

**В. В. Лысаковский, Н. В. Новиков, С. А. Ивахненко,
О. А. Заневский, Т. В. Коваленко***

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакула
НАН Украины, г. Киев, Украина
*tetiana.v.kovalenko@gmail.com

Выращивание структурно совершенных монокристаллов алмаза при высоких давлениях и температурах. Обзор

Исследования, выполненные при высоких давлениях и температурах (НТНР-кристаллизация), позволили определить закономерности фазовых превращений и переноса углерода в металлических растворителях и разработать методы выращивания крупноразмерных структурно совершенных монокристаллов алмаза типов Ib, Ia и Ib. Полученные результаты послужили основой технологии производства алмазной продукции для использования в электронике, лазерной технике, прецизионной механической обработке, буровом инструменте. Применение шестипуансонной техники высоких давлений большого объема позволило выращивать монокристаллы алмаза с более высокой производительностью. Согласно оценке, использование такой аппаратуры высокого давления дает возможность выпускать не менее 1 млн. карат в год структурно совершенных кристаллов необходимого типа для разнообразного применения.

Ключевые слова: монокристаллы алмаза, аппарат высокого давления, ростовые системы, метод температурного градиента.

Исследование физико-химического и структурного аспектов фазовых превращений в углеродных материалах позволили в последние несколько десятилетий достичь важных научных результатов в материаловедении сверхтвердых материалов, в первую очередь для разработки технологий выращивания алмаза. На сегодняшний день прогрессивными являются два технологических решения выращивания структурно совершенных монокристаллов алмаза:

- при высоких давлениях и температурах (НТНР-метод) в области термодинамической стабильности;
- путем осаждения углерода из метана (CVD-метод) в метастабильных условиях.

С использованием этих методов можно получать кристаллы алмаза с контролируемым дефектно-примесным составом размером 10 мм и более, свойства которых не хуже природных образцов. Однако использование второго из этих методов ограничено отсутствием возможности контроля равновесных условий протекания процессов образования алмаза по реакции $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C}_{\text{алмаз}} + 4\text{H}$, в результате чего на определенной стадии роста на поверхности алмаза осаждается углерод в форме графита с дальнейшим осложнением технологического процесса. И хотя на сегодняшний день CVD-методы выращивания алмаза позволяют получать структурно совершенные пленки и слои алмаза толщи-

ной несколько миллиметров, получение массивных образцов является серьезной методической проблемой, решение которой может потребовать длительного времени.

НТНР-метод выращивания алмазов при высоких давлениях и температурах, в отличие от CVD-метода, используется в области термодинамической стабильности алмаза.

Линия равновесия графит–алмаз впервые была рассчитана О. И. Лейпунским [1]. В этой работе впервые было показано, что превращение графит–алмаз возможно за счет применения металлов-растворителей при высоких давлениях и температурах; также впервые была рассчитана энергия такого превращения. Исходя из того, что при атмосферном давлении алмаз является термодинамически неустойчивой модификацией углерода по отношению к графиту [2], на основании данных по разнице термодинамических потенциалов графита и алмаза при температурах до 1400 К, определенных экспериментальным путем [1], было получено выражение, описывающее линию равновесия в виде

$$p = 0,55 + 2,64 \cdot 10^{-3} T,$$

где T – температура, К; p – давление, ГПа.

Более точно линия равновесия графит–алмаз была рассчитана Р. Берманом и Ф. Симоном [3]: $p = 1,44 + \frac{T}{371}$. Эта зависимость впервые получила экспериментальное подтверждение в работах Ф. Банди и др. [4, 5], а затем в работе С. Кеннеди и Дж. Кеннеди [6]. В [6] также было предложено другое уравнение, описывающее линию равновесия как $p = 1,94 + \frac{T}{400}$.

При увеличении давления до значений, соответствующих области термодинамической стабильности, алмаз образуется из графита только при превышении давления на Δp относительно равновесного значения, соответствующего линии равновесия графит–алмаз на p, T -диаграмме [7]; Δp обеспечивает пересыщение, необходимое для кристаллизации алмаза в ростовой системе металл–углерод.

Линии равновесия, рассчитанные в [1, 3, 6], представлены на рис. 1.

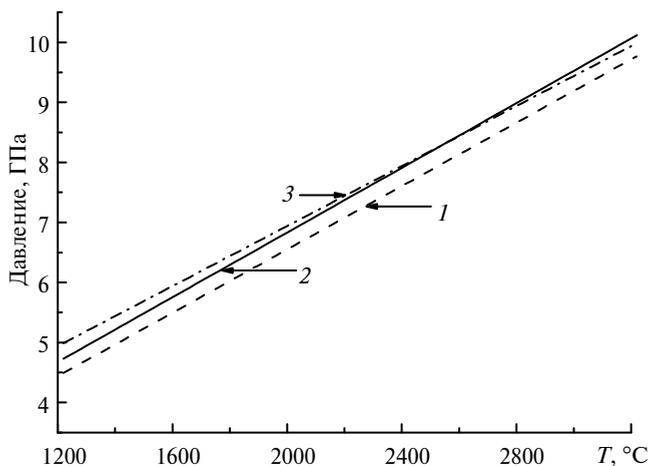


Рис. 1. Линии равновесия графит–алмаз, согласно исследованиям О. И. Лейпунского (1), Р. Бермана и Ф. Симона (2), С. Кеннеди и Дж. Кеннеди (3).

Лейпунский О. И. впервые предположил [1], что в присутствии расплавов металлов, в частности VIII группы Периодической системы, минимальное давление образования алмаза должно существенно снижаться по сравнению с давлением, необходимым для прямого превращения графитовой структуры в алмазную. Это предположение впоследствии было использовано для разработки промышленных технологий получения синтетических алмазов [8, 9]. Минимальное давление раствор-расплавной перекристаллизации графита в алмаз, определенное экспериментально, составляет $p = 5\text{--}5,5$ ГПа, что более чем в два раза меньше, чем необходимо для твердофазного перехода графита в алмаз [4, 10].

