

Національна академія наук України
Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ЛЮДВІЧЕНКО ОЛЕКСІЙ ПЕТРОВИЧ

УДК 661.868.1:004.94:62-987

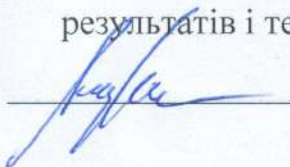
ДИСЕРТАЦІЯ

**«Вплив умов резистивного нагрівання комірки високого тиску на
кристалізацію GaN із розчин-розплавної системи Fe–Ga–N»**

Спеціальність 132 – «Матеріалознавство»

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 Людвіченко О.П.

Науковий керівник: **Лещук Олександр Олександрович**, доктор технічних наук,
старший науковий співробітник

Київ – 2023

АНОТАЦІЯ

Людвіченко О.П. «Вплив умов резистивного нагрівання комірки високого тиску на кристалізацію GaN із розчин-розплавної системи Fe–Ga–N». – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 – «Матеріалознавство».

Дослідження виконано в Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля Національної академії наук України, м. Київ. Подається на захист в Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля Національної академії наук України, м. Київ, 2023.

Дисертацію присвячено встановленню умов резистивного нагрівання комірок високого тиску апаратів типів «тороїд-30» і «тороїд-40» для дослідження розчинності нітриду галію у армко-залізі і кристалізації GaN із розчин-розплавної системи Fe–Ga–N.

Нітрид галію – прямозонний напівпровідниковий матеріал з шириною забороненої зони у 3,4 еВ, завдяки високій концентрації і рухливості носіїв здатен забезпечити електронні і оптоелектронні прилади унікальними властивостями. На основі GaN створюють екстремальну електроніку, здатну працювати за високих рівнів іонізуючого опромінювання і температури. Недоліки існуючих технологій актуалізують пошукові роботи зі створення нових методів вирощування монокристалів GaN. В роботі запропоновано отримувати кристали GaN в умовах високих тиску і температури (НРНТ). Передбачалось, що з використанням розчинників і під впливом НРНТ-дії будуть створені сприятливі для перекристалізації GaN умови через зростання розчинності азоту в матеріалі розчинника.

НРНТ-кристалізація GaN потребує розробки комірки, в кристалізаційному об'ємі якої реалізуються умови вирощування кристалів методом температурного градієнта (по аналогії з отриманням крупних монокристалів алмазу). Проектування комірки передбачає попереднє моделювання теплового стану в

залежності від конфігурації та складу її елементів, умов теплообміну апарата високого тиску (АВТ), термобаричних залежностей провідних властивостей матеріалів. Оскільки кристалізація GaN в апаратах високого тиску до цього часу не вивчалась, актуальним є розроблення і адаптація чисельної методики комп'ютерного аналізу процесу електрорезистивного нагрівання комірок для вивчення розчинності GaN у розплаві заліза і HPHT-кристалізації GaN.

Задачі, що вирішували при виконанні дисертаційної роботи

1. Розробити методику комп'ютерного моделювання (з використанням методу скінченних елементів) процесу резистивного нагрівання комірок високого тиску для дослідження розчинності GaN у Fe та кристалізації GaN із розчин-розплавної системи Fe–Ga–N.

2. Провести комп'ютерний аналіз і встановити конфігурації, склади резистивних елементів комірки, що забезпечують необхідні розподіли температури для дослідження розчинності GaN у Fe та HPHT-кристалізації GaN.

3. Встановити закономірні залежності між геометричними параметрами, складом композиційних елементів АВТ і розподілом температури в реакційному і кристалізаційному об'ємах комірок.

4. Змоделювати закономірності зміни теплового стану комірки високого тиску в процесі зростання зони кристалізації GaN.

5. Провести експериментальну перевірку розробленої на основі проведених розрахунків комірки високого тиску щодо можливості кристалізації GaN.

В роботі характеризувано нітрид галію, проаналізовано сучасні науково-технічні досягнення в отриманні полі-, монокристалів GaN і GaN-структур, їх переваги і недоліки. Зроблено огляд основних типів АВТ, призначених для створення і утримання необхідних HPHT-параметрів, наведені їх загальні характеристики. Вивчено сучасний стан комп'ютерного моделювання теплового стану різних типів АВТ із застосуванням чисельних методів. Проаналізовано і узагальнено літературні дані з електро- і теплофізичних властивостей матеріалів, які використані в АВТ. Для розрахунку ефективних значень коефіцієнтів електроопору і теплопровідності композиційних матеріалів елементів комірки

високого тиску використали модель узагальненого сингулярного наближення теорії випадкових функцій.

Для дослідження розчинності GaN і кристалізації GaN із розчин-розплаву Fe–Ga–N в температурному градієнті були сконструйовані відповідні комірки. При визначенні параметрів електричного ланцюга, що забезпечує бажаний тепловий стан комірок, скористались комп'ютерною симуляцією.

Зв'язану задачу електро- і теплопровідності вирішували за допомогою пакету програм ANSYS, який базується на методі скінченних елементів. Програмне забезпечення дозволяє проводити сумісний розрахунок полів електропотенціалу, густини джерел Джоулевого тепла і температури для геометрично складної конструкції АВТ, враховувати граничні умови, залежність коефіцієнтів електро- і теплопровідності елементів АВТ від температури. З огляду на осьову симетрію АВТ типу «тороїд» розрахунки проведено для половини осьового перерізу апарата. Розміри комірки визначали після її стиснення.

Область АВТ було дискретизовано на скінченні елементи, після чого було досліджено вплив характеру розбиття на збіжність чисельного рішення. Знайдено оптимальне згущення скінченноелементної сітки та вибрано форми елементів при дискретизації розрахункової схеми АВТ. Комбінована дискретизація з використанням трикутних і чотирикутних елементів дозволила зменшити час розв'язання зв'язаної задачі електро- і теплопровідності у порівнянні із дискретизацією на трикутні елементи.

Для апарата типу «тороїд-30» проаналізовано вплив концентрації діоксиду цирконію в осьових нагрівачах комірки на розподіл температури в зразку армко-заліза. Отримано, що оптимальним для проведення експериментів з вивчення розчинності нітриду галію в залізі є варіант нагрівання комірки (за інших рівних умов), що відповідає 60 %-вій концентрації ZrO_2 в осьових нагрівачах, за якого температура в зразку змінюється в інтервалі 1805–1842 °С. Разом з тим, збільшення товщини стінки трубчастого нагрівача веде до незначного (~ 2 °С) збільшення максимального перепаду температури в зразку GaN+Fe за одночасної лінійної зміни температури в центрі зразка від 1580 до 2059 °С, що забезпечує

можливість його дослідження в широкому температурному інтервалі без зміни ступеня однорідності його теплового стану.

Для апарата типу «тороїд-40» досліджено вплив концентрації графіту у нижньому і верхньому торцевих нагрівачах (графіт ГСМ + ZrO_2) на тепловий стан досліджуваного зразка $\text{GaN}+\text{Fe}$. Знайдено, що за умови, коли нижній і верхній нагрівачі мають однакову концентрацію компонентів, температурний перепад у зразку $\text{GaN}+\text{Fe}$ – мінімальний, осьовий градієнт температури становить $2\text{--}3\text{ }^\circ\text{C}/\text{мм}$ і ізолінії температури не мають необхідної горизонтальної орієнтації. За умови, коли концентрація графіту у нижньому нагрівачі становить 13, у верхньому 9 % за масою, осьовий і радіальний градієнти температури становлять відповідно 13,4 і $1,97\text{ }^\circ\text{C}/\text{мм}$, а коли відповідні концентрації графіту становлять 11 і 8 %, осьовий і радіальний градієнти температури становлять відповідно 8,19 і $0,78\text{ }^\circ\text{C}/\text{мм}$.

Досліджено вплив зростаючої зони кристалізації GaN на розподіл температури у ростовому об'ємі. Отримано зменшення температури в характеристичних точках ростового об'єму (максимально до $5\text{ }^\circ\text{C}$).

Визначено розміри комбінованих торцевих нагрівачів для модернізованої комірки АВТ типу «тороїд-40», при використанні яких максимум температури знаходиться у верхній частині ростового об'єму і градієнти температури є мінімальними. Таким умовам відповідають значення діаметра графітових дисків торцевих нагрівачів у 10 мм.

Проведені експериментальні дослідження розчинності GaN у Fe , а також процесів кристалізації GaN з використанням АВТ тороїдального типу підтвердили результативність застосування комп'ютерної симуляції при проєктуванні і модифікації відповідних комірок.

Встановлені схеми резистивного нагрівання комірки АВТ типу «тороїд-40», що забезпечують наступні умови кристалізації GaN : при значеннях градієнта температури $\sim 13\text{ }^\circ\text{C}/\text{мм}$ має місце агрегатний хаотичний ріст кристалів GaN ; при зменшенні градієнта температури до значень $\sim 8\text{ }^\circ\text{C}/\text{мм}$ утворюється текстурований квазімонокристал GaN ; при подальшому зменшенні градієнта температури до $1,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мм}$ спостерігається нестиснений ріст монокристалів GaN .

пелюсткової форми розміром до 3 мм, які об'єднуються в кущоподібні друзи. Таким чином, зпроектовані комірки забезпечують в кристалізаційному об'ємі зменшення величини градієнта температури і, як наслідок, зменшення розчинності GaN у залізі і швидкості росту кристалів GaN, що приводить до покращення їх структурної досконалості.

Наукова новизна результатів дисертаційної роботи

1. Встановлено, що при значеннях градієнта температури ~ 13 °C/мм має місце агрегатний хаотичний ріст кристалів GaN; при зменшенні градієнта температури до значень ~ 8 °C/мм утворюється текстурований квазімонокристал GaN; при подальшому зменшенні градієнта температури до 1,5 °C/мм спостерігається нестиснений ріст монокристалів GaN пелюсткової форми розміром до 3 мм, які об'єднуються в кущоподібні друзи. Оптимізовано схеми резистивного нагрівання комірки АВТ типу «тороїд-40», які забезпечують зменшення величини градієнта температури і приводять до покращення структурної досконалості кристалів GaN.

2. Показано, що для забезпечення росту монокристалів GaN пелюсткової форми із системи Fe–Ga–N у температурному градієнті оптимальною є схема нагрівання комірки АВТ типу «тороїд-40» з використанням комбінованих торцевих нагрівачів з діаметром графітового диска у 10 мм. Усереднене значення осьового градієнта температури при цьому становить 1,5 °C/мм, ізолінії температури мають горизонтальну орієнтацію.

3. Показано, що в процесі зростання зони кристалізації GaN температура в кристалізаційному об'ємі зменшується незначно (максимально до 5 °C), що не потребує додаткового коригування теплового стану комірки при довготривалих режимах кристалізації GaN у температурному градієнті.

4. Встановлено, що для проведення експериментів з вивчення розчинності нітриду галію у залізі в АВТ типу «тороїд-30» оптимальною є схема нагрівання комірки, що відповідає 60 %-вій концентрації ZrO_2 в осьових нагрівачах, товщині стінки трубчастого нагрівача у 1,5 мм, за яких температура у зразку змінюється в інтервалі 1805–1842 °C. Разом з тим, варіювання товщини стінки трубчастого

нагрівача від 1,0 до 2,1 мм веде до незначного (~ 2 °C) збільшення максимального перепаду температури у зразку GaN+Fe за одночасної лінійної зміни температури в центрі зразка від 1580 до 2059 °C, що забезпечує можливість його дослідження в широкому температурному інтервалі без зміни ступеня однорідності його теплового стану.

Практична цінність. Використання розрахованих даних з теплового стану АВТ дозволило на етапі конструювання і модернізації резистивних ланцюгів нагрівання комірок високого тиску отримати в них бажані розподіли температури. Зпроектовані з допомогою комп'ютерного моделювання комірки засвідчили свою ефективність при дослідженнях процесів розчинення і кристалізації GaN.

Ключові слова: нітрид галію, комп'ютерне моделювання, апарат високого тиску, кристалізація, розчинність, комірка високого тиску, метод температурного градієнта, тепловий стан.

ABSTRACT

Liudvichenko O.P. "Influence of resistive heating conditions of a high-pressure cell on the crystallization of GaN from the Fe–Ga–N melt-solution system". – The Manuscript.

The thesis for the PhD degree, speciality 132 – Material Science, V.M. Bakul Institute for Superhard Materials NAS of Ukraine, Kyiv, 2023.

The dissertation is devoted to establishing the conditions of resistive heating of high-pressure cells of "toroid-30" and "toroid-40" types of apparatuses for researching the solubility of gallium nitride in Armco-iron and the crystallization of GaN from the Fe–Ga–N melt-solution system.

Gallium nitride is a direct-band semiconductor material with a band gap of 3.4 eV, due to the high concentration and mobility of carriers make able to provide electronic and optoelectronic devices with unique properties. On the basis of GaN, they create extreme electronics capable of working at high levels of ionizing radiation and temperature. Disadvantages of existing technologies actualize research work on the creation of new methods of growing GaN single crystals. In the work proposed to obtain GaN crystals under conditions of high pressure and temperature (HPHT). It was assumed that with the use of solvents and under the influence of HPHT action, favorable conditions for the recrystallization of GaN will be created due to the increase in the solubility of nitrogen in the solvent material.

HPHT crystallization of GaN requires the development of a cell, in the crystallization volume of which the conditions for growing crystals using the temperature gradient method are implemented (by analogy with the production of large diamond single crystals). The design of the cell involves preliminary modeling of the thermal state depending on the configuration and composition of its elements, the heat exchange conditions of the high-pressure apparatus (HPA), thermobaric dependences of the conductive properties of materials. Since a crystallization of GaN in high-pressure devices has not been studied until now, it is urgent to develop and adapt a numerical

method of computer analysis of the process of electroresistive heating of cells to study the solubility of GaN in iron melt and HPHT crystallization of GaN.

Problems that were solved in dissertation

1. To develop a method of computer modeling (using the finite element method) of the process of resistive heating of high-pressure cells to study the solubility of GaN in Fe and the crystallization of GaN from the Fe–Ga–N melt-solution system.

2. To make a computer analysis and establish the configurations and compositions of the resistive elements of the cell, which provide the necessary temperature distributions for the study of the solubility of GaN in Fe and the HPHT crystallization of GaN.

3. Establish regular relationships between geometric parameters, the composition of the compositional elements of HPA and the temperature distribution in the reaction and crystallization volumes of the cells.

4. To simulate the patterns of changes in the thermal state of the high-pressure cell during the growth of the GaN crystallization zone.

5. To make an experimental check of the high-pressure cell constructed on the basis of the calculations regarding the possibility of GaN crystallization.

Gallium nitride is described in the dissertation, modern scientific and technical achievements in the production of poly- and monocrystalline GaN and GaN-structures, their advantages and disadvantages are analyzed. An overview of the main types of HPA designed to create and maintain the necessary HPHT parameters is made, their general characteristics are given. The current state of computer modeling of the thermal state of various types of HPA using numerical methods is studied. Literary data on the electrical and thermophysical properties of materials used in HPA were analyzed and summarized. The model of the generalized singular approximation of the theory of random functions was used to calculate the effective values of the coefficients of electrical resistance and thermal conductivity of the composite materials of the elements of the high-pressure cell.

