати дисертаційної роботи отримали позитивну оцінку для розробки промислової технології та подальшого використання для виробництва структурно досконалих монокристалів алмаза типу Ib масою від 5 до 10 каратів.

Ключові слова: повногранні форми росту, параметри росту, монокристали алмаза, метод температурного градієнта, алмаз типу Ib, Fe-Ni-C, шестипуансонний прес.

АННОТАЦИЯ

Бурченя А. В. Направленное управление параметрами роста для получения структурно совершенных монокристаллов алмаза типа Ib массой от 5 до 10 каратов в шестипуансонных прессах. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 – материаловедение. – Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев, 2019.

В работе решена актуальная научно-техническая задача по выращиванию структурно совершенных монокристаллов алмаза на затравке методом температурного градиента с использованием шестипуансонных АД кубического типа CS-VII. Изучены особенности направленного роста кристаллов, управления параметрами выращивания и их влияние на формирование габитуса монокристаллов, что позволило, в зависимости от p - T условий выращивания, получать алмазы типа Ib массой от 5 до 10 каратов с различным развитием совершенных граней куба и октаэдра.

Разработаны способы методического и аппаратного обеспечения процессов выращивания монокристаллов алмаза на затравке с использованием шестипуансонного АД кубического типа CS-VII. Для создания высокого давления 6–6,2 ГПа оптимизированы форма и размер твердосплавных пуансонов и контейнера высокого давления, разработаны конструкции систем управления и охлаждения. Определено, что для обеспечения необходимых давлений и температур, а также их распределения в ячейке и контейнере высокого давления, кубический контейнер должен изготавливаться из порошка пирофиллита ($\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$) с размером зерна 60–1600 мкм. Квазигидростатические условия сжатия ростовой ячейки обеспечиваются путем изготовления деталей ячейки из смеси порошков CsCl, CsCl+ZrO₂, CsCl+графит, ZrO₂+графит и их прессования в стальных пресс-формах при давлении 0,15–0,2 ГПа.

Для определения эффективности сжатия материалов контейнера и ростовой ячейки предложены методы измерения давления в шестипуансонных аппаратах с использованием дифференциальной резистометрии, построена комбинированная характеристика нагрузки при температурах от комнатной до 1400 °С. Давление при высоких температурах определялось по разнице температур фазовых превращений в Fe и Co, а также по разнице температур плавления Ag и Cu.

Изучение кинетики выращивания монокристаллов алмаза позволило определить, что достаточными условиями для кристаллизации совершенных полногранных форм монокристаллов алмаза является создание фронта кристаллизации с постоянными значениями температур и величин растворимости углерода в нем, что осуществляется путем разработки необходимой конструкции резистивной системы нагрева. Установлено, что после достижения насыщения углеродом ростовой системы происходит развитие двух конкурирующих кристаллографических форм алмаза, которое переходит в рост отдельных субиндивидов. Применение предложенного метода выращивания позволило получить образцы монокристаллов алмаза с развитием совершенных полногранных форм, масса которых составляла 5–10 каратов.

В работе были исследованы свойства полученных монокристаллов алмаза – морфология, габитус, дефектно-примесный состав, плотность дислокаций, удельная маг-

нитная восприимчивость и микротвёрдость. Все полученные образцы имели кубический, кубооктаэдрический и октаэдрический габитусы. На ≈ 50 % кристаллов октаэдрического и кубооктаэдрического габитусов в качестве дополнительных наблюдались грани $\{311\}$ с площадным развитием ≈ 5 –18 %; на 20–25 % таких кристаллов присутствуют дополнительные грани $\{110\}$ с площадным развитием 2–3 %. Использование методов выборочного травления позволило определить, что плотность дислокаций для монокристаллов октаэдрического и кубооктаэдрического габитусов не превышает 10^4 – 10^2 см⁻². При комнатной температуре микротвёрдость монокристаллов составляет 101,9–113,5 ГПа, а при температуре 900 °С – 47 ± 7 ГПа. Все кристаллы содержат единичный парамагнитный атом азота в положении замещения (С-дефект); содержание парамагнитного азота составляет 4×10^{19} см⁻³ (240 ppm).

Результаты диссертационной работы получили положительную оценку для разработки промышленной технологии и последующего использования для изготовления структурно совершенных монокристаллов алмаза типа *Ib* массой от 5 до 10 карат.

Ключевые слова: полногранные формы роста, параметры роста, монокристалл алмаза, метод температурного градиента, ростовая система, алмаз типа *Ib*, Fe-Ni-C, шестипуансонный пресс.

ABSTRACT

Burchenia A. V. Directional control of growth parameters for growing of structurally perfect diamond type *Ib* single crystals of weighing 5 to 10 carats in six-anvil apparatus. – Manuscript.

The thesis for the degree of candidate of technical science, specialty 05.02.01 – Material Science. – V. M. Bakul Institute of Superhard Materials, NAS of Ukraine, Kyiv, 2019.

The actual scientific and technical task on the growing of structurally perfect diamond single crystals in the Fe-Ni-C system by temperature gradient method using on six-anvil type CS-VII cubic apparatus was determined. It is make possible thanks to the peculiarities of directional control of growth parameters studying and witch influence on the formation of single crystals habitus. It is allowed receive of diamonds type *Ib* single crystals weighing up to 10 carats with varying degrees of development of flying faces of the cube or octahedron.

Designs of control and cooling systems for the six-anvil CS-VII were developed. These systems give ability to work in automatic mode with the length of growing cycles up to 220 h. The functional dependence of power change during the growing cycle up to 220 h for defined configuration of the heating circuit was been established to provide the required temperature values at the crystallization front. The kinetics of diamond single crystals growth on a single seed in a six-anvil apparatus with change of temperature conditions and increasing mass of the crystal up to 10 carats was studied. It is shown that the mass increasing of full-grain crystal forms during entire growing cycle ensured by thermal state of the growth cell changing. Rapid of temperature change consisting of gradually increasing of temperature after growing for 80–100 h at a rate of 0.3–1.0 °C/hour.

Keywords: full-grain forms of growth, growth parameters, single diamond crystal, temperature gradient method, growth system, type *Ib* diamond crystal, Fe-Ni-C, six-anvil apparatus.