Реализация методов НТНР-выращивания требует использования аппаратуры, позволяющей создавать давления 6–7 ГПа. Известны различные типы аппаратуры высокого давления, позволяющие достигать значений параметров p и T , соответствующих области термодинамической стабильности алмаза [11–13].

В Украине для получения структурно совершенных монокристаллов алмаза применяются аппараты высокого давления (АВД) типа “тороид” [13] и шестипуансонные аппараты [14], которые находят в последнее время все большее распространение по причине их большого рабочего объема – до 0,3–0,4 дм³. Принцип работы АВД состоит в создании высоких давлений в замкнутом объеме за счет использования эффекта сжимаемой прокладки, а высокие температуры создаются при пропускании электрического тока через резистивную систему нагрева.

Для выращивания монокристаллов алмаза использовали АВД типа “тороид” с матрицами из твердого сплава ВК6, имеющими лунку сферической формы диаметром 40 мм [15] (рис. 2, а). АВД этого типа позволяют надежно создавать и удерживать давления до 8 ГПа и более и надежны в исследованиях по кристаллизации алмаза в области термодинамической стабильности при экстремальных значениях давления и температуры.

АВД кубического типа для нагружения имеют шесть рабочих плунжеров, различные их модификации имеют диаметр 560, 650, 750, 850, 950 мм. Конструкции таких АВД включают три пары пуансонов, движущихся навстречу друг другу и изготовленных из сплава ВК8 (см. рис. 2, б).

Для проведения исследований по выращиванию монокристаллов алмаза длительное время использовали АВД типа “тороид” ТС40 (углубление в виде сферы), разработанный в Институте сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины (ИСМ), обеспечивающий стабильные условия роста алмаза с большой продолжительностью циклов выращивания [16]. Конструкция аппарата позволяет осуществлять введение термопар и электроконтактов в реакционную зону для обеспечения *in situ* контроля параметров процессов кристаллизации. Преимуществом АВД типа “тороид” по сравнению с камерами других типов является быстрая загрузка контейнера с ростовой ячейкой и большой диапазон варьирования давления в ростовых ячейках.

Однако для выращивания структурно совершенных крупноразмерных монокристаллов алмаза необходимы новые конструкции контейнера АВД, а также разработка методов контроля и алгоритмов процесса выращивания. Решение этой задачи является привлекательным с точки зрения использования значительно большего реакционного объема, который открывает перспективу крупномасштабного промышленного производства.

Использование главных методических основ, которые ранее были разработаны специально для аппарата типа “тороид”, позволили определить кон-

фигурацию системы нагрева, рассчитать распределение температур и необходимые значения температурных градиентов для использования в контейнере АД кубического типа (рис. 3).

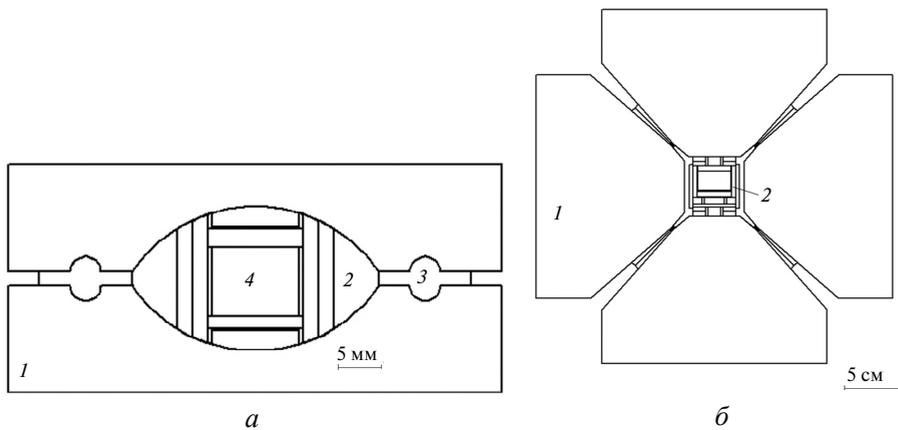


Рис. 2. АДВ типа “тороид” (а) с твердосплавной матрицей (1) со сферическим углублением, с контейнером (2) со сжимаемой прокладкой (3), образовавшейся при нагружении, рабочий объем (4) составляет 3–4 см³, включает ростовую ячейку и электроводы; АДВ кубического типа (б) с рабочим объемом 0,2 дм³, твердосплавными пуансонами из ВК8 (1), кубическим контейнером (2) со сжимаемой прокладкой, образовавшейся при нагружении.

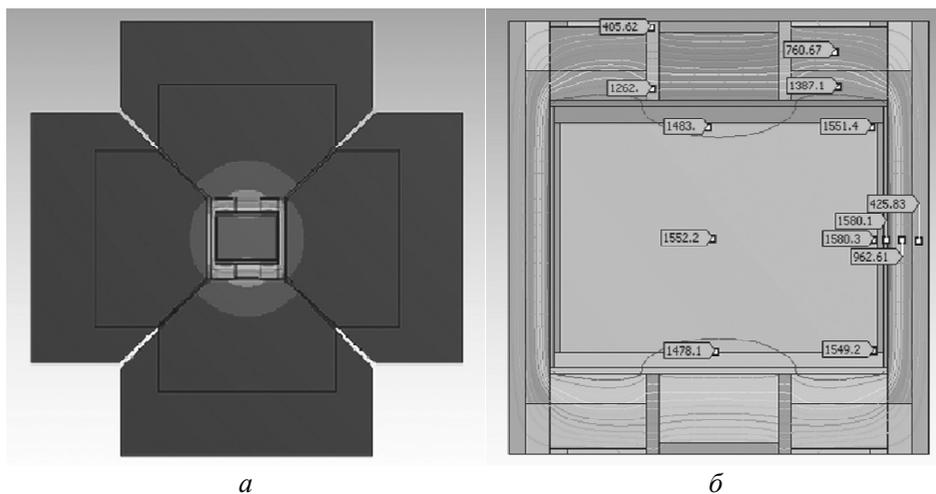


Рис. 3. Ростовая ячейка для шестипуансонного прессы CS-VII с реакционным объемом ~ 20 см³: общая схема нагружения контейнера в аппарате (а), распределение температур в ячейке (б).