To study the solubility of GaN and the crystallization of GaN from the Fe–Ga–N melt-solution in a temperature gradient, appropriate cells were constructed. Computer

simulation was used to determine the parameters of the electrical circuit that ensures the desired thermal state of the cells.

The coupled problem of electrical and thermal conductivity was solved using the ANSYS software package, which is based on the finite element method. The software allows for coupled calculation of electric potential fields, density of Joule heat sources and temperature for a geometrically complex design of HPA, to take into account boundary conditions, dependence of coefficients of electrical and thermal conductivity of HPA elements from temperature. Taking into account the axial symmetry of the HPA "toroid" type, calculations were made for half of the apparatus axial section. The dimensions of the cell were determined after its compression.

The studied domain was discretized into finite elements and investigated influence of the nature of the partitioning on the convergence of the numerical solution was investigated. When discretizing the HPA calculation scheme, the optimal densification of the finite element mesh was determined and the shapes of the finite elements were selected. The combined discretization using triangular and quadrilateral elements made it possible to reduce the time of solving the coupled problem of electrical and thermal conduction in comparison with the discretization into triangular elements.

The influence of the concentration of zirconium dioxide in the axial heaters of the cell on the temperature distribution in the Armco-iron sample was analyzed in the "toroid-30" type apparatus. It was found that the optimal option for carrying out experiments on the solubility of gallium nitride in iron is the option of heating the cell (other things being equal), which corresponds to a 60% concentration of ZrO_2 in axial heaters. During this process the temperature in the sample varies in the range of 1805–1842 °C. At the same time, an increase in the wall thickness of the tubular heater leads to a slight (~ 2 °C) increase in the maximum temperature difference in the GaN+Fe sample with a simultaneous linear temperature change in the center of the sample from 1580 to 2059 °C, which makes it possible to study it in a wide temperature range interval without changing the degree of homogeneity of its thermal state.

For the HPA "toroid-40" type, the effect of graphite concentration in the lower and upper end heaters (graphite + ZrO_2) on the thermal state of the studied GaN+Fe sample was investigated. When the lower and upper heaters have the same concentration of components, the difference of temperature in the GaN+Fe sample is minimal, the axial temperature gradient is 2–3 °C/mm and the temperature isolines do not horizontal orientated. When the graphite concentration in the lower heater is 13, in the upper 9 % by mass, the axial and radial temperature gradients are 13.4 and 1.97 °C/mm, respectively, and when the corresponding graphite concentrations are 11 and 8 %, axial and radial temperature gradients are 8.19 and 0.78 °C/mm, respectively.

The influence of the GaN crystallization growing zone on the temperature distribution in the growth volume was investigated. A decrease in temperature at the characteristic points of the growth volume was obtained (up to 5 °C).

The dimensions of the combined end heaters for the modernized HPA cell "toroid-40" were determined, when using which the maximum temperature is in the upper part of the growth volume and the temperature gradients are minimal. These conditions correspond to the values of the diameter of the graphite discs of the end heaters of 10 mm.

Experimental studies of the solubility of GaN in Fe, as well as the processes of crystallization of GaN using HPA "toroid"-type, confirmed the effectiveness of computer simulation in the design and modification of the corresponding cells.

The schemes of resistive heating of the cell HPA "toroid-40" type are established, provide the following conditions for GaN crystallization: at values of the temperature gradient ~ 13 °C/mm, aggregate chaotic growth of GaN crystals takes place; when the temperature gradient is reduced to values of ~ 8 °C/mm, a textured GaN quasi-single crystal is formed; with a further decrease in the temperature gradient to 1.5 °C/mm, incompressible growth of petal-shaped GaN single crystals up to 3 mm in size is observed, which combine into bush-like druses. Thus, the designed cells ensure a decrease in the temperature gradient in the crystallization volume and, as a result, a decrease in the solubility of GaN in iron and the growth rate of GaN crystals, which leads to an improvement in their structural perfection.

Scientific novelty of the results of the dissertation work

1. Established that values of the temperature gradient ~ 13 °C/mm, aggregate chaotic growth of GaN crystals takes place; when the temperature gradient is reduced to values of ~ 8 °C/mm, a textured GaN quasi-single crystal is formed; with a further decrease in the temperature gradient to 1.5 °C/mm, incompressible growth of petal-shaped GaN single crystals up to 3 mm in size is observed, which combine into bush-like druses. The resistive heating schemes of the cell HPA "toroid-40" have been optimized, which ensure a decrease in the temperature gradient and lead to an improvement in the structural perfection of GaN crystals.

2. To ensure the growth of petal-shaped GaN single crystals from the Fe–Ga–N system in a temperature gradient, the heating scheme of the cell of the HPA "toroid-40" type using combined end heaters with a graphite disk diameter of 10 mm is optimal. The average value of the axial temperature gradient in this case is 1.5 °C/mm, the temperature isolines have a horizontal orientation.

3. It is shown that with the growth of the GaN crystallization zone, the temperature in the crystallization volume decreases slightly (up to 5 °C), which does not require additional adjustment of the thermal state of the cell during long-term modes of GaN crystallization in a temperature gradient.

4. Established that for conducting experiments on the solubility of gallium nitride in iron in the HPA "toroid-30" type, the optimal cell heating scheme is 60% concentration of ZrO_2 in axial heaters and wall thickness of the tubular heater of 1.5 mm, which provides the temperature in the sample varies in the interval 1805–1842 °C. At the same time, varying the wall thickness of the tubular heater from 1.0 to 2.1 mm leads to a slight (~ 2 °C) increase in the maximum temperature difference in the GaN+Fe sample with a simultaneous linear temperature change in the centre of the sample from 1580 to 2059 °C, which makes it possible to study it in a wide temperature range without changing the degree of homogeneity of its thermal state.

Practical value. The using of calculated data from the thermal state of the HPA made it possible to obtain the desired temperature distributions in them at the stage of design and modernization of resistive heating circuits of high-pressure cells. Cells

designed with the help of computer modeling proved their effectiveness in studies of GaN dissolution and crystallization processes.

Key words: gallium nitride, computer simulation, high-pressure apparatus, crystallization, solubility, high-pressure cell, temperature gradient method, thermal state.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації у виданнях, що входять до міжнародних науково-метричних баз

1. Liudvichenko O.P., Lyeshchuk O.O., Petrusha I.A. Effect of the concentration of components and the size of heaters on the thermal state of a high-pressure cell to study the solubility of gallium nitride in iron. *J. Superhard Mater.* 2023. Vol. 45, no. 2. P. 83–92. DOI: 10.3103/S1063457623020077, Q3

Автором розраховано температурне поле в комірці АВТ типу «тороїд-30», досліджено вплив зміни концентрації діоксиду цирконію в осьових нагрівачах і товщини стінки трубчастого нагрівача на тепловий стан комірки при дослідженні розчинності нітриду галію в залізі.

Публікації у фахових виданнях України

2. Людвіченко О.П., Анісін О.М., Лещук О.О., Щидловський В.І. Скінченноеlementний аналіз електрорезистивного нагрівання апарата високого тиску для дослідження розчинності GaN у Fe. *Mech. Adv. Technol.* 2021. Vol. 5, no. 3. С. 302–306. DOI: <https://doi.org/10.20535/2521-1943.2021.5.3.240310>

Автором досліджено тепловий стан комірки АВТ типу «тороїд-30», що використовують для визначення розчинності нітриду галію у залізі, знайдено згущення скінченноеlementної сітки, що забезпечує задовільну точність рішення.

3. Людвіченко О.П., Анісін О.М., Лещук О.О., Петруша І.А. Моделювання теплового стану апарата високого тиску при дослідженні розчинності нітриду галію в залізі. *Інструментальне матеріалознавство: Зб. наук. праць*. Київ: ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, 2021. Вип. 24. С. 325–334. DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-325-334

Автором розраховано температурне поле в комірці АВТ типу «тороїд-30» при дослідженні розчинності нітриду галію в залізі.

4. Людвіченко О.П., Лещук О.О., Гордєєв С.О. Моделювання теплового стану комірки апарата високого тиску при вирощуванні кристалів нітриду галію. *Технічна інженерія*. 2023. № 1. С. 57–66. DOI: [https://doi.org/10.26642/ten-2023-1\(91\)-57-66](https://doi.org/10.26642/ten-2023-1(91)-57-66)

Автором розраховано температурне поле в комірці АВТ типу «тороїд-40» при кристалізації нітриду галію із розчин-розплавної системи Fe–Ga–N, досліджено вплив зміни концентрації складу торцевих нагрівачів на тепловий стан комірки високого тиску і вплив кристалізованої фази GaN на розподіл температури в реакційному об'ємі.

5. Людвіченко О.П., Лещук О.О., Гордєєв С.О., Петруша І.А. Дослідження теплового стану комірки апарата високого тиску з використанням комбінованих нагрівачів при вирощуванні кристалів нітриду галію. *Інструментальне матеріалознавство: Зб. наук. праць*. Київ: ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, 2023. Вип. 26. С. 245–252. DOI: 10.33839/2708-731X-25-1-245-252

Автором розраховані поля: температури, градієнта температури (скалярне і векторне) і густини джерел джоулевого тепла для модернізованої комірки АВТ типу «тороїд-40», що забезпечує мінімальний температурний градієнт в ростовому об'ємі при кристалізації нітриду галію із розчин-розплавної системи Fe–Ga–N.

Публікації апробаційного характеру

6. Людвіченко О.П., Гордєєв С.О., Лещук О.О., Петруша І.А. Тепловий стан комірки високого тиску при кристалізації GaN. *Матеріали Шк.-конф. молодих вчен. «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології (СМФХТ – 2021)»*. Ужгород: ФОП Сабов А. М., 2021. С. 151–152.

Автором визначено концентраційний склад композитних резистивних елементів, що забезпечують бажаний тепловий стан комірки АВТ типу «тороїд-30» при дослідженнях розчинності нітриду галію у залізі.

7. Людвіченко О.П., Лещук О.О., Петруша І.А. Дослідження теплового стану комірки апарата високого тиску типу «тороїд» для вивчення розчинності нітриду галію у залізі. *Якість, стандартизація, контроль: теорія та практика: Матеріали 22-ї Міжнар. наук.-практ. конф.* 04–05 жовт. 2022 р. Київ: АТМ України, 2022. С. 30–32.

Автором досліджено тепловий стан комірки АВТ типу «тороїд-30», що використовують для визначення розчинності нітриду галію у залізі і

проаналізовано вплив концентрації діоксиду цирконію в осьових композитних нагрівачах на розподіл температури в досліджуваному зразку армко-заліза.

8. Людвіченко О.П., Гордєєв С.О., Лещук О.О. Тепловий стан комірки АВТ типу «тороїд» при вирощуванні кристалів нітриду галію. *Сучасні питання виробництва та ремонту в промисловості і на транспорті: Матеріали 23-го Міжнар. наук.-техн. семінару, 15–16 берез. 2023 р. Київ: АТМ України, 2023. С.68–71.*

Автором розраховано температурне поле в комірці АВТ типу «тороїд-40» при кристалізації нітриду галію із розчин- розплавної системи Fe–Ga–N і визначена концентрація графіту у верхньому і нижньому торцевих нагрівачах, які забезпечують необхідний температурний градієнт і топологію температурного поля.

9 Людвіченко О.П., Гордєєв С.О., Лещук О.О. Дослідження впливу нової фази на розподіл температури в комірці апарата високого тиску при кристалізації нітриду галію. *Scientific Research and Innovation: Proc. 2nd Int. Sci. and Pract. Internet Conf., Apr. 3–4, 2023. Dnipro: FOP Marenichenko V. V., 2023. P. 238–240.*

Автором розраховано температурне поле в комірці АВТ типу «тороїд-40» за умови зростання нової фази в ростовому об'ємі.

10. Людвіченко О.П., Гордєєв С.О., Лещук О.О. Вплив концентрації графіту в нагрівачах на тепловий стан апарата високого тиску типу "тороїд" при вирощуванні кристалів нітриду галію. *Modern problems of science, education and society. Proceedings of the 2nd International scientific and practical conference. SPC "Sci-conf.com.ua". Kyiv, Ukraine. 2023. P. 21-27.*

Автором розраховано температурне поле в комірці АВТ типу «тороїд-40» при кристалізації нітриду галію із розчин-розплавної системи Fe–Ga–N і визначено можливий діапазон зміни температури в ростовому об'ємі за рахунок зміни концентрації графіту в торцевих композитних нагрівачах.

11. Людвіченко О.П., Гордєєв С.О., Лещук О.О. Вплив синтезованої фази нітриду галію на перепад температури в ростовому об'ємі апарата високого тиску. *IX Міжнар. наук.-практ. конф. «Теоретичні і експериментальні дослідження в*

сучасних технологіях матеріалознавства та машинобудування»: Матеріали конф. (тези), 30 трав. – 1 черв. 2023 р., м. Луцьк. Луцьк: Вежа-Друк, 2023. С. 117–119.

Автором розраховано температурне поле в ростовому об'ємі комірки «тороїд-40» при кристалізації нітриду галію із розчин-розплавної системи Fe–Ga–N і досліджено вплив зростання зони кристалізації GaN на максимальний перепад температури.

12. Людвіченко О.П., Лещук О.О., Гордєєв С.О., Петруша І.А. Моделювання теплового стану модернізованої комірки апарата високого тиску при вирощуванні кристалів нітриду галію. *Якість, стандартизація, контроль: теорія та практика: Матеріали 23-ї Міжнар. наук.-практ. конф., 27–28 верес. 2023 р. Київ: АТМ України, 2023. С. 51–53.*

Автором розраховані поля температури і градієнта температури модернізованої комірки АВТ типу «тороїд-40», що забезпечує мінімальний температурний градієнт при кристалізації нітриду галію із розчин-розплавної системи Fe–Ga–N.