Распределение температур, исследованное для аппарата типа “тороид” с применением расчетов на основе метода конечных элементов, а также прямые экспериментальные данные по измерению температур с помощью термпар, позволили установить эффективные значения теплопроводности и электропроводности функциональных материалов ростовых ячеек.

Это дало возможность использовать их для моделирования температурных полей с целью оптимизации конфигурации ростовых объемов шестипуансонных прессов и варьировать в широких пределах величины осевого, радиального градиентов температуры и их соотношения.

В настоящее время известны два основных метода получения алмазов в области термодинамической стабильности раствор-расплавной кристаллизацией – путем спонтанной кристаллизации и методом выращивания на затравку. Спонтанная кристаллизация предполагает создание пересыщения ростовых систем углеродом за счет повышения температуры, когда в области термодинамической стабильности алмаза метастабильный графит имеет большую растворимость, чем стабильный алмаз, в результате чего происходит нуклеация и рост кристаллов.

Спонтанная кристаллизация в ростовых системах на основе железа, никеля, марганца и их сплавов начинается при давлении $\sim 4,5$ ГПа и температуре ~ 1200 – 1250 °С; при более низких температурах, даже при условии нахождения системы в области термодинамической стабильности алмаза рост кристаллов не происходит по причине низкой диффузионной подвижности атомов углерода [17].

Спонтанная кристаллизация алмаза в системе Mg–C начинается при $p = 7,0$ – $8,5$ ГПа и $T = 1350$ – 2250 °С. Установлено, что в результате различий температуры кристаллизации в ростовом объеме, достигающих 180 – 200 °С, в одном цикле выращивания происходит формирование алмазов кубического и кубооктаэдрического габитусов, которые имеют в силу своего различающегося дефектно-примесного состава различный цвет – бесцветные \rightarrow голубые \rightarrow синие \rightarrow черные, зависящий от содержания бора в них. Кристаллы типа *Pb*, выращенные в ростовых системах с магнием, обладают полупроводниковыми свойствами [18], обусловленными увеличением в них количества примеси бора, содержащейся в источнике углерода (графите) в количестве 10^{-5} % (по массе) и без использования других борсодержащих добавок; установлено, что при таком увеличении количества примеси бора удельное сопротивление монокристаллов уменьшается от $2,9 \cdot 10^9$ до $2,2 \cdot 10^2$ Ом·см. Такие особенности изменения дефектно-примесного состава алмаза – увеличение количества примеси бора до уровня, обуславливающего его полупроводниковые свойства – можно объяснить изменением термодинамической активности основных примесей замещения углерода в кристаллической решетке алмаза, азота и бора, в зависимости от состава ростовых систем с магнием и температуры выращивания.

При спонтанной кристаллизации габитус кристаллов зависит от условий выращивания (рис. 4).

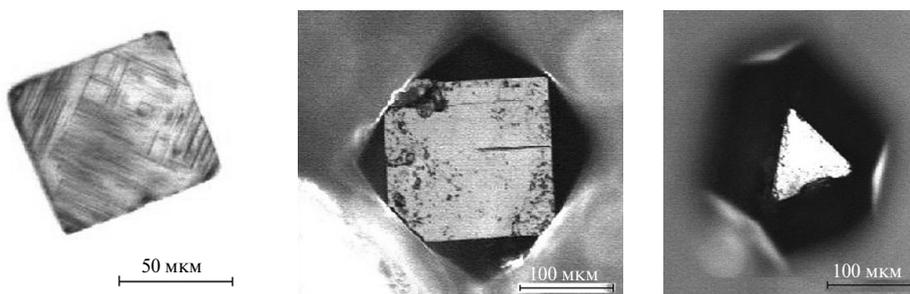


Рис. 4. Кристаллы алмаза различного габитуса, полученные методом спонтанной кристаллизации при $p = 7,7$ – $8,5$ ГПа, $T = 1700$ – 2100 °С.

Высокая температура в ячейке, при которой формировались кристаллы кубооктаэдрического габитуса обусловила высокие (~ 5 мм/ч) линейные скорости роста таких кристаллов, а также их голубую и темно-синюю окраску, обусловленную наличием в них нескомпенсированной примеси бора в количестве

$\sim 10^{17}-10^{18} \text{ см}^{-3}$ (согласно результатам спектроскопических исследований). Соотношение габитусного развития граней $\{100\}$ и $\{111\}$ изменялось в широких пределах: от 60 до 40 % для грани $\{100\}$ и от 40 до 60 % для грани $\{111\}$.

У кристаллов кубического габитуса четко выражены микро- и макроступени роста на поверхности граней (см. рис. 4). Высота макроступеней составляет $\sim 1-3$ мкм, ширина достигает 20–60 мкм.

Выращивание на затравке можно проводить двумя способами. Первый из них обеспечивает рост затравки или затравочной грани так же, как и при спонтанной кристаллизации. Это происходит за счет движущей силы, обусловленной различными растворимостями метастабильной и стабильной фаз, однако в этом случае очень тяжело обеспечить точность регулирования управления давлением и температурой и избежать при этом образования новых центров роста, которые не дают возможности получить структурно совершенный монокристалл. Второй способ использует метод перекристаллизации алмаза в температурном градиенте [19, 20], главным условием для осуществления которого является наличие линии ликвидуса $A + Ж \leftrightarrow Ж$ на фазовой диаграмме сплава, используемого в качестве растворителя.

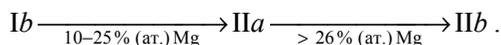
В качестве металлов-растворителей, как правило, применяются сплавы системы $3d$ -переходных металлов VII и VIII групп: Fe–Ni, Fe–Co, Ni–Mn [21]. Для полного описания процесса раствор-расплавной кристаллизации необходима информация о характеристиках растворителя, которые определяют растворимость в нем веществ, являющихся источником для кристаллизации, о диаграмме состояния, значениях концентрации и пересыщения раствора, скорости роста, режимах кристаллизации [22–25].

Полученные в последнее время экспериментальные данные по применению растворителей Fe–Mg позволили сделать заключение о возможности использования их для получения монокристаллов алмаза высокого структурного совершенства. Перекристаллизация графита в алмаз в чистом магнии и при использовании растворителей на его основе (Mg–Ni, Mg–Cu, Mg–Si, Mg–Ge, Mg–Zn, Fe–Mg–Zn, Mg–Cu–Ni, Mg–Ag–Ni) возможна при давлении 5,5–7,7 ГПа и температуре 1500–2000 °С.

В системе Fe–C выращенные кристаллы алмаза имеют тип *Ib* с содержанием азота до $10^{19}-10^{20} \text{ см}^{-3}$. Введение алюминия или магния в количестве до ~ 6 % (ат.) [26, 27] и 9,2 % (ат.) [28] соответственно не меняет тип кристаллов, и они содержат азот в количестве $\geq 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, однако при превышении этих критических концентраций на 0,5–1,0 % (ат.) кристаллы становятся бесцветными типа *IIa*. Таким образом, легирование магнием и алюминием приводит к тому, что в ростовых системах Fe–Al–C и Fe–Mg–C можно существенно уменьшить содержание азота в кристаллах и получать алмазы *IIa* типа с содержанием азота $< 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [29].

Легирование системы Fe–C одновременно Al и Mg в количестве 7–8 % (ат.) и 10–25 % (ат.) соответственно позволяет осуществить применение метода температурного градиента для выращивания структурно совершенных монокристаллов типа *IIa*, дальнейшее повышение содержания магния в этой системе дает возможность получения кристаллов смешанного типа *IIa + IIb* (26–49 % (ат.) Mg) и чистого типа *IIb* (> 50 % (ат.) Mg) [30, 31].

Легирование магнием раствор-расплавной системы Fe–Al–C приводит к изменению типа выращиваемых алмазов в последовательности



Таким образом, в исследованной ростовой системе полупроводниковые монокристаллы алмаза можно получать без использования боросодержащих добавок, путем введения в ростовую систему магния в количестве более 50 % (ат.).

Все эти особенности изменения дефектно-примесного состава алмаза можно объяснить изменением термодинамической активности основных примесей замещения углерода в кристаллической решетке алмаза, азота и бора, в зависимости от состава ростовой системы и температуры выращивания. Главной особенностью изменения термодинамической активности является то, что бор, который входит в незначительном количестве в источник углерода (в исходном состоянии $< 10^{-5}$ % (по массе)), за счет повышения его активности на фронте кристаллизации входит в кристалл в значительных количествах. Как было показано ранее [32], при выращивании алмаза в системе Mg–C бор может содержаться в кристаллах в количестве $3,4 \cdot 10^{16}$ – $1,1 \cdot 10^{18}$ см⁻³. В системе Fe–Mg–C его количество составляет $(1,26$ – $2,86) \cdot 10^{17}$ см⁻³ и в системе Fe–Mg–Al–C достигает $6,5 \cdot 10^{17}$ см⁻³. Такое относительно большое содержание бора в виде некомпенсированной примеси в монокристаллах обуславливает их полупроводниковые свойства, удельное электрическое сопротивление таких кристаллов находится в пределах $1,4 \cdot 10^7$ – $2,2 \cdot 10^2$ Ом·см.

Исследования авторов [33, 34] по кинетике роста монокристаллов алмаза в раствор-расплавных системах Fe–Co–Ti(Zr)–C показали влияние добавок Ti (1,81–5,35 % (ат.)) или Zr (0,64–6,3 % (ат.)) на особенности роста монокристаллов алмаза и их дефектно-примесный состав. Установлено, что добавление 1,81 % (ат.) Ti или 0,64 % (ат.) Zr позволяет выращивать монокристаллы типа *Ib*, увеличение количества добавок в растворителе до 2,71 % (ат.) Ti или 1,27 % (ат.) Zr существенно меняет дефектно-примесный состав кристаллов: количество парамагнитного азота уменьшается от 30–35 до 18–23 ppm; общий тип кристаллов определен как *Ib* + *Ib*. Дальнейшее увеличение концентрации Ti(Zr) в растворителе до 3,60 (2,54) % (ат.) позволяет получить монокристаллы алмаза типа *IIa* с содержанием азота < 5 ppm.

Для ростовых систем Fe–Co–Ti(Zr)–C на *p, T*-диаграмме углерода определены три области (рис. 5), в которых в зависимости от температуры наблюдается рост монокристаллов алмаза различной степени структурного совершенства – скелетный рост, структурно-совершенные монокристаллы и кристаллы с большим количеством включений растворителя. Установлено, что для получения структурно совершенных монокристаллов алмаза процесс выращивания необходимо проводить при давлении 6 ГПа и температурах 1520–1600 °C; выращивание при высоких температурах улучшает характеристики поверхностной диффузии и приводит к увеличению скорости застройки атомных плоскостей.