13. Людвіченко О.П., Лещук О.О. Визначення умов резистивного нагрівання комірки високого тиску для кристалізації GaN із розчин-розплавної системи Fe–Ga–N. *Надтверді, композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування: Тез. доп. Дванадцятій конф. молодих вчених та спеціалістів, 19–20 жовт. 2023р., м. Київ. Київ: ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, 2023. С. 6–9.*

Автором узагальнено проведену роботу по моделюванню теплового стану комірки АВТ типу «тороїд-30» і «тороїд-40» призначених для дослідження розчинності Fe у GaN і кристалізації нітриду галію із розчин-розплаву Fe–Ga–N, відповідно.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	21
ВСТУП	22
РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ ДОСЛІДЖЕННЯ	28
1.1. Характеризація нітриду галію	28
1.2. Методи отримання нітриду галію	31
1.3. Фізичні методи характеризації кристалів GaN	36
1.4. Апаратура високого тиску для отримання надтвердих матеріалів	38
1.5. Методи чисельного моделювання теплового стану апаратів високого тиску	47
1.6. Висновки і задачі дослідження	51
РОЗДІЛ 2. ПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ СКЛАДОВИХ ЕЛЕМЕНТІВ АПАРАТА ВИСОКОГО ТИСКУ	53
2.1. Коефіцієнти теплопровідності	53
2.2. Коефіцієнти електроопору	55
2.3. Ефективні значення електроопору і теплопровідності композиційних матеріалів	58
2.4. Висновки	61
РОЗДІЛ 3. МЕТОДИКА ЧИСЕЛЬНОГО МОДЕЛЮВАННЯ ЕЛЕКТРОРЕЗИСТИВНОГО НАГРІВАННЯ АВТ ТИПУ «ТОРОЇД»	62
3.1. Математична модель процесу електрорезистивного нагрівання	62
3.2. Програмне забезпечення для моделювання процесу електрорезистивного нагрівання апарата високого тиску	68
3.3. Постановка задачі електрорезистивного нагрівання апаратів високого тиску типу «тороїд»	70
3.4. Дослідження впливу ступеня скінченноелементної дискретизації на точність рішення зв'язаної задачі електро- і теплопровідності	76
3.5. Висновки	81

РОЗДІЛ 4. МОДЕЛЮВАННЯ УМОВ НАГРІВАННЯ КОМІРКИ ВИСОКОГО ТИСКУ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗЧИННОСТІ GaN У Fe І КРИСТАЛІЗАЦІЇ GaN В СИСТЕМІ Fe–Ga–N	82
4.1. Тепловий стан комірки АВТ типу «тороїд-30» для дослідження розчинності GaN у Fe	83
4.1.1. Електричні і теплові поля	83
4.1.2. Вплив товщини стінки трубчастого нагрівача на тепловий стан комірки	85
4.1.3. Вплив концентрації ZrO_2 в осьовому нагрівачі на тепловий стан комірки	85
4.2. Тепловий стан комірки АВТ типу «тороїд-40» для кристалізації GaN в розчин-розплавній системі Fe–Ga–N	92
4.2.1. Вплив концентрації ZrO_2 в торцевих нагрівачах на тепловий стан комірки	93
4.2.2. Дослідження зміни теплового стану ростового об'єму при кристалізації GaN	102
4.2.3. Застосування комбінованих торцевих нагрівачів однакового діаметра для зменшення градієнта температури в кристалізаційному об'ємі	106
4.2.4. Застосування комбінованих торцевих нагрівачів різного діаметра для зменшення градієнта температури в кристалізаційному об'ємі ...	112
4.3. Висновки	115
РОЗДІЛ 5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗЧИННОСТІ ТА КРИСТАЛІЗАЦІЇ GaN У СИСТЕМІ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА ПРИ ВИСОКОМУ ТИСКУ.....	118
5.1 Експерименти з розчинення GaN, реалізовані на базі АВТ типу «тороїд-30»	118
5.2 Результати досліджень з кристалізації GaN в системі на основі заліза, реалізованих в АВТ типу «тороїд-40»	121

5.3. Висновки	128
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	132
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	135
ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ.....	158

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

НРНТ – високий тиск та висока температура;

АВТ – апарат високого тиску;

МСЕ – метод скінченних елементів;

$\text{grad}T$ – градієнт температури;

ΔT – перепад температури;

$\Delta T_{\max}$ – максимальний перепад температури;

ΔT_z – осьовий перепад температури;

ΔT_r – радіальний перепад температури;

$T_{\min}$ – мінімальна температура;

$T_{\max}$ – максимальна температура;

α_t – коефіцієнт розчинення;

P – тиск;

t – час;

V – об'єм;

m – маса;

ρ – коефіцієнт електроопору;

λ – коефіцієнт теплопровідності;

c – концентрація;

ϕ – потенціал електричного поля;

γ – коефіцієнт електропровідності.

ВСТУП

Актуальність досліджень.

В останні роки відбувається пошук напівпровідникових матеріалів, здатних забезпечити стійку роботу за екстремальних умов, а також матеріалів з кращими показниками енергоефективності ніж у традиційних напівпровідників (кремній, германій, арсенід галію). Таким вимогам в повній мірі задовольняє нітрид галію. Електронні і оптоелектронні пристрої, в яких використано GaN-елементну базу, мають істотні переваги перед традиційними напівпровідниковими приладами завдяки характеристикам GaN (прямозонний напівпровідник з шириною забороненої зони у 3,4 еВ). Ширина забороненої зони є визначальним фактором, від якого залежить верхня межа робочих температур напівпровідникових матеріалів.

На теперішній час з використанням GaN-технологій виробляють електроніку (транзистори, діоди) і оптоелектроніку (лазерні діоди, світлодіоди). Найбільшого розповсюдження набули світлодіодні прилади, створені на сапфірових підкладках методом гетероепітаксії. Для отримання приладів з максимальними теоретично можливими характеристиками необхідне використання методу гомоепітаксії на дорогих монокристалічних GaN-підкладках.

Традиційним методом отримання об'ємних кристалів високої якості і великого розміру є методи Чохральського, Бріджмена, Степанова. Зокрема, так отримують об'ємні кристали кремнію, арсеніду галію, германію, сапфіру. Відмінною особливістю застосування цих методів є наявність стехіометричних розплавів. Але отримання стехіометричного розплаву для GaN неможливе. Причиною є присутність азоту в кристалі GaN, який призводить до дисоціації GaN за високих температур (вищих за 1000 °C) з утворенням газоподібного азоту та рідкого галію. Отже, нітрид галію – термодинамічно нестабільний відносно його складових. Існує можливість уповільнити дисоціацію GaN під високим тиском і, як наслідок, отримати вищу температуру, за якої він залишиться

стабільним. Проте плавлення не спостерігається навіть за тиску до 10 ГПа. Таким чином отримання кристалів методами Чохральського, Бріджмена і Степанова неможливе.

Найрозповсюдженим натеper методом отримання кристалів GaN є кристалізація з розчину і з парової фази. При застосуванні синтезу у натрієвому потоці і амонотермічного синтезу кристалізація відбувається з розчину. Недоліками амонотермічного методу є невисока швидкість росту (1–2 мкм/год) та низька чистота вирощених кристалів, а для синтезу у натрієвому потоці необхідна відносно висока температура (~900 °C). Гібридна парофазна епітаксія (HVPE) – високовартісний метод отримання тонких монокристалічних плівок з товщиною до 2 мм і діаметром до 10 см з парової фази.

Таким чином, недоліки існуючих технологій актуалізують пошукові роботи зі створення нових методів вирощування монокристалів GaN.

Розпочаті 2015 року в Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України дослідження стосуються можливості отримання кристалів GaN в умовах високих тиску і температури (НРНТ). Передбачалось, що з використанням розчинників і під впливом НРНТ-дії будуть створені сприятливі для перекристалізації GaN умови через зростання розчинності азоту в матеріалі розчинника. Були проведені попередні експериментальні дослідження розчинності GaN у залізі і залізовмісних розчинниках за тиску до 8,5 ГПа і температури до 2000 °C в АВТ типу «тороїд-30».

НРНТ-кристалізація GaN потребує розробки комірки, в кристалізаційному об'ємі якої реалізуються умови вирощування кристалів методом температурного градієнта (по аналогії з отриманням крупних монокристалів алмазу, в якому інститут має великий досвід [1]). Проектування комірки передбачає попереднє моделювання її теплового стану в залежності від конфігурації та складу електро- і теплорезистивних елементів, умов теплообміну апарата, термобаричних залежностей провідних властивостей матеріалів. Оскільки кристалізація GaN в апаратах високого тиску до цього часу не вивчалась, актуальним є розроблення і адаптація чисельної методики комп'ютерного аналізу процесу

електрорезистивного нагрівання комірок для вивчення розчинності GaN у металічному розплаві заліза і HPHT-кристалізації GaN.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами.

Роботу виконано в ІНМ НАН України в рамках науково-дослідної теми «Побудова діаграми стану системи Fe–Ga–N при тиску 6 ГПа та кристалізація в цій системі нітриду галію», № держреєстрації 0119U100566.

Метою роботи є встановлення оптимальних умов резистивного нагрівання комірок АВТ типу «тороїд», які забезпечують HPHT-кристалізацію монокристалів GaN із розчин-розплавної системи Fe–Ga–N.

Для досягнення мети вирішувались наступні задачі.

1. Розробити методику комп'ютерного моделювання (з використанням методу скінченних елементів) процесу резистивного нагрівання комірок високого тиску для дослідження розчинності GaN у Fe та кристалізації GaN із розчин-розплавної системи Fe–Ga–N.

2. Провести комп'ютерний аналіз і встановити конфігурації, склади резистивних елементів комірки, що забезпечують необхідні розподіли температури для дослідження розчинності GaN у Fe та HPHT-кристалізації GaN.

3. Встановити закономірні залежності між геометричними параметрами, складом композиційних елементів АВТ і розподілом температури в реакційному і кристалізаційному об'ємах комірок.

4. Змоделювати закономірності зміни теплового стану комірки високого тиску в процесі зростання зони кристалізації GaN.

5. Провести експериментальну перевірку комірки високого тиску, розробленої на основі проведених розрахунків, щодо можливості кристалізації GaN.

Об'єкт дослідження – реакційний об'єм АВТ типу «тороїд-30» і кристалізаційний об'єм АВТ типу «тороїд-40».

Предмет дослідження – умови резистивного нагрівання комірок АВТ для дослідження розчинності GaN у Fe і HPHT-кристалізації GaN із розчин-розплавної системи Fe–Ga–N.

Методи дослідження. Розрахунки теплового стану АВТ методом скінченних елементів в програмному комплексі ANSYS (відгалуження для аналізу термоелектричних процесів). Експерименти з кристалізації GaN в АВТ типу «тороїд».

Наукова новизна результатів дисертаційної роботи

1. Встановлено, що при значеннях градієнта температури ~ 13 °C/мм має місце агрегатний хаотичний ріст кристалів GaN; при зменшенні градієнта температури до значень ~ 8 °C/мм утворюється текстурований квазімонокристал GaN; при подальшому зменшенні градієнта температури до $1,5$ °C/мм спостерігається нестиснений ріст монокристалів GaN пелюсткової форми розміром до 3 мм, які об'єднуються в кущоподібні друзи. Оптимізовано схеми резистивного нагрівання комірки АВТ типу «тороїд-40», які забезпечують зменшення величини градієнта температури і приводять до покращення структурної досконалості кристалів GaN.

2. Показано, що для забезпечення росту монокристалів GaN пелюсткової форми із системи Fe–Ga–N у температурному градієнті оптимальною є схема нагрівання комірки АВТ типу «тороїд-40» з використанням комбінованих торцевих нагрівачів з діаметром графітового диска у 10 мм. Усереднене значення осьового градієнта температури при цьому становить $1,5$ °C/мм, ізолінії температури мають горизонтальну орієнтацію.

3. Показано, що в процесі зростання зони кристалізації GaN температура в кристалізаційному об'ємі зменшується незначно (максимально до 5 °C), що не потребує додаткового коригування теплового стану комірки при довготривалих режимах кристалізації GaN у температурному градієнті.

4. Встановлено, що для проведення експериментів з вивчення розчинності нітриду галію у залізі в АВТ типу «тороїд-30» оптимальною є схема нагрівання комірки, що відповідає 60 %-вій концентрації ZrO_2 в осьових нагрівачах, товщині стінки трубчастого нагрівача у $1,5$ мм, за яких температура у зразку змінюється в інтервалі $1805\text{--}1842$ °C. Разом з тим, варіювання товщини стінки трубчастого нагрівача від $1,0$ до $2,1$ мм веде до незначного (~ 2 °C) збільшення максимального

перепаду температури у зразку GaN+Fe за одночасної лінійної зміни температури в центрі зразка від 1580 до 2059 °C, що забезпечує можливість його дослідження в широкому температурному інтервалі без зміни ступеня однорідності його теплового стану.

Практична цінність отриманих результатів.

Використання даних отриманих в результаті моделювання електро-резистивного процесу на етапі конструювання і модернізації резистивних ланцюгів нагрівання комірок високого тиску дозволило спрогнозувати тепловий стан в комірках та отримати в них необхідні розподіли температури. Ефективність сконструйованих з допомогою комп'ютерного моделювання комірок підтверджена при проведенні експериментальних досліджень процесів розчинення і кристалізації GaN.

Особистий внесок здобувача. Розвинено методику чисельного моделювання електрорезистивного нагрівання АВТ типу «тороїд», проведено розрахунки його теплового стану, встановлено параметри резистивного ланцюга, що забезпечує необхідне температурне поле в комірках для дослідження розчинності GaN у залізі («тороїд-30») і кристалізації GaN («тороїд-40»). Встановлено вплив на тепловий стан комірки концентрації елементів в композиційних нагрівачах, розмірів нагрівачів, об'єму зростаючої зони кристалізації GaN. В результаті проведеного дослідження сформульовані практичні рекомендації по конструюванню і модернізації комірок. Постановку задач дисертаційної роботи і аналіз отриманих результатів виконано у відділі «Фізико-механічних досліджень та нанотестування матеріалів» Інституту надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України під керівництвом доктора технічних наук О.О. Лещука. Експериментальні роботи з дослідження розчинності GaN у залізі і кристалізації GaN виконувалися доктором технічних наук І.А. Петрушею та кандидатом технічних наук С.О. Гордєєвим на обладнанні цього ж інституту (АВТ типів «тороїд-30» і «тороїд-40») з використанням отриманих автором результатів проєктування та оптимізації комірок високого тиску.

Апробація результатів роботи.

Результати роботи були представлені на таких всеукраїнських та міжнародних науково-технічних заходах: Школа-конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології (СМФХТ – 2021)» (Ужгород, 2021 р.); 22-а і 23-а Міжнародні науково-практичні конференції «Якість, стандартизація, контроль: теорія та практика» (Київ, 2022, 2023 рр.); 23-й Міжнародний науково-технічний семінар «Сучасні питання виробництва та ремонту в промисловості і на транспорті» (Київ, 2023 р.); 2nd International Scientific and Practical Internet Conference «Scientific Research and Innovation» (Dnipro, 2023); 2nd International scientific and practical conference «Modern problems of science, education and society» (Kyiv, 2023); IX Міжнародна науково-практична конференція «Теоретичні і експериментальні дослідження в сучасних технологіях матеріалознавства та машинобудування» (Луцьк, 2023 р.); Дванадцята конференція молодих вчених та спеціалістів «Надтверді, композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування» (Київ, 2023 р.).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 13 наукових праць, серед яких 1 стаття у виданні, що належить до наукометричних баз, 4 статті у фахових виданнях, 8 публікацій за матеріалами конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, 5 розділів, загальних висновків, 213 літературних посилань. Загальний обсяг роботи складає 161 сторінку, дисертація містить 70 рисунків, 1 таблицю.

РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ ДОСЛІДЖЕННЯ

1.1. Характеризація нітриду галію

Протягом останніх десятиліть у зв'язку з обмеженістю енергетичних ресурсів і необхідністю створення приладів, здатних працювати в екстремальних умовах, зростають вимоги до напівпровідникових матеріалів, що слугують сировиною для виробництва електронних компонентів. Це стимулює пошук нових матеріалів та шляхів їх удосконалення. Традиційні напівпровідникові матеріали – кремній (з шириною забороненої зони $E_g=1,12$ eV, непрямоzonний), германій ($E_g=0,67$ eV, непрямоzonний), арсенід галію ($E_g=1,424$ eV, прямоzonний) [2] – не задовольняють зростаючим запитам електронної промисловості. Прилади, в яких використані напівпровідники з великим значенням E_g , характеризуються зміщенням робочого діапазону частот до короткохвильової області спектра. Від ширини забороненої зони залежить верхня межа робочих температур напівпровідникових матеріалів: чим більше E_g , тим вища допустима робоча температура [3]. До прикладу, для кремнію вона дорівнює 150–170 °C, германію – 50–60 °C, арсеніду галію – 250–300 °C. Наведені і інші поширені напівпровідники мають обмеження робочої температури до значень у 300 °C. Невиконання умови щодо робочої температури призводить до неконтрольованої термічної активації напівпровідників і їх некоректної роботи у відповідних пристроях. Тому ведеться пошук і дослідження матеріалів з шириною забороненої зони $>1,5$ eV (які зберігають робочі характеристики до температури ~ 300 °C і більше) для створення сучасної електронної компонентної бази, здатної перевершити експлуатаційні характеристики широкоживаних напівпровідникових матеріалів. Стійкість до високих температур також означає, що відповідні пристрої можуть працювати за набагато більших рівнів потужності без використання систем охолодження [4]. Висока теплопровідність напівпровідників дозволяє успішно вирішити питання відводу тепла в мікроелектронних пристроях.

На противагу традиційним напівпровідникам напівпровідні нітриди III

групи мають ряд переваг, зокрема, нітрид галію є головним кандидатом, здатним в найближчому майбутньому скласти серйозну конкуренцію кремнію. GaN – прямозонний напівпровідник з шириною забороненої зони у 3,4 еВ при $T=27\text{ }^{\circ}\text{C}$, що є його найважливішою конкурентною перевагою. GaN є найближчим електронним аналогом кремнію і германія. Завдяки своїм властивостям (ширина забороненої зони, високі термічна, хімічна та радіаційна стійкість), він дозволяє створювати надійні і високоефективні пристрої з практично недосяжними для традиційних напівпровідникових матеріалів параметрами. Електроніка і оптоелектроніка на основі GaN-технологій потужніша за своїми характеристиками, здатна працювати за температури до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, зберігає працездатність в умовах іонізуючого опромінення. За умови використання високоякісних монокристалів нітриду галію робоча температура приладів може досягати $350\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ [3]. Переваги GaN дозволяють зменшити вагу та габарити приладів, а також оптимізувати їх вартість.

Для GaN термодинамічно стабільною є кристалічна ґратка типу вюрциту (рис. 1.1) [5], можлива метастабільна кристалічна ґратка типу сфалериту (цинкова обманка) [6]. Тип хімічного зв'язку – ковалентний, що обумовлює високу температуру плавлення і високу твердість. Кристалам GaN притаманна висока теплопровідність – $130\text{ Вт}/(\text{м}\cdot^{\circ}\text{C})$, резистивність до іонізуючого опромінення.

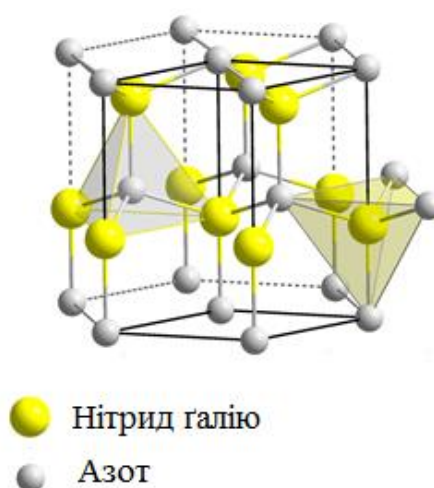


Рис. 1.1. Ґратка GaN.

На основі GaN-технологій виробляють електронні (транзистори, діоди) і

оптоелектронні (лазерні діоди, світлодіоди) пристрої. Нітридгалієві транзистори незамінні при побудові потужних імпульсних джерел живлення з великим вихідним струмом і частотами до сотень мегагерц. Вже створені елементи силової та надвисокочастотної електроніки на основі GaN-технологій, що переважають аналогічні структури на основі кремнію за технічними та експлуатаційними параметрами. В [3] наведено характеристики польового транзистора з високою рухливістю електронів – GaN HEMT (High Electron Mobility Transistor), у якого питома потужність складає 32,2 Вт/мм, ККД – 54,8 %, робоча напруга – 120 В і частота – 4 ГГц.

Оптоелектроніка на основі GaN-технологій успішно конкурує з іншими прямозонними напівпровідниковими пристроями. Нітрид галію є ключовим компонентом, що використовують для виготовлення інжекційних лазерів синього і фіолетового діапазонів хвиль.

Вирішення технологічних проблем отримання і використання світлодіодів на основі GaN дозволяє оптимізувати витрати електроенергії і шкідливі викиди вуглецю. Перспективною є розробка технології очистки води за допомогою світлодіодів, що випромінюють ультрафіолет.

GaN був відомий як електролюмінесцентний матеріал протягом тривалого часу, але була відсутня доступна технологія його використання [7]. На основі GaN створено зразки світлодіодів для всього видимого діапазону [8]. Нобелівську премію з фізики за 2014 рік отримали дослідники Ісама Акасакі, Хіросі Амано і Сюдзі Накамури за розробку і дослідження синіх світлодіодів на основі гетероструктур нітриду галію та його твердих розчинів, що дало змогу впровадити потужні, яскраві, енергоощадні і екологічно нешкідливі джерела світла.

Міністерство енергетики США вважає, що напівпровідники на основі GaN стануть базовою технологією в нових пристроях електричних мереж та альтернативних джерел енергії, безпроводних зарядних станціях для електротранспорту, потужних джерелах живлення, модулях систем зв'язку 5G, а також у надійних та ефективних компонентах живлення, які використовуються у

високоенергетичних транспортних засобах від електромобілів до електропоїздів. Твердотільна електроніка на основі GaN завдяки стійкості до механічних, теплових та електромагнітних зовнішніх впливів і своїм масогабаритним показникам має очевидні переваги при застосуванні в аерокосмічній галузі. Резистивність до іонізуючого опромінення дозволяє використовувати GaN в якості сонячних панелей космічних апаратів. GaN-елементну базу використовують в стаціонарних радіолокаційних станціях, бортових РЛС з активною фазованою антенною решіткою (APAR – Active Phased Array Radars або AESA – Active Electronically Scanned Array), де завдяки використанню надвисокочастотних транзисторів, виконаних за GaN-технологією, яким притаманна висока щільність потужності, вдається істотно мінімізувати критично важливі масогабаритні показники твердотільного підсилювача радару [3]. Ведуться дослідження щодо застосування GaN-технологій для біосумісних електронних імплантатів в організмі людини.

Передбачається, що глобальне використання GaN в трансформаторах і світлодіодах забезпечить 25-ти відсоткову економію електроенергії в світі [9], скоротить викиди вуглецю. Крім того, прилади на основі GaN більш екологічні у порівнянні з арсенідом галію, так як не містять токсичні елементи.

Отже, GaN стає одним із затребуваних і перспективних матеріалів для сучасної електроніки. Розвиток GaN-технологій має суттєве значення для електроенергетики, автомобілебудування, телекомунікацій, аерокосмічної промисловості, високотемпературної електроніки. Властивості GaN роблять його придатним для широкого використання, і він є одним з головних претендентів в якості напівпровідникової сировини для електронних пристроїв наступного покоління.

1.2. Методи отримання нітриду галію

Перші монокристали нітриду галію у вигляді тонких плівок були отримані в 1968 році дослідниками Maruska H.P. і Tietjen J. J., які скористались методом

газофазної епітаксії [10]. Епітаксія – процес орієнтованого нарощування монокристала на монокристалічну підкладку, при якому кристалографічна орієнтація нарощуваного шару повторює кристалографічну орієнтацію підкладки. У випадку, коли підкладка і нарощувана плівка є однією речовиною, процес називають гомоепітаксіальним, якщо з різних речовин – гетероепітаксіальним. У випадку гетероепітаксії матеріали підкладки і нарощуваного шару мають задовольняти таким вимогам: близькість параметрів кристалічної ґратки, узгодженість коефіцієнтів температурного розширення (КТР), відсутність хімічної взаємодії.

На сьогодні для вирощування кристалів GaN застосовують такі основні технології [11] (перші дві технології – кристалізація з розчину, третя – з парової фази):

- синтез у натрієвому потоці (sodium flux) [12, 13]. Зростання із суміші галію і натрію відбувається під тиском 5 МПа за температури 900 °С;

- амонотермічний синтез (ammonothermal) [14–17], що відбувається при використанні надкритичного аміаку (NH_3) в якості розчинника GaN за тисків 0,2–0,6 ГПа та температури 300–800 °С. Серйозним недоліком цього методу є надзвичайно низька швидкість росту (1–2 мкм/год) та відносно низька чистота вирощених кристалів;

- гідридна парофазна епітаксія (hydride vapour phase epitaxy (HVPE) [18, 19], що дозволяє кристалізувати GaN за атмосферного тиску та температури 1000 °С зі швидкістю ~ 100 мкм/год.

Відзначимо окремо методи отримання високоякісних епітаксійно вирощених кристалів [20–22], але їх недолік – високі виробничі витрати з причин низької технологічності процесу.

На сьогодні, як правило, в якості підкладок для гетероепітаксії монокристалів GaN використовують сапфір, карбід кремнію, кремній. Нижче наведено переваги і недоліки їх використання.

Найрозповсюдженіший матеріал підкладки для гетероепітаксії GaN – сапфір (Al_2O_3). Недоліком сапфірових підкладок є утворення дислокацій ($> 10^6 \text{ см}^{-2}$) [23–

26] через неузгодженість параметрів ґраток. Також у GaN КТР менший ніж у сапфіра, що призводить до виникнення стискаючих напружень після остигання.

Технологію вирощування GaN на підкладках з карбіду кремнію використовують для виробництва надвисокочастотних транзисторів [27, 28] і потужних світлодіодів [29]. У порівнянні з GaN-структурами, вирощеними на сапфірі, отримані на карбіді кремнію є ефективнішими з огляду на узгодженість параметрів ґраток [30] і враховуючи, що коефіцієнт теплопровідності SiC в 15 разів більший ніж у сапфіра [31–32]. Недоліком SiC-підкладок є висока вартість. Крім того, при остиганні нарощеного шару в ньому виникають розтягуючі повздовжні напруження, що обмежує його товщину [33]. Попри це, переважна частина твердотільних напівпровідникових приладів для цивільного і військового призначення, що працюють з високими робочими потужностями і частотами, створюють на SiC-підкладках.

Завдяки вивченості і існуванню бездоганних технологій створення, кремній сьогодні широко використовують для виробництва напівпровідникових структур, що являються базовими для сучасної електроніки. Використовуючи кремній якості підкладок, отримують транзистори і світлодіоди на основі GaN [34]. Недоліком використання Si-підкладки є відмінність у типах її і нарощуваного GaN-шару ґраток, що спричиняє утворення великої кількості дислокацій [35], а також значна різниця між КТР матеріалів, що призводить при охолодженні до виникнення суттєвих розтягуючих напружень. Перевагами Si-підкладок є висока кристалічна досконалість і низька вартість.

Нарощування якісних кристалів GaN на підкладках з арсеніду галію, на відміну від підкладок з сапфіру, кремнію, карбіду кремнію, є більш перспективним. З огляду на те, що обидва матеріали є представниками нітридів III групи, нарощування кристалів GaN відбувається без утворення значної кількості ростових дефектів. Варто зауважити, що коефіцієнти теплового розширення даних матеріалів відрізняються несуттєво ($5,59 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ – для GaN, $6,86 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ – для GaAs), тому виникнення напружень з подальшим утворенням тріщин при охолодженні менш імовірне, ніж при нарощуванні кристалів GaN на інших

підкладках. Недоліком є токсичність GaAs, висока вартість (в 5 разів дорожчі за кремнієві). Невисока термічна стійкість призводить до виникнення технологічних ускладнень при застосуванні методів високотемпературної епітаксії. Також арсеніду галію притаманні невисокі хімічна і механічна стійкість.

Крім того, ведуться дослідження по вирощуванню GaN на алмазних підкладках, що має забезпечити розсіювання надлишкового тепла і підвищення ефективності напівпровідникових пристроїв. Це досягається за рахунок високої теплопровідності матеріалу підкладки, яка досягає $2000 \text{ Вт/(м} \cdot ^\circ\text{C)}$ [9].

Уникнути недоліків, притаманних гетероепітаксialним структурам, можливо, скориставшись методом гомоепітаксії – нарощенням шарів GaN безпосередньо на GaN-підкладки [36, 37].

Гомоепітаксialні GaN-структури за своїми характеристиками перевершують гетероепітаксialні і дозволяють скористатися усіма перевагами нітриду галію – досягти більш високих робочих характеристик пристроїв з одночасним зменшенням їх розмірів. На сьогодні підкладки для гомоепітаксії виготовляють синтезом у натрієвому потоці або кристалізують амонотермічним методом. Однак при цьому із однієї GaN-пластини-зародка отримують одну епітаксialно вирощену GaN-пластину. На теперішній час, зважаючи на вартість, такі прилади використовують в авіакосмічній і військовій галузях, тобто вони не набули широкого застосування. Посприяти здешевленню і розповсюдженню приладів на основі GaN-on-GaN-структур може створення доступної технології отримання якісного об'ємного GaN-кристала, з якого можна отримати декілька монокристалів-зародків.

Незважаючи на очевидні переваги GaN-напівпровідників при використанні в електроніці і оптоелектроніці, а також досягнення в дослідженнях і розробці GaN-технологій, їх широкому розповсюдженню заважають технологічні і економічні фактори. Висока вартість підкладок (окрім кремнієвих), а також необхідність нарощування буферних шарів для компенсації неспівпадіння ґраток (у випадку використання сторонніх підкладок) є стримуючими факторами для розширення запровадження GaN-технологій.

На сьогодні метод отримання підкладок із об'ємних кристалів нітриду галію розглядається, як ключове вирішення питання отримання напівпровідникової сировини для оптоелектронних і силових пристроїв наступного покоління. Отже, пошук методу створення якісних об'ємних кристалів GaN з прийнятною вартістю є актуальним.

В теперішній час пріоритет в отриманні високоякісних кристалів GaN належить Інституту фізики високих тисків Польської академії наук. Кристалізацію проводять в газостаті під дією високого тиску азоту з його розчину в розплаві галію (HNPS – High Nitrogen Pressure Solution). Процес реалізується за температури в 1500 °C, тиску азоту в 1 ГПа, градієнта температури > 5 °C/см, максимальної швидкості росту у 5 мкм/год і тривалості до 400 год [38]. На рис. 1.2 надано схематичну ілюстрацію кристалізації GaN методом HNPS.