Опыт работы с использованием АД типа “тороид” ТС 40 и кубических прессов с диаметром плунжера 650–850 мм при выращивании монокристаллов алмаза на затравке позволил прийти к выводу, что для получения крупных структурно совершенных монокристаллов необходимо обеспечить стабильность процесса – постоянство температуры, необходимое распределение осевых и радиальных значений градиентов температуры, концентрации углерода и их соотношение. Разработанные методы выращивания позволили получать структурно совершенные крупноразмерные монокристаллы типов *Ib* и *IIa*.

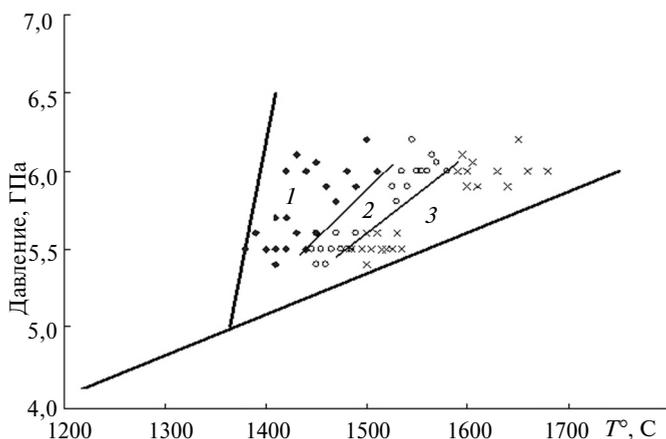


Рис. 5. p, T -диаграмма области выращивания качественных кристаллов в системе Fe–Co–C: 1 – область скелетного роста кристаллов алмаза типов *Ib*, *Ib + Ib*, *IIa* и *IIb*; 2 – область роста структурно совершенных монокристаллов алмаза типов *Ib*, *Ib + Ib*, *IIa* и *IIb*; 3 – область роста кристаллов алмаза типа *Ib* с большим количеством включений металла растворителя.

Получение структурно совершенных монокристаллов алмаза при высоких давлениях и температурах с контролируемым примесным составом путем выращивания требует решения задач, имеющих фундаментальный характер. С научной точки зрения актуальными являются вопросы влияния пересыщения углерода, значения температуры и ее распределения в ростовом объеме на затравке из растворов углерода [13, 14]. В настоящее время совершенно очевидно, что рост монокристаллов алмаза является процессом раствор-расплавной кристаллизации и для получения структурно совершенных образцов необходимо обеспечивать в заданных пределах параметры кристаллизации – давление, температуру, уровень растворимости углерода в сплавах-растворителях, соответствующие значения градиентов температуры [35]. При этом тип кристаллов и их дефектно-примесный состав зависит от количественного соотношения компонентов сплава-растворителя и их активности в зависимости от уровня давления и температуры [36].

Монокристаллы алмаза, полученные в строго контролируемых условиях по температуре, давлению, составу ростовой среды, имеют большой прикладной интерес. Они превосходят природные кристаллы по ряду характеристик, и, что очень важно, выращенные кристаллы в процессе массового производства имеют стабильные свойства – постоянство дефектно-примесного состава, уровень внутренних напряжений, теплопроводность, электропроводность, необходимую габитусную форму.

Для выращивания монокристаллов алмаза типа *Ib* используется сплав-растворитель Fe–Ni, в котором при насыщении углеродом от графитового источника при давлении ~ 6 ГПа и температуре ~ 1400 °C происходит рост кристаллов желтого цвета от затравок (рис. 6). Уровень примеси азота в таких кристаллах составляет $\sim 10^{18}$ ат/см³ и более. Скорости роста структурно совершенных алмазов этого типа наиболее высокие – 3–4 мг/ч и более.

При выращивании монокристаллов типа *IIa* и *IIb* (рис. 7, 8, сплавы-растворители Fe–Al и Fe–Al–B соответственно) скорости роста уменьшаются в 1,5–2,0 раза, такие кристаллы содержат $< 10^{18}$ ат/см³ азота, а кристаллы типа *IIb* дополнительно имеют еще некомпенсированный бор в количестве

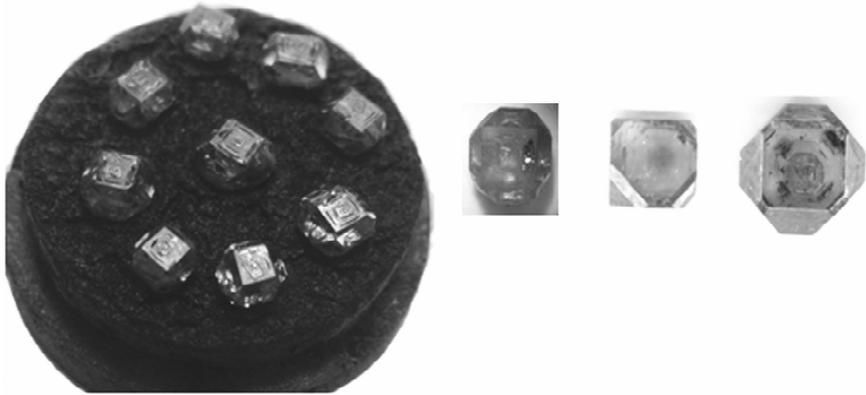


Рис. 6. Монокристаллы алмаза типа Ib, выращенные в кубическом аппарате с диаметром плунжера 750 мм, общей массой 38 карат.

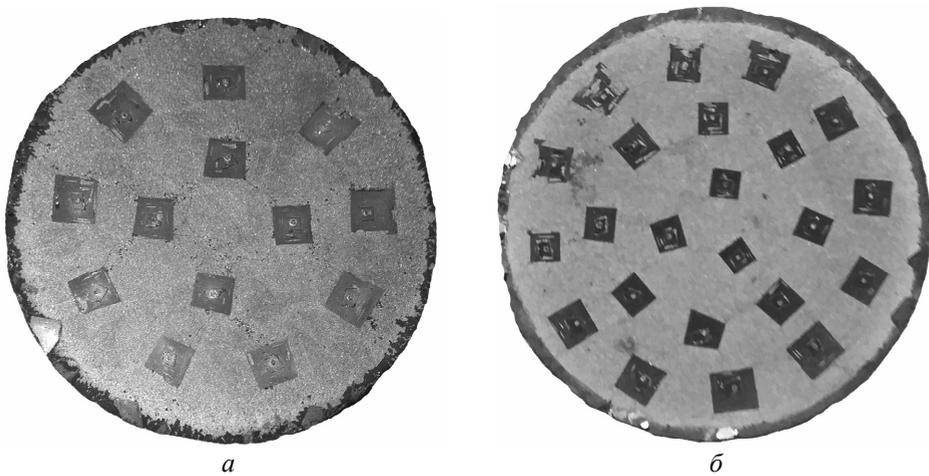


Рис. 7. Общий вид со стороны затравочной плоскости монокристаллов алмаза типа IIa (а) и IIb (б), выросших от затравок, после проведения цикла выращивания в затвердевшем металлическом растворе-расплаве Fe-Al-C (а) и Fe-Al-B-C (б).

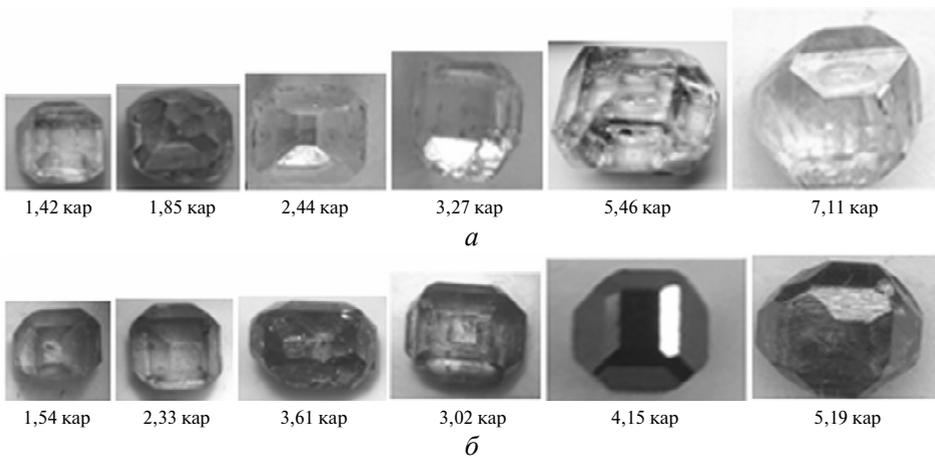


Рис. 8. Монокристаллы алмаза типа IIa (а) и IIb (б).

$\geq 10^{15}-10^{16}$ ат/см³. Алмазы этих типов являются бесцветными или голубыми. Выращивание монокристаллов типа *Pb* позволяет в процессе выращивания целенаправленно изменять их электрофизические свойства с целью получения полупроводниковых алмазов. В настоящее время алмазные полупроводники, имеющие соответствующий ($\rho = 10^2-10^4$ Ом·см) уровень электропроводности, являются востребованными для применения в качестве активных элементов современной электроники.

Проведенные в последнее время исследования позволили получить важные фундаментальные результаты для изучения закономерностей фазовых превращений элементов и многокомпонентных систем, применяемых для выращивания монокристаллов алмаза при высоких давлениях. Анализ этих результатов показал, что возникшая в мире потребность в структурно совершенных монокристаллах алмаза для применения в высоких технологиях может быть решена только с применением АД большого объема, имеющих высокий уровень функциональных характеристик. При этом очень большое значение имеют исследования свойств новых материалов с высокими теплоизоляционными и необходимыми резистивными свойствами при давлениях до 6–8 ГПа и температурах до 1600–1800 °С. Получение таких материалов и их применение для изготовления конструкций контейнеров, ростовых ячеек, конфигурационных нагревателей позволили обеспечить сохранение условий выращивания постоянными при продолжительности циклов выращивания до 1000 ч и более. Контейнеры с ростовыми ячейками, изготовленные из таких материалов и имеющие объемы полостей высокого давления до 0,4–0,5 дм³, широко используются для НРНТ-кристаллизации алмаза (рис. 9, 10).

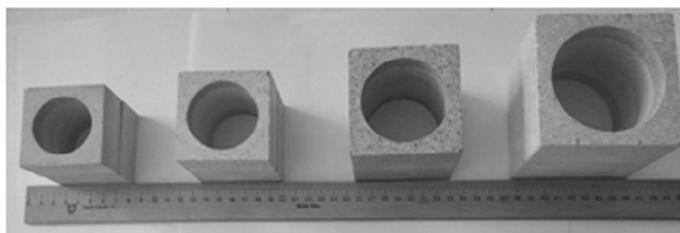


Рис. 9. Контейнеры для создания давления в кубических прессах с диаметрами плунжера 560, 650, 750 и 850 мм; соотношение размера ребра куба и диаметра полости для размещения ростовой ячейки составляют 58/42, 64/49, 74/58 и 88/72 мм соответственно.