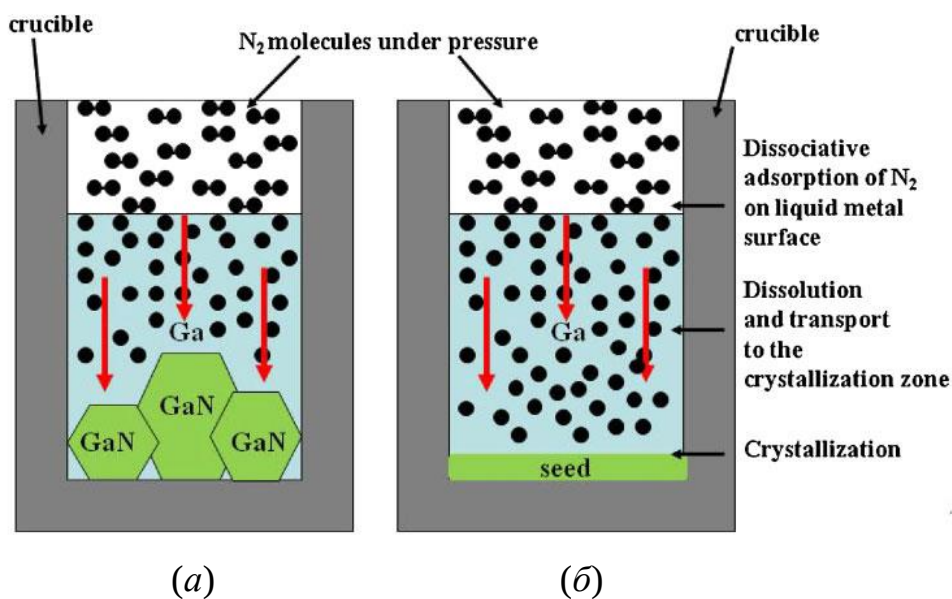


Рис. 1.2. Схеми кристалізації GaN в температурному градієнті: *а* – спонтанна кристалізація, *б* – вирощування на зародках.

Поведінку GaN в умовах високих тисків і температур досліджено в [39–44], де побудовано фазову діаграму (рис. 1.3), яка визначає області плавлення і дисоціації GaN. Зокрема, в [44] зазначено, що перетин лінії дисоціації і лінії плавлення відбувається в діапазоні тисків 7–15 ГПа. При тиску більшому за тиск вказаної точки перетину нітрид галію може конгруентно розплавлятися без дисоціації на відміну від меншого тиску, коли GaN дисоціює перед плавленням.

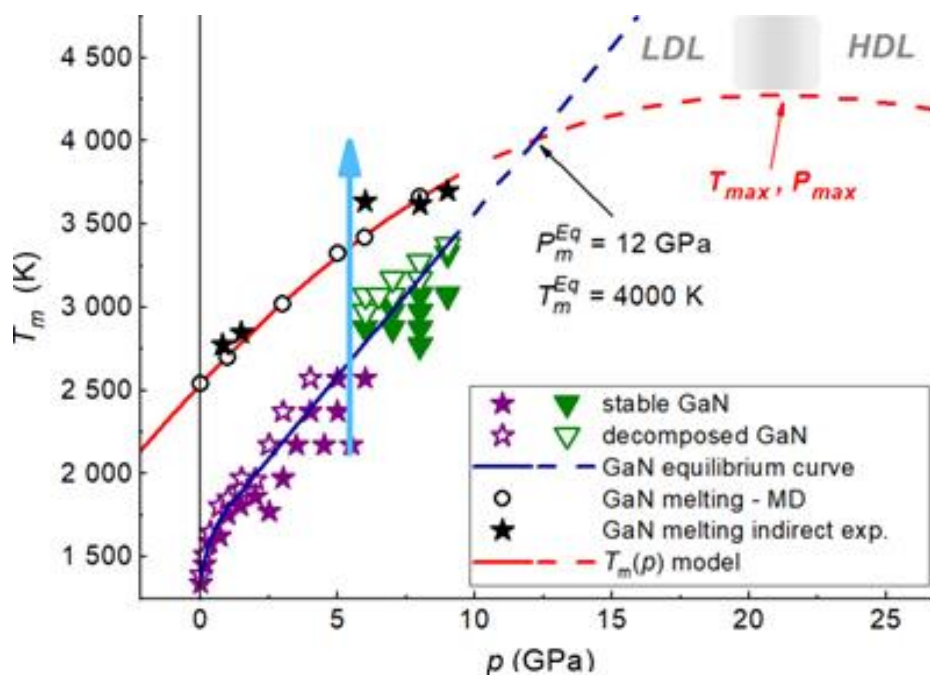


Рис. 1.3. Фазова діаграма системи GaN.

Основна ідея даної роботи – отримання кристалів GaN HPHT-кристалізацією з багатокомпонентної розчин-розплавної системи Fe–Ga–N, що продемонстровано в роботі із застосуванням апарата високого тиску типу «тороїд».

Попередньо в ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України були проведені дослідження поведінки системи Fe–Ga–N за тиску 6–8 ГПа і температури 1500–2000 °С в АВТ типу «тороїд-30» [45]. Отримані дані з розчинності нітриду галію у залізі. Зроблено висновок про доцільність використання АВТ типу «тороїд» для кристалізації GaN методом температурного градієнта. Також побудовано діаграму плавкості потрійної системи Fe–Ga–N при атмосферному і високому тисках [46]. Доведено можливість отримання кристалів GaN із розчин-розплавної системи Fe–Ga–N за умов високих тисків і температур.

1.3. Фізичні методи характеризації кристалів GaN

Для отримання інформації про структурні, електронні та оптичні властивості як монокристалів, так і тонких плівок GaN широко використовують

атомно-силову мікроскопію, фотолюмінесценцію, а також інфрачервону спектроскопію та комбінаційне розсіювання світла [47]. В [48] проведено дослідження кристалічної структури, оптичних характеристик кристалів GaN, вирощених з розчин-розплаву. Заміряні спектри оптичного пропускання, методом Оже-електронної спектроскопії з'ясовано, що кристал в основному складається з галію і азоту. Рентгеноструктурні дослідження продемонстрували, що кристали мають структуру типу вюрциту. З використанням рентгенівського дифрактометра з високою роздільною здатністю в [49] досліджено кристалографічні параметри зразків GaN. В [50] досліджено якість кристалічної ґратки зразка GaN, отриманого методом хлорид-гідридної газофазної епітаксії на сапфіровій підкладці з використанням спектра екситонного відбивання, екситонної люмінесценції і раманівського розсіювання. Дослідження раманівського розсіювання проводили на спектрометрі Senterra (Bruker), спектри відбивання – на спектрометрі МДР-204-2. В роботі [51] в епітаксійних шарах GaN, легованих кремнієм, вивчено фотолюмінесценцію та раманівське розсіювання світла, проведено вимірювання електропровідності в сильних електричних полях. У роботі [52] досліджено оптичні властивості об'ємних кристалів GaN, отриманих газофазним методом у хлоридній системі (HVPE). Проведено порівняння властивостей вирощених об'ємних кристалів GaN та структурно досконалих епітаксійних шарів GaN, вирощених тим самим методом на підкладках політипу карбіду кремнію 6H-SiC. Розглянуто особливості структури і властивостей полікристалічного покриття нітриду галію. В [53] досліджено поверхню кристалів нітриду галію методами оптичної, електронної і скануючої тунельної мікроскопії. В [54] досліджено структурні, електричні та оптичні властивості кристалів GaN за допомогою методу рентгенівської дифракції і спектрів низькотемпературної фотолюмінесценції. В [55] досліджено низькотемпературні фотолюмінесцентні спектри кристалів GaN. Структуру кристалів досліджено методами рентгенівської дифракції. В [56] приведені результати рентгенодифрактометричного методу дослідження об'ємного монокристалу GaN (визначено тип ґратки).

1.4. Апаратура високого тиску для отримання надтвердих матеріалів

Високий тиск і температура дозволяють отримувати нові або суттєво змінювати властивості існуючих матеріалів. Для синтезу матеріалів, що утворюються за високих тиску і температури, використовують спеціально сконструйовані апарати високого тиску. Основними характеристиками АВТ є створювані тиск і температура, величина робочого об'єму, масо-габаритні показники. Важливими економічними характеристиками є вартість обладнання, складність виробництва і обслуговування, енергоспоживання.

Існуюче на сьогодні широко розповсюджене обладнання дозволяє досягати значень тиску до 10 ГПа і температури до 2400 °С [57], при цьому надтверді матеріали синтезують за тисків 4–10 ГПа і температур 1200–2500 °С [58]. Найбільш розповсюдженими є АВТ типу «ковадла із заглибленнями» («чечевиця», «тороїд»), «поршень–циліндр», циліндричні («белт»), багатопуансонні апарати.

АВТ типу «поршень–циліндр» є одним з вперше створених (рис. 1.4). Це апарат одновісного стиснення з діапазоном робочих тисків у 3–5 ГПа. Об'єм камери високого тиску становить 1–100 см³. Особливості – великий об'єм камери високого тиску, зручність вимірювання температури, застосування – наукові дослідження [59–61].

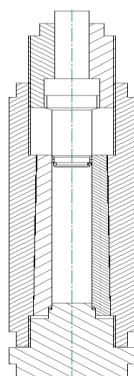


Рис. 1.4. Схема АВТ типу «поршень–циліндр».

Реалізувавши принципи масивної бічної підтримки і принцип стисненого ущільнення П. В. Бріджмен створив АВТ (ковадла Бріджмена), в якому вперше

вдалося досягти тиску, що перевищує межу міцності матеріалу, з якого виготовлено навантажені деталі апарата [62, 63]. Такий підхід був реалізований уперше, за що він в 1946 р. був удостоєний Нобелівської премії в області фізики з формулюванням "за винахід приладу, що дозволяє створювати надвисокий тиск, і за відкриття, зроблені у зв'язку з цим у фізиці високих тисків". Для реалізації принципу стисненого ущільнення при створенні високого тиску в "твердотільних" АВТ в якості середовища, передаючого тиск, використовують контейнери. Матеріал контейнера має задовольняти таким вимогам: низький коефіцієнт внутрішнього тертя (для забезпечення рівномірного (практично гідростатичного) навантаження, яке передається розміщеному в реакційному об'ємі контейнера досліджуваному зразку) [64]; низький опір зсуву; низькі значення електро- і теплопровідності; температура плавлення > 1600 °С; відсутність фазових перетворень при тривалій дії високих тиску і температури; хімічна чистота і інертність. Такими найбільш розповсюдженими матеріалами природного походження є пірофіліт і літографський камінь, менш розповсюдженими є хлориди натрію, цезію, срібла, нітрид бору, тальк [65–67].

Для створення тиску в апараті Бріджмена використана прокладка (ущільнення, що стискається) у формі диску. Прокладка розташована між коаксіальними конічними ковадлами з плоскими торцями, що стискаються одновісним пресом (рис. 1.5). Апарати такого типу здатні створювати тиск до 15 ГПа [63]. Так як товщина прокладки становить біля 0,1 мм, об'єм комірки високого тиску не перевищує 10^{-2} см³, що є недоліком подібних апаратів.

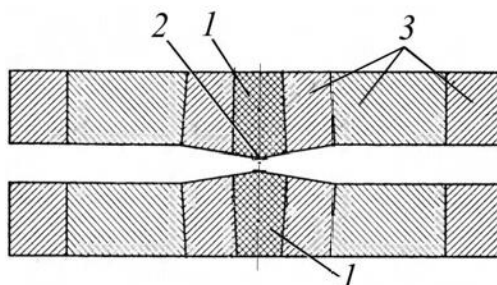


Рис. 1.5. Схема АВТ типу «ковадла Бріджмена» [57]: 1 – ковадла; 2 – робочі поверхні ковадл; 3 – скріплюючі кільця.

Американський дослідник Г.Т. Холл запатентував АВТ типу «белт». Апарати цього типу (рис. 1.6) набули широкого розповсюдження [68, 69]. Завдяки конструктивним особливостям в таких апаратах, на відміну АВТ типу «тороїд», під час створення високого тиску одночасно утворюються два деформовані ущільнення, розташованих під кутом до напрямку, вздовж якого вони стискаються. Завдяки цьому збільшується стискаючий хід пуансонів апарата, що дозволяє створювати тиск у значно більшому робочому об'ємі. Таким чином, головною перевагою АВТ типу «белт» є збільшений робочий об'єм, що досягає десятків кубічних сантиметрів [70]. При створенні високоефективної системи охолодження і теплоізоляції комірки в ньому можна проводити довготривалі експерименти за тиску до 10 ГПа.

На рис. 1.7 представлено АВТ типу «ковадла із заглибленнями» («чечевиця») [71]. Такий апарат може досягати значень тиску у 8 ГПа та температури у 2000 °С, які можна підтримувати тривалий час. Діаметр заглиблення «чечевиці» змінюється від 15 до 50 мм в залежності від конструкції апарата. АВТ «чечевиця» у порівнянні з апаратом «белт» дешевші і простіші в експлуатації, хоча їхні робочі параметри близькі.

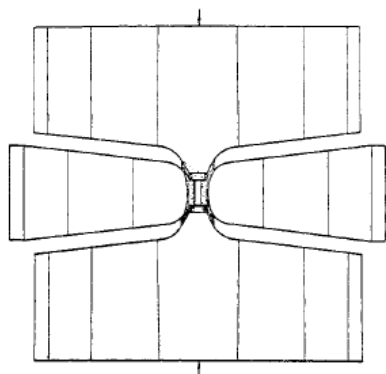


Рис. 1.6. Схема АВТ типу «белт».

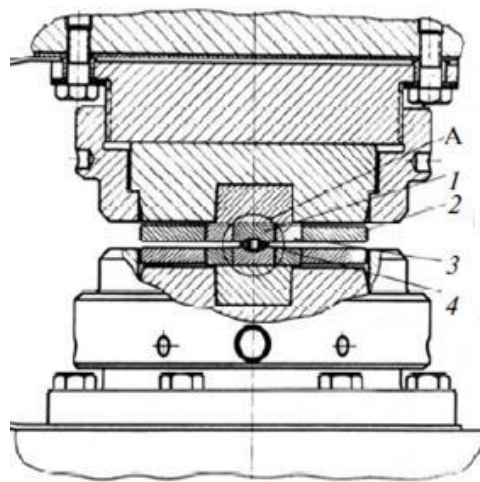


Рис. 1.7. АВТ типу «ковадла із заглибленнями», варіація «чечевиця»: 1 – матриця; 2, 3 – скріплюючі кільця; 4 – комірка, А – центральна частина.

З метою поліпшення характеристик АВТ типу «ковадла із заглибленнями» в ІФВТ ім. Л.Ф. Верещагіна РАН було створено його модифікацію типу «тороїд» (рис. 1.8) [72, 73]. Апарати «тороїд» відрізняються від апаратів «чечевиця» наявністю тороїдального заглиблення у центральній частині робочої поверхні пуансонів (рис. 1.9) [57]. Використання апарата типу «тороїд» дозволяє знизити зсувні напруження в пуансоні, що дає можливість підвищити робочі характеристики. При виготовленні ковадл із твердого сплаву в цих апаратах досягають значень тиску у 10 ГПа і температури у 2500 °С у комірці з об'ємом до 0,3 см³ [73].