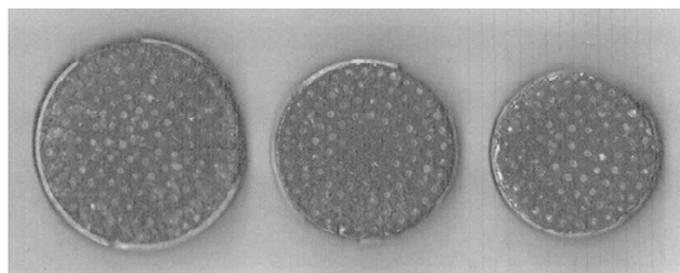


Рис. 10. Ростовые ячейки после проведения цикла выращивания монокристаллов алмаза размером 2–3 мм в кубических прессах с диаметром плунжера 850 мм (181 затравка), 650 мм (117 затравок), 560 мм (82 затравки).

Новые методические разработки позволяют перейти к промышленному производству структурно совершенных монокристаллов алмаза. Благодаря этому в ближайшие 5–7 лет можно ожидать значительного увеличения их

выпуска в мире на специализированных предприятиях с общим объемом производства на уровне 3–5 млн. карат/год (рис. 11).

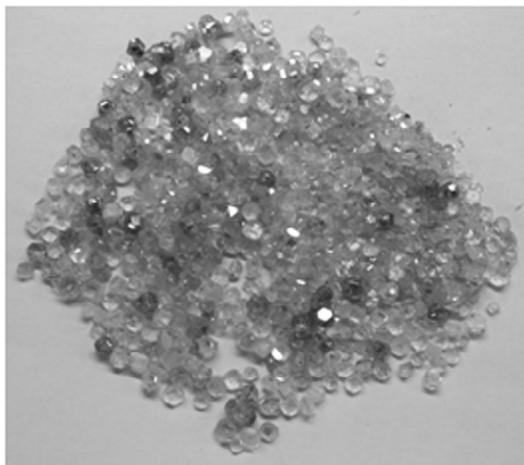


Рис. 11. Опытная партия выращенных монокристаллов алмаза типа IIa после извлечения из ростовой среды, общая масса – 239,80 карат; получена в производственных условиях компанией “Алькор-Д” (г. Киев, Украина) по технологии, разработанной в ИСМ.

В результате этого следует ожидать значительного расширения видов продукции из выращенных алмазов различного типа – теплоотводов и активных элементов для электроники, датчиков излучений, оптических окон, режущих инструментов для суперпрецизионной обработки материалов и буровых долот, а также значительного увеличения размеров и массы монокристаллов – до 20–30 мм и 100 карат соответственно.

Дослідження, що було проведено при високих тисках і температурах (НТНР-кристалізація), дозволили визначити закономірності фазових перетворень та переносу вуглецю в металевих розчинниках і розробити методи вирощування крупнорозмірних структурно досконалих монокристалів алмазу типів Ib, IIa і IIb. Отримані результати стали основою технології виробництва алмазної продукції для використання в електроніці, лазерній техніці, прецизійній механічній обробці, буровому інструменті. Використання шестипуансонної техніки високих тисків великого об'єму дозволило вирощувати кристали з більшою продуктивністю. Згідно з оцінками, використання такої апаратури високого тиску дає можливість випускати не менш 1 млн. карат на рік структурно досконалих монокристалів необхідного типу для різноманітного застосування.

Ключові слова: монокристали алмазу, апарат високого тиску, ростові системи, НТНР-кристалізація, метод температурного градієнта.

Scientific researches carried out at high pressures and temperatures (HTHP-crystallization) allowed to determine the regularities of phase transformations and carbon transport in metallic solvents for diamonds growth and to develop methods for growing large-scale structurally perfect single crystals of types Ib, IIa and IIb. The obtained results served as a basis for the technology of diamond production for use in electronics, laser technology, precision machining, drilling tools. The use of six-punch technology of high pressures of large volume made it possible to grow single crystals of diamond with higher productivity. It is estimated that the use of such high-pressure equipment makes it possible to produce at least 1 million carats per year of structurally perfect crystals of the required type for a variety of applications.

Keywords: diamond single crystals, high-pressure apparatus, growth systems, temperature gradient method.

1. Лейтунский О. И. Об искусственных алмазах // Успехи химии. – 1939. – № 8. – С. 1519–1534.
2. Ulrich H. Chemische Thermodynamik. – Dresden, Leipzig: Steinkopff, 1930. – 192 p.
3. Berman R. On the graphite-diamond equilibrium // J. Electrochem. Soc. – 1955. – 59, № 2. – P. 333–338.
4. Bundy F. P., Bovenkerk H. P., Strong H. M. et al. Diamond-graphite equilibrium line from growth and graphitization of diamond // J. Chem. Phys. – 1961. – 35, № 2. – P. 383–391.
5. Bundy F. P. Melting of graphite at very high pressure // Ibid. – 1963. – 38, N 3. – P. 618–630.
6. Kennedy C. S., G. C. Kennedy. The equilibrium boundary between graphite and diamonds // J. Geophys. Res. – 1976. – 81, N 14. – P. 2467–2470.
7. Bundy F. P. Direct conversion of graphite to diamond in static pressure apparatus // J. Chem. Phys. – 1961. – 35, № 2. – P. 631–643.
8. Сверхтвердые материалы. Получение и применение: В 6 т. / Под общ. ред. Н. В. Новикова; НАН Украины. Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля. – Т. 1. Синтез алмазов и подобных материалов / Под ред. А. А. Шульженко. – Киев, 2003. – 320 с.
9. Bundy F. P. A history of the science and technology of diamond synthesis // High-pressure science and technology–1993, Colorado Springs, Colorado, USA, 28 Jun.–2 Jul., 1993: AIP Conf. Proc. – New York, USA: AIP Press. – N 309. – P. 495–498.
10. Bovenkerk H. P. The commercialization of high pressure synthesized diamond // High-pressure science and technology–1993, Colorado Springs, Colorado, USA, 28 Jun.–2 Jul., 1993: AIP Conf. Proc. – New York, USA: AIP Press. – N 309. – P. 499–503.
11. Пальянов Ю. Н., Малиновский И. Ю., Бордзов Ю. М. и др. Выращивание крупных кристаллов алмаза на беспрецизионных аппаратах типа “разрезная сфера” // ДАН СССР. – 1990. – 315, № 5. – С. 1221–1224.
12. Pat. 2941248 USA, C 01 B 31/06. High pressure apparatus / H. T. Hall. – Publ. 02.07.60.
13. Khvostantsev L. G., Vereshchagin L. F., Novikov A. P. Device of toroid type for high pressure generation // High Temp.-High Pressures. – 1977. – 9, N 6. – С. 637–639.
14. Liu X. B., Ma H. A., Zhang Z. F. et al. Effects of zinc additive on the HPHT synthesis of diamond in Fe–Ni–C and Fe–C systems // Diamond Relat. Mater. – 2011. – 20. – P. 468–474.
15. Pat. 3732043 USA, B30 B 11/32. High pressure and high temperature device / V. N. Bakul, A. I. Prikhna, A. A. Shulzhenko. – Publ. 08.05.73.
16. Ивахненко С. А. Закономерности направленного роста монокристаллов алмаза в области термодинамической стабильности: Дис. ... д-ра техн. наук. – К., 1998. – 299 с.
17. Физические свойства алмаза: Справ. / Под ред. Н. В. Новикова. – К.: Наук. думка, 1987. – 191 с.
18. Kovalenko T., Ivakhnenko S., Gontar O. et al. Diamond single crystals with semiconducting properties grown in Mg–C system // EMRS 2016 Fall Meeting, Poland, Warsaw, 19–22 Sept., 2016. – P. 121.
19. Strong H. M., Wentorf R. H. The growth of large diamond crystals // J. Naturwissenschaften. – 1972. – 59, N 1. – S. 1–7.
20. Wentorf R. H. Some studies of diamond growth rates // J. Phys. Chem. – 1971. – 75, N 12. – P. 1833–1837.
21. Новиков Н. В. Синтез сверхтвердых материалов: В 3 т. – К.: Наук. думка, 1986. – Т. 1. – 280 с.
22. Palyanov Y. N., Kupriyanov I. N., Khokhryakov A. F. et al. Crystal growth of diamond // Handbook of Crystal Growth / Ed. by P. Rudolph. – Elsevier, 2015. – Ch. 17. – P. 671–713.
23. Spivak A. V., Litvin Yu. A. Diamond syntheses in multicomponent carbonate-carbon melts of natural chemistry: elementary processes and properties // Diamond Relat. Mater. – 2004. – 13. – P. 482–487.
24. Giardini A. A., Tydings J. E. Diamond synthesis: observation on the mechanism of formation // Am. Mineralogy. – 1962. – 47, N 11/12. – P. 1393–1421.
25. Новиков Н. В., Федосеев Д. В., Шульженко А. А. и др. Синтез алмазов. – К.: Наук. думка, 1987. – 160 с.
26. Бокий Г. Б., Безруков Г. Н., Ключев Ю. А. и др. Природные и синтетические алмазы. – М.: Наука, 1986. – 221 с.
27. Kaizer W., Bond W. L. Nitrogen, a major impurity in common type I diamond // Phys. Rev. – 1959. – 115, № 4. – P. 857–863.
28. Guo-Feng Huang, You-Jin Zheng, Zhan-Chang Li et al. Effects of Mg on diamond growth and properties in Fe–C system under high pressure and high temperature condition // Chin. Phys. B. – 2016. – 25, N 8, art. 088104.

29. Kanda H., Akaishi M., Yamaoka S. Synthesis of diamond with the highest nitrogen concentration // *Diamond Relat. Mater.* – 1999. – 8, N 8–9. – P. 1441–1443.
30. Коваленко Т. В., Ивахненко С. А., Куцай А. М. Борсодержащие примесные центры в алмазах, выращенных в системе магний–углерод // *Породоразрушающий и металлообработывающий инструмент–техника и технология изготовления и применения: Сб. науч. тр.* – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2015. – Вып. 18. – С. 220–224.
31. Коваленко Т. В., Ивахненко С. А., Лысаковский В. В. и др. Дефектно-примесный состав монокристаллов алмаза, выращенных в системе Fe–Mg–Al–C // *Сверхтв. материалы.* – 2017. – № 2. – С. 14–19.
32. Коваленко Т. В., Ивахненко С. А. Свойства алмазов, выращенных на затравке в системе магний–углерод // *Там же.* – 2013. – № 3. – С. 3–10.
33. Лысаковский В. В. Особенности выращивания монокристаллов алмаза в системе Fe–Co–Zr–C // *Там же.* – 2014. – № 5. – С. 11–16.
34. Лысаковский В. В., Ивахненко С. А. Кинетика роста монокристаллов алмаза в растворителях Fe–Co, легированных титаном и цирконием // *Там же.* – 2009. – № 1. – С. 11–17.
35. Чернов А. А., Геваргизов Е. И., Багдасаров Х. С. и др. Современная кристаллография: В 4 т. – М.: Наука, 1980. – Т. 3 – 408 с.
36. Коваленко Т. В. Закономірності кристалізації напівпровідникових монокристалів алмазу в ростових системах з магнієм: Авторефер. дис. ... канд. техн. наук. – К., 2017. – 20 с.

Поступила 31.07.18