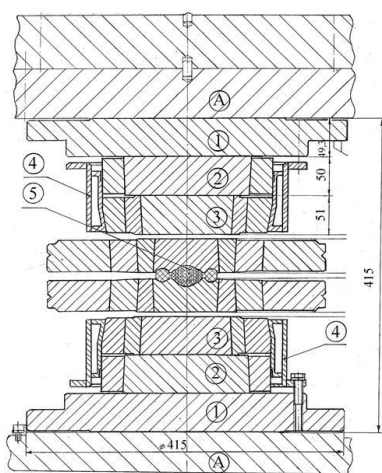


Рис. 1.8. Осьовий переріз АВТ типу «тороїд»: 1 – підкладні плити; 2 – проміжні плити; 3 – опорні плити; 4 – скріплюючі кільця; 5 – комірка; А – плити пресової установки.

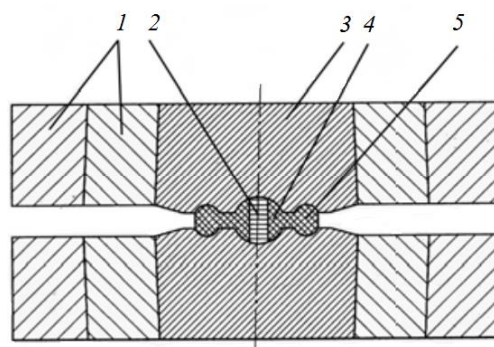


Рис. 1.9. Схема вузла високого тиску АВТ типу «тороїд»: 1 – блок; 2 – реакційна оболонка; 3 – матриця; 4 – контейнер; 5 – тороїдальне ущільнення.

Існують декілька типорозмірів блок-матриць з різними діаметрами сферичного заглиблення у 13,5, 17, 20, 23, 30 і 40 мм [75] і об'ємом комірки відповідно у 0,1, 0,4, 0,75, 1,0, 3,0 і 6,3 см³.

Різні форми вузла високого тиску АВТ типу «ковадла із заглибленнями» наведені на рис. 1.10 [76].

До переваг АВТ типу «тороїд» відносять простоту експлуатації, надійність, можливість одночасного введення в комірку декількох термопар, можливість

оперативного регулювання поля температури варіюванням розмірів і матеріалів комірки. До недоліків АВТ типу «тороїд» відносять використання високовартісних матриць із твердого сплаву ВК6, відносно невеликий реакційний об'єм і невелика кількість циклів навантаження (до 100).

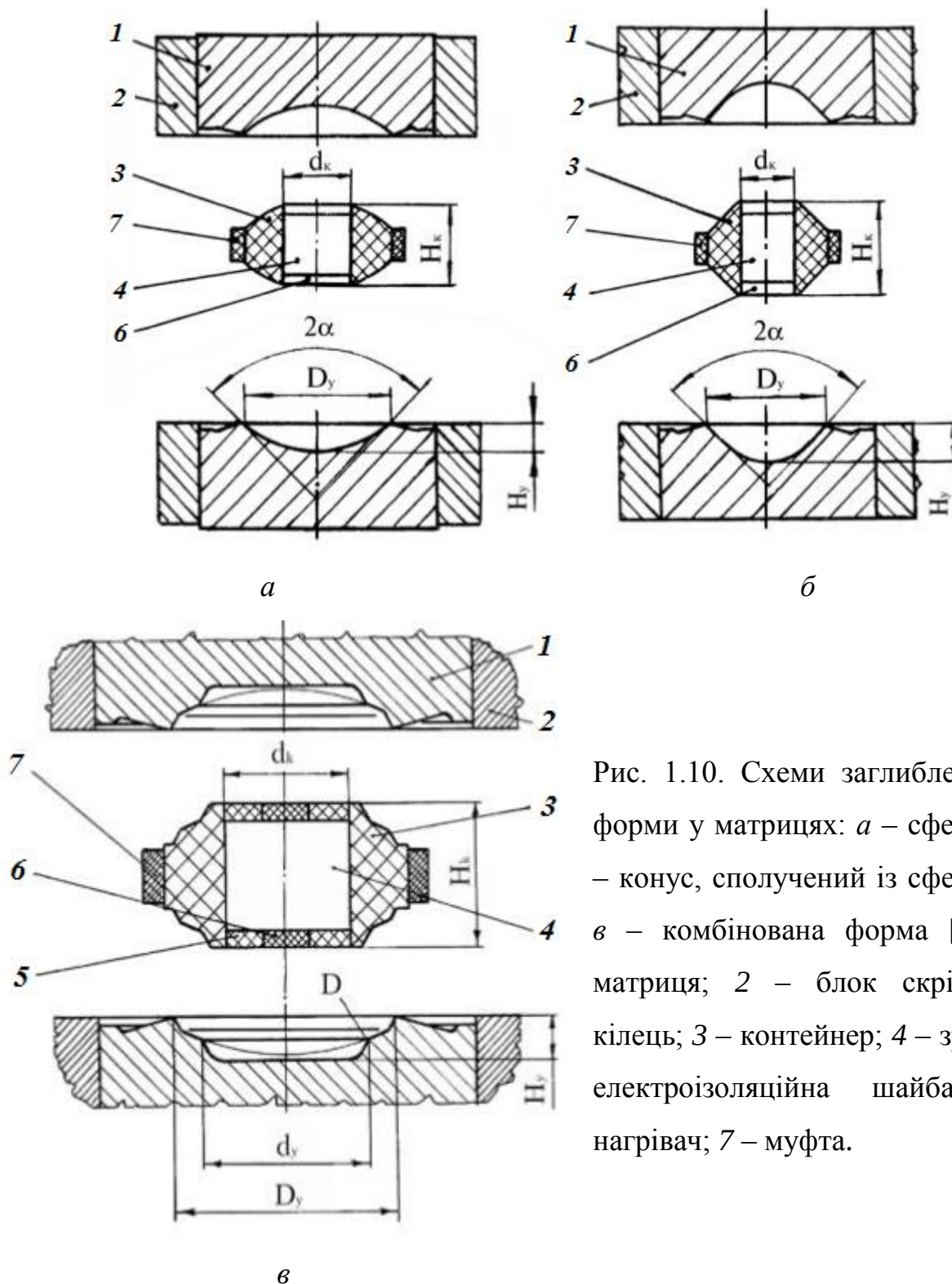
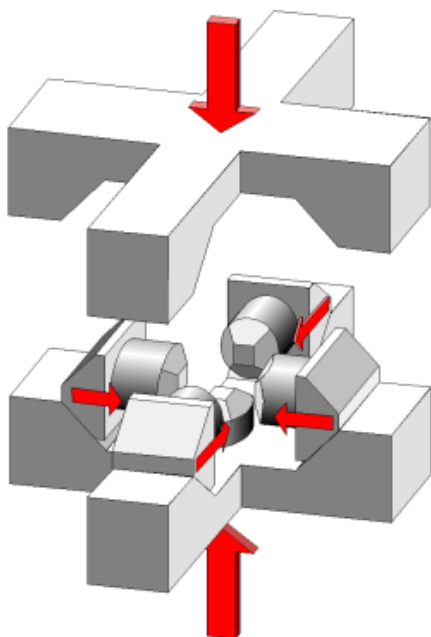


Рис. 1.10. Схеми заглиблень різної форми у матрицях: *a* – сфера [78]; *б* – конус, сполучений із сферою [79]; *в* – комбінована форма [80]. 1 – матриця; 2 – блок скріплюючих кілець; 3 – контейнер; 4 – зразок; 5 – електроізоляційна шайба; 6 – нагрівач; 7 – муфта.

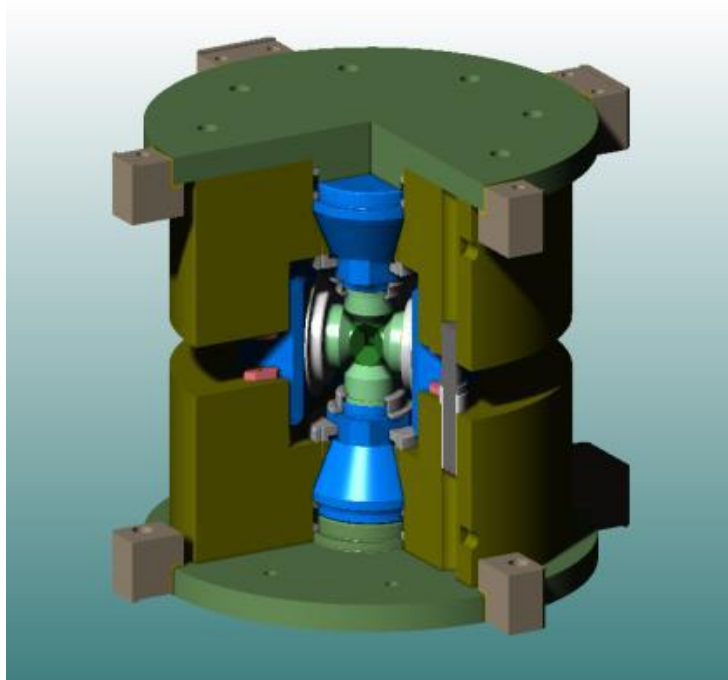
Конструкції багатопуансонних АВТ можна поділити на три основні типи [77]: привід усіх пуансонів здійснюється від одного преса; привід кожного пуансона здійснюється від окремого преса; гідростатичний привід для всіх пуансонів. Кожен із зазначених типів має свої переваги та недоліки.

Перші багатопуансонні АВТ були сконструйовані в кінці 1950-х. Перевагою таких апаратів, у порівнянні з апаратами одновісного стиснення, є рівномірний розподіл механічних напружень у комірці, яка має значно більший реакційний об'єм. Недоліком є складніша конструкція [77]. Разом з тим, зростання кількості пуансонів приводить до зменшення маси кожного і, як наслідок, до усунення негативного впливу масштабного фактора, що особливо важливо при конструюванні АВТ з великою коміркою.

Для створення надвисоких тисків і високої температури застосовують дво- та триступінчасті багатопуансонні АВТ різних конструкцій [81]. При цьому комірка високого тиску таких АВТ має форму куба (кубічні АВТ) – апарати систем 6–6 та 8–6 [82–85] або октаедра (октаедричні АВТ) – апарати системи 6–8 [86–90]. У випадку кубічної комірки її стиснення проводиться шістьма пуансонами (рис. 1.11), у випадку октаедричної – вісьмома (рис. 1.12).



а



б

Рис. 1.11. Схема (а) і макет у розрізі (б) шестипуансонного АВТ системи 8–6 [82].

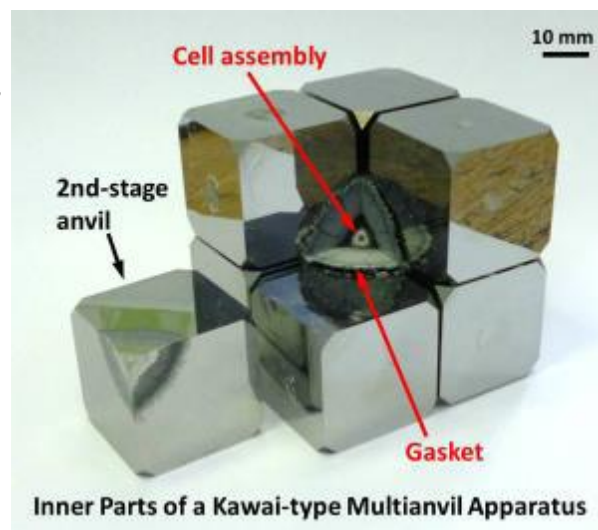
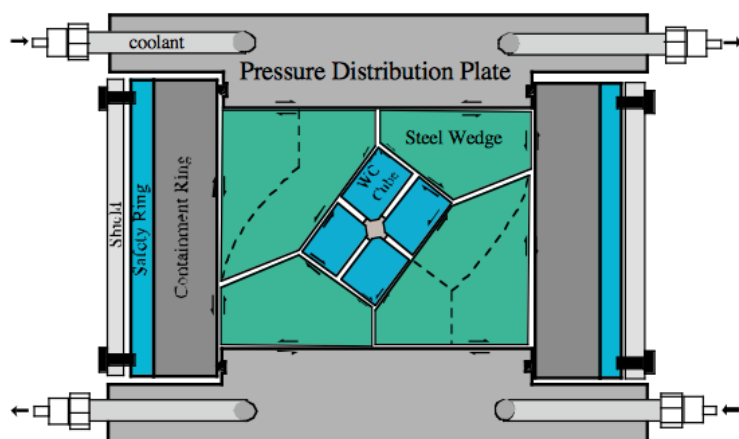


Рис. 1.12. Схема АВТ системи 6–8 (а) і загальний вигляд пуансонів другого ступеня (б) [88].

Перший багатопуансонний апарат із гідроприводом для кожного пуансона був створений у 1957 р. Т. Холлом [89]. Комірка високого тиску мала форму тетраедра, утворену чотирма пуансонами із твердого сплаву (рис. 1.13, а) [90]. В подальшому Т. Холл сконструював шестипуансонний кубічний апарат (рис. 1.13, б) [91].

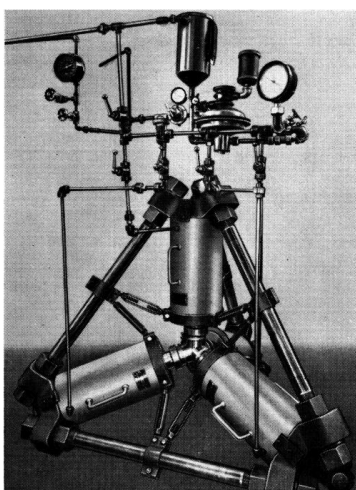


Рис 1.13. Конструкції АВТ, розроблених Т. Холлом: тетрадричний (а) і шестипуансонний кубічний (б).

Подальшим розвитком техніки високого тиску є шестипуансонні кубічні АВТ китайської розробки [92–97], здатні генерувати тиски до 6 ГПа в комірці об'ємом 1 дм³ і більше (рис. 1.14). АВТ оснащено шістьма пуансонами у формі усічених пірамід, що приводяться в дію трьома парами гідравлічних циліндрів, при цьому три сусідні пуансони нерухомі, в той час як три протилежні рухаючись створюють тиск.

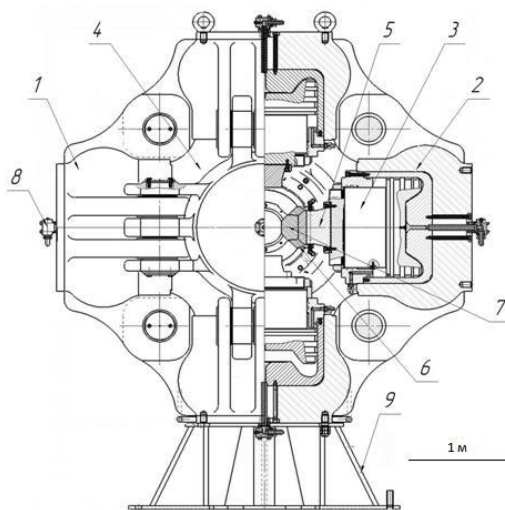


Рис. 1.14. Шестипуансонний прес CS-VII: загальний вигляд та осьовий переріз: 1 – станина преса; 2 – циліндр високого тиску; 3 – плунжер; 4 – захисний екран; 5 – опорні плити; 6 – охолоджувач; 7 – пуансон; 8 – клапан підводу масла та відведення повітря; 9 – опорна підставка.

У сучасних конструкціях шестипуансонних АВТ (рис. 1.15, 1.16) їх маса зменшилася, спростилося обслуговування та підвищилося безпека [80]. До переваг китайських кубічних АВТ (див. рис. 1.15) відносять високу швидкість набору-зменшення тиску, відносну простоту монтажу, великий об'єм комірки. Апарати компанії «NOVATEK» (див. рис. 1.16) не набули широкого поширення з причин високої вартості і порівняно невеликого робочого об'єму.

Окремо слід відзначити групу багатопуансонних АВТ із гідростатичним приводом, особливістю яких є створення високого статичного тиску за рахунок використання покритого еластичною оболонкою багатопуансонного блоку, на зовнішній поверхні якого (як правило сферичній) створюється гідравлічний тиск

[96]. Створений шведським вченим Б.К. Платенном [98] наприкінці 30-х років минулого століття багатопуансонний АВТ із гідростатичним приводом став першим відомим багатопуансонним АВТ, що ініціював розробки нових конструкцій такого типу. В результаті експериментів з різними варіантами багатопуансонних пристроїв він зупинився на шестипуансонній кубічній конструкції типу «розрізна сфера» [99]. Недоліком цієї установки є тривалість підготовки експерименту.



Рис. 1.15. Китайський варіант кубічного шестипуансонного АВТ.



Рис. 1.16. Шестипуансонний АВТ компанії «NOVATEK» (США).

Наступну конструкцію апарата типу «розрізна сфера» розробив японський вчений Н. Каваї [100, 101], який використав восьмипуансонний сферичний блок, що дозволило досягти тиску у 45 ГПа за кімнатної температури і 30 ГПа за температури у 1200 °С [101]. Для досягнення більших значень тиску був розроблений двоступінчастий АВТ – «октаедр в кубі» або «6/8» [102].

Фірма «Бародженікс» у 1960 р. представила власну конструкцію кубічного апарата типу «розрізна сфера» із гідростатичним приводом пуансонів без використання преса [103]. В СРСР був створений АВТ «БАРС» типу «розрізна сфера» (рис. 1.17) [96]. У світових лабораторіях та на виробничих підприємствах

функціонує близько 300 апаратів «БАРС» [104]. Недоліками таких апаратів є складність при підготовці ростових комірок для проведення експерименту і невеликий об'єм комірки. Перевагою є відносна простота конструкції.

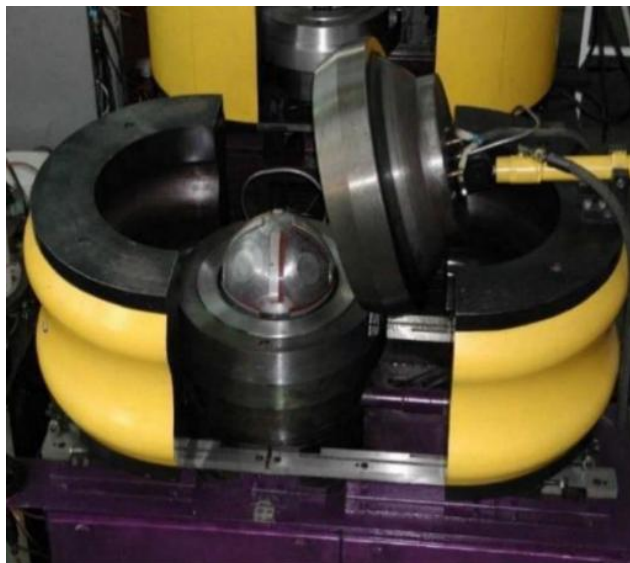


Рис. 1.17. Апарат типу «БАРС».

В даній роботі визначали умови резистивного нагрівання АВТ типу «тороїд» (див. рис. 1.8) під навантаженням пресовою установкою ДО 044 зусиллям 20–25 МН з діаметром заглиблень в матрицях у 30 мм (при дослідженні теплового стану комірки для вивчення розчинності нітриду галію в залізі) і з діаметром заглиблень у 40 мм (в дослідках з кристалізації GaN методом температурного градієнта).

1.5. Методи чисельного моделювання теплового стану апаратів високого тиску

Для отримання високоякісних кристалів GaN НРНТ-методом найважливішими є дані з розподілу температури і її градієнтів в кристалізаційному об'ємі комірки високого тиску. Використовуючи сучасні обчислювальні методики, можна достатньо детально аналізувати процес резистивного нагрівання комірки для створення в ній ефективних умов кристалізації GaN з урахуванням:

- термобаричних залежностей провідних властивостей матеріалів,
- конфігурації і складу провідних і ізоляційних елементів,
- конфігурації зони кристалізації GaN.

Для дослідження фізико-механічного стану АВТ при спонтанному синтезі алмазу і кубічного нітриду бору, вирощуванні монокристалів алмазу, спіканні композитів на основі надтвердих матеріалів використовують сучасні розрахункові методи, що базуються на математичному моделюванні і комп'ютерному симулюванні процесів. Необхідність комп'ютерного моделювання пов'язана із неможливістю отримання експериментальних даних в умовах дії екстремальної НРНТ-обробки матеріалів. Вирішення такої задачі за допомогою комп'ютерної симуляції дозволить побудувати і оптимізувати систему резистивного нагрівання комірки високого тиску, прогнозувати температуру і її градієнт в геометрично складній конструкції комірки, побудувати алгоритм управління параметрами процесу нагрівання АВТ з метою забезпечення необхідного розподілу температури і її градієнта в робочому об'ємі комірки, уникнути проведення великої кількості дорогих експериментів (а отже скоротити термін і вартість проєктування комірки).

В ІНМ ім. В.М. Бакуля О.А. Будяком вперше були змодельовані теплові поля в АВТ для осесиметричного випадку [105–109]. В цих роботах задача електро- і теплопровідності розв'язана в лінійній, незв'язаній, стаціонарній постановці. В [110] вирішена зв'язана нестационарна, нелінійна задача електро- і теплопровідності для АВТ типу «ковадл із заглибленнями» із застосуванням скінченноелементної просторової і скінченнорізницевої часової апроксимацій. З використанням програми «Термопружність» в [111, 112] представлена реалізація процедури розв'язання зв'язаних нелінійних задач електро- і теплопровідності з урахуванням залежності електро- і теплофізичних параметрів складових частин АВТ від температури методом скінченних елементів. Ця програма випробувана при вирішенні тестових задач [113] і для вирішення прикладних задач для різних типів АВТ [114–137]. В роботі [126] було отримано розподіл температури в АВТ

типу «белт», що дало змогу оцінити градієнти температури в ростовому об'ємі при вирощуванні кристалів нітриду галію.

В [138] за допомогою методу скінченних різниць визначено розподіл температури в комірці кубічного апарата високого тиску. Розраховані значення узгоджуються з експериментальними спостереженнями, отриманими методом рентгенівської дифракції. Було продемонстровано, що бажаний однорідний розподіл температури можна отримати шляхом правильного вибору питомого опору для частини електрорезистивного ланцюга АВТ (трубчастого та двох торцевих нагрівачів). В [139] запропоновано для АВТ типу «поршень–циліндр» «псевдо» тривимірну модель скінченних різниць (pseudo 3D-Finite-Difference) для моделювання стаціонарних полів температури і її градієнта. Розрахунки зроблено для різних конфігурацій схеми нагріву апарата. Враховували залежність провідних властивостей матеріалів від температури. В роботі [140] представлено чисельну модель для розрахунку розподілу температури в комірці АВТ. Результат отримано для двох типів АВТ («поршень–циліндр» і багатопуансонний) за умови застосування комірок з конструкційними відмінностями. Визначено вплив на тепловий стан комірки залежності теплопровідності матеріалів від температури. В [141] з метою отримання інформації про розподіл температури використано скінченнорізницеvu теплову модель. Для багатопуансонних АВТ з об'ємом комірки у 153 і 387 мм³ визначені градієнти температури, відповідно 5–10 і 15–20 °С/мм, за температури в контрольній точці реакційного об'єму у 1200 °С. Величину осьового градієнта перевіряли експериментально (за допомогою термопар). З використанням метода скінченних елементів і експериментів в [142] досліджено зміну поля температури в ростовому об'ємі комірки при вирощуванні алмазу методом температурного градієнта. Електро- і теплопровідність матеріалів складових частин комірки брали з урахуванням їх залежності від температури. Відзначено, що точність розрахунків залежить від точності оцінки теплофізичних характеристик. Результати моделювання показали, що ріст кристалів алмазу призводить до зниження температури. Зазначено важливість математичного моделювання при конструюванні комірки. У дослідженні [143] розроблено

тривимірну скінченноеlementну модель для розрахунку стаціонарного поля температури при синтезі алмазу. Результати показують, що розподіл температури в комірці є нерівномірним і її максимум знаходиться в центрі графітового трубчастого нагрівача. Визначено, що теплопровідність графітового трубчастого нагрівача мало впливає на розподіл температури в комірці. При проведенні розрахунків вплив тиску і температури (5,5 ГПа, 1300 °C) на значення питомого електричного опору графіту ігнорували. В [144] досліджено особливості вирощування монокристалів алмазу методом температурного градієнта в шестипуансонному АВТ і отримано поле температури в ростовій комірці. В [145] з використанням МСЕ розраховані поля температури в комірці АВТ типу «тороїд-40». Визначено конфігурацію та оптимізовано розміри графітових нагрівачів комірки, що забезпечують необхідний розподіл температури при вирощуванні кристалів алмазу методом температурного градієнта. Робота [146] присвячена створенню тривимірної моделі кубічного преса з великою деформацією комірки. Розподіл температури та її градієнт в комірці визначено методом скінченних елементів. Виявили значний перепад температури в комірці, що вносить деякі невизначеності в процес кристалізації, визначено зони, в яких кристалізація відсутня. В роботі є пропозиції щодо оптимізації конструкції комірки. В [147] з допомогою МСЕ розраховано температурне поле для трьох конструкцій комірок з метою поліпшення умов синтезу. В статті запропоновано правила проектування комірок. В публікації [148] з допомогою МСЕ визначено тепловий стан шестипуансонного кубічного преса. Досліджена можливість управління тепловим полем в комірці шляхом внесення змін в конструкцію графітових нагрівачів. З використанням методу скінченних елементів в [149] досліджено температурне та конвекційне поля в при синтезі монокристалів алмазу, вплив охолодження АВТ водою на процес кристалізації. Асиметричний розподіл поля температури та поля конвекції призводить до нерівномірного споживання джерел вуглецю і, як наслідок, до асиметричного росту кристалів алмазу. В роботі стверджується, що експериментальні результати підтвердили достовірність комп'ютерного моделювання. Також МСЕ використали для моделювання стаціонарного поля

температури у кубічному пресі китайського виробництва [150]. Поле температури в комірці регулювали зміною матеріалів її елементів. Порівнювали вплив на градієнт температури в комірці використання в якості ущільнювача пірофіліту і оксиду магнію (з відповідною теплопровідністю у 1,9 і 8,77 В/(м·°С) при значеннях тиску 5,5 ГПа і температури 1290 °С). Крім того, детально вивчено механізм утворення зон з порожнинами. Автори вказують, що порожнини неминуче існують у реакційній комірці, а у її центрі утворюються умови росту високоякісного алмаза. У роботі сформульовані пропозиції щодо оптимізації процесу кристалізації. В [151] з використанням методу скінченних елементів розраховано поле температури при спіканні крупногабаритних виробів із карбіду бору при температурах 1700–1750 °С і тисках 0,5–1,0 ГПа. Була врахована залежність теплофізичних властивостей зразка від пористості та температури в процесі спікання. За рахунок зміни геометрії конструктивних елементів комірки розраховані умови спікання зразка, що забезпечують в ньому створення квазіоднорідного поля температури.

1.6. Висновки і задачі дослідження

З проведеного огляду літературних джерел можна зробити висновок про актуальність пошуку нових методів кристалізації GaN, так як існуючі методи є недосконалими з огляду на якість отриманих кристалів, технологічність процесу, економічну ефективність.

Описано основні фізичні методи аналізу кристалів GaN. Розглянуто ряд апаратів високого тиску для дослідження поведінки матеріалів в умовах екстремальної термобаричної дії.

Зроблено огляд матеріалів, присвячених чисельному моделюванню теплового стану АВТ різних конструкцій. Обґрунтовано важливість комп'ютерного моделювання як для проєктування нових, так і модернізації існуючих конструкцій комірки високого тиску.

Виходячи з припущення можливості HPHT-кристалізації GaN з багатокомпонентної розчин-розплавної системи Fe–Ga–N із застосуванням АВТ типу «тороїд» і необхідності попереднього визначення для цього умов резистивного нагрівання комірки високого тиску такого апарата, в рамках даної роботи запропоновано вирішення наступних задач.

1. Розробити методику комп'ютерного моделювання (з використанням методу скінченних елементів) процесу резистивного нагрівання комірок високого тиску для дослідження розчинності GaN у Fe та кристалізації GaN із розчин-розплавної системи Fe–Ga–N.

2. Провести комп'ютерний аналіз і встановити конфігурації і склади резистивних елементів комірки, що забезпечують необхідні розподіли температури для дослідження розчинності GaN у Fe та HPHT-кристалізації GaN.

3. Встановити закономірні залежності між геометричними параметрами, складом композиційних елементів АВТ і розподілом температури в реакційному і кристалізаційному об'ємах комірок.

4. Змоделювати закономірності зміни теплового стану комірки високого тиску в процесі кристалізації GaN.

5. Провести експериментальну перевірку зпроектованої з урахуванням встановлених умов резистивного нагрівання комірки високого тиску щодо можливості кристалізації GaN.

РОЗДІЛ 2. ПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ СКЛАДОВИХ ЕЛЕМЕНТІВ АПАРАТА ВИСОКОГО ТИСКУ

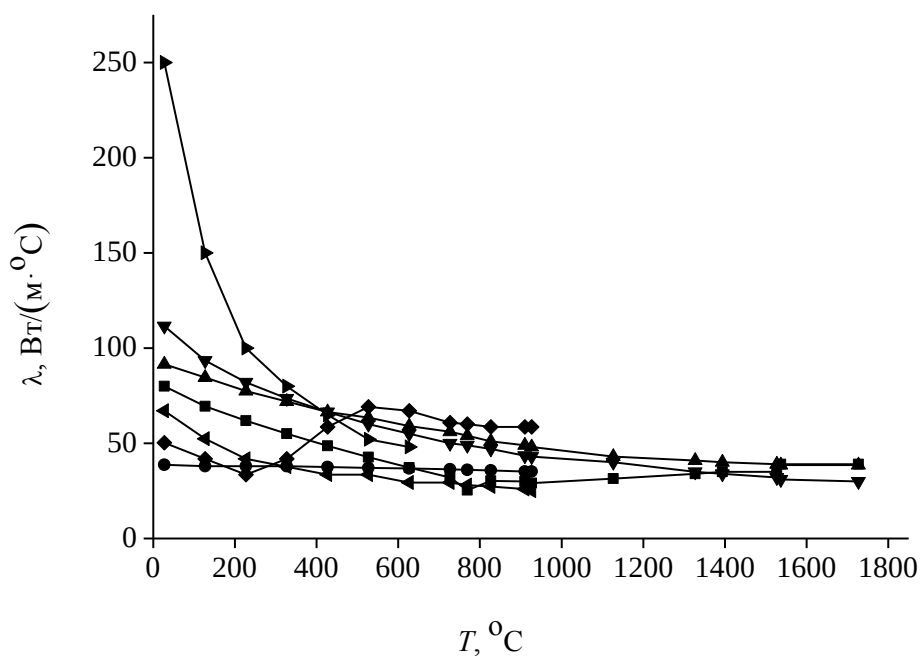
Розділ присвячено аналізу літературних джерел, в яких містяться дані з провідних властивостей матеріалів елементів АВТ. Обґрунтовано вибір відповідних значень коефіцієнтів електроопору і теплопровідності з урахуванням їх термобаричних залежностей.

Скріплюючі кільця АВТ типу «тороїд» виготовляють зі сталі 30ХГСА, підкладну плиту – зі сталі ШХ15, провідні властивості яких близькі і в розрахунках приймемо їх однаковими (таке припущення не впливає на результат моделювання теплового стану АВТ). Матеріал матриці – твердий сплав ВК6, опорної плити – ВК15. Для виробництва комірок, в яких проводили експерименти з вивчення розчинності нітриду галію у залізі і кристалізації нітриду галію методом T -градієнта, використовують такі матеріали: армко-залізо, нітрид галію, графіти марок МГ-1, ГМЗ, ГСМ-1, терморозширений графіт, літографський камінь, пірофіліт, хлорид цезію, діоксид цирконію, а також композити [152] на основі сумішей графіту і діоксиду цирконію, графіту і хлориду цезію, хлориду цезію і діоксиду цирконію.

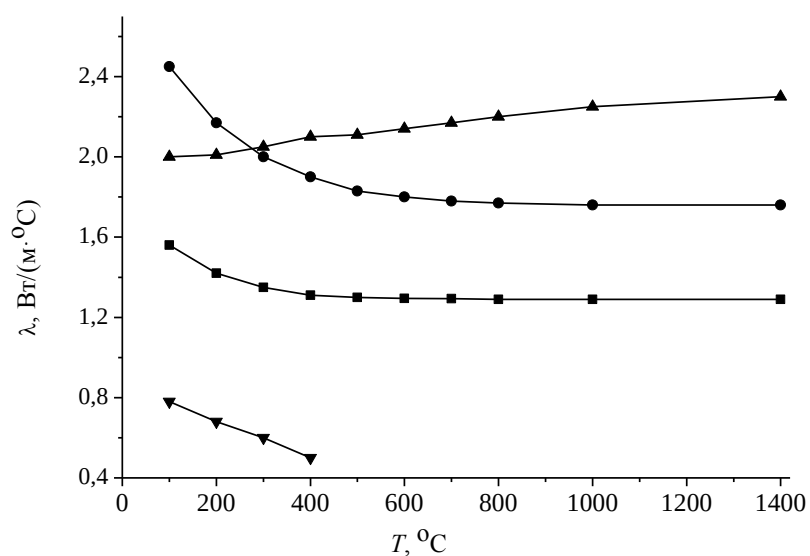
2.1. Коефіцієнти теплопровідності

Дані з теплопровідності матеріалів отримані з наступних джерел: [153–156] (армко-залізо), [154, 157–160] (сталь 30ХГСА), [161] (тверді сплави), [162, 165] (графіти), [166–167] (терморозширений графіт), [157, 168, 177] (нітрид галію), [154, 156–157, 169–171] (діоксид цирконію), [172, 174] (хлориду цезію), [175] (літографський камінь), [176] (пірофіліт). Дані з теплопровідності графіту ГСМ-1 в доступних джерелах відсутні, натомість використовували відповідні дані для графіту ГМЗ.

На рис. 2.1 наведено відповідні температурні залежності коефіцієнтів теплопровідності, що були отримані апроксимацією табличних даних із наведених вище джерел інформації.



a



б

Рис. 2.1. Теплопровідність матеріалів складових елементів АВТ: (а) ■ – армко-залізо, ● – сталь 30ХГСА, ◆ – твердий сплав ВК6, ◄ – твердий сплав ВК15, ▲ – графіт МГ-1, ▼ – графіт ГМЗ, ► – нітрид галію; (б) ▲ – діоксид цирконію, ▼ – хлорид цезію, ■ – літографський камінь пресований, ● – літографський камінь точений.

Аналізуючи представлені графіки зміни коефіцієнтів теплопровідності з температурою, можна констатувати наступні закономірності. Теплопровідність армко-заліза у порівнянні з теплопровідністю легованої сталі (див. рис 2.1, *а*) значно більша в інтервалі температур 27–400 °С, коли вона зменшується від 79,9 до 48 Вт/(м·°С) [155] за рахунок відсутності легуючих домішок і низького вмісту вуглецю. Наявність домішок у металічному сплаві, а особливо вуглецю, призводить до зменшення теплопровідності сплаву, тому, як правило, теплопровідність сплавів менша за теплопровідність чистих металів. В [156] зазначено, що коефіцієнт теплопровідності більш чистого металу швидше зменшується з температурою. Як приклад, теплопровідність сталі 30ХГСА несуттєво зменшується від 38 до 35,1 Вт/(м·°С) при підвищенні температури від 27 до 927 °С [158].

З підвищенням температури (згідно з рис. 2.1) значення коефіцієнтів теплопровідності графіту, твердого сплаву ВК15, нітриду галію, хлориду цезію і літографського каменю зменшуються, а діоксиду цирконію несуттєво зростають. Характер зміни коефіцієнта теплопровідності твердого сплаву ВК6 від температури – коливальний.

На рис. 2.2 наведено графік залежності теплопровідності хлориду цезію від тиску за кімнатної температури [174]. Враховуючи вплив температури (див. рис. 2.1, *б*) і тиску на теплопровідність хлориду цезію і беручи до уваги, що досліди в АВТ проводяться за тиску 7–8 ГПа в температурному інтервалі 1500–2000 °С, в розрахунках приймали значення коефіцієнта теплопровідності хлориду цезію від 4,5 до 3,86 Вт/(м·°С) за температури 27–2227 °С. В [25] наведено значення коефіцієнта теплопровідності пірофіліту під тиском 4 ГПа, яке становить 0,42 Вт/(м·°С).

2.2. Коефіцієнти електроопору

З використанням наступних джерел проаналізовані дані з електроопору матеріалів: [154–155] (армко-залізо), [154] (сталь 30ХГСА), [161] (тверді сплави), [162–165] (графіти), [164, 166–167] (терморозширений графіт), [169] (діоксид

цирконію), [173] (хлориду цезію), [175] (літографський камінь), [177] (нітрид галію).

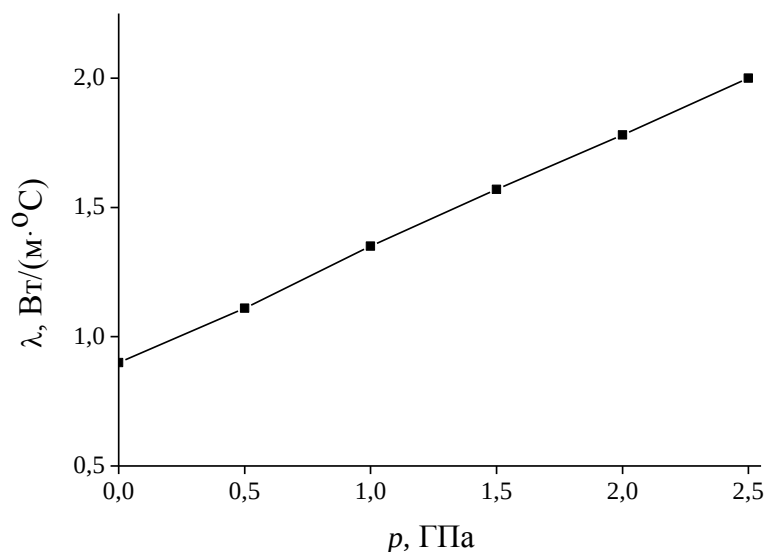


Рис. 2.2. Залежність теплопровідності хлориду цезію від тиску.

На рис. 2.3–2.5 наведено відповідні температурні залежності коефіцієнтів електроопору, що були отримані апроксимацією табличних даних із наведених вище джерел інформації.

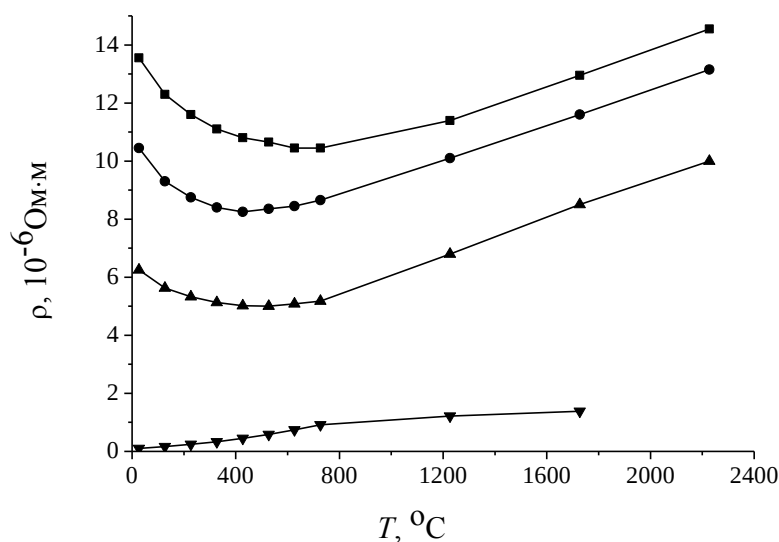


Рис. 2.3. Електроопір матеріалів складових елементів АВТ: ▼ – армко-залізо, сталь 30ХГСА, тверді сплави, ■ – графіт МГ-1, ● – графіт ГМЗ, ▲ – графіт ГСМ-1 (за тиску 6 ГПа).

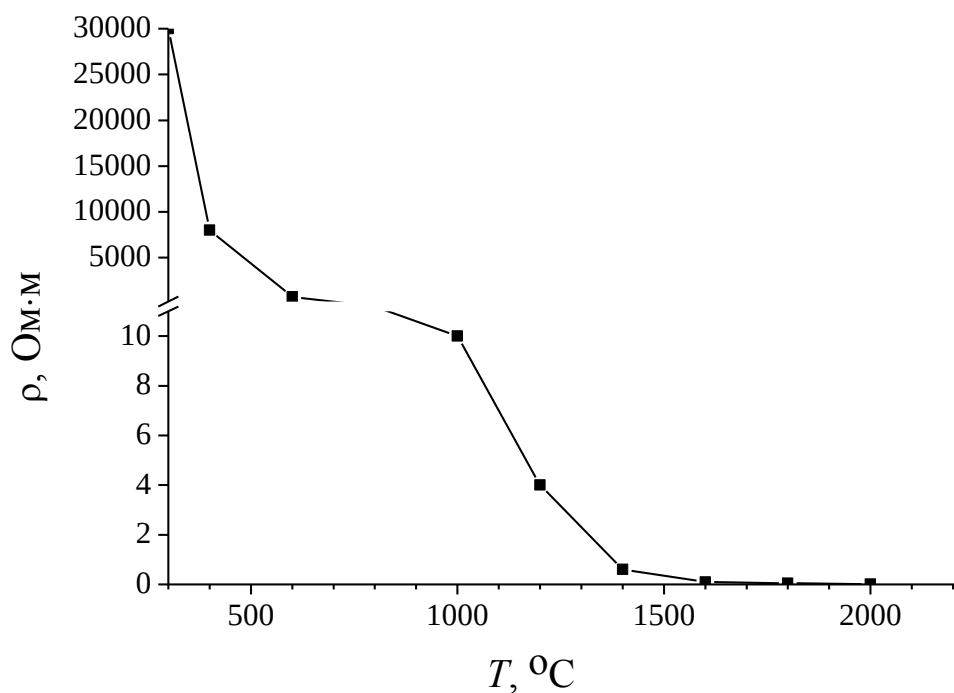


Рис. 2.4. Електроопір діоксиду цирконію.

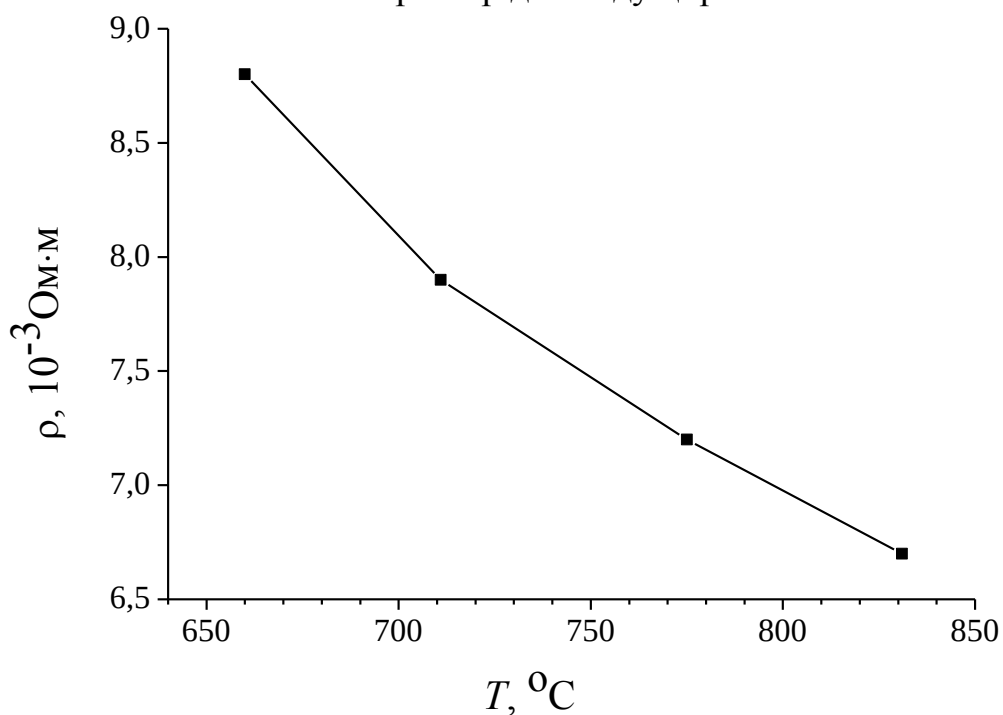


Рис. 2.5. Електроопір хлориду цезію.

Електроопір ізоляційних матеріалів – діоксиду цирконію (див. рис. 2.4) і хлориду цезію (див. рис. 2.5) – зменшується, а залізовмісних матеріалів, твердих сплавів (див. рис. 2.3) з підвищенням температури зростає. В результаті досліджень, проведених в ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України [163], вперше

визначено температурну залежність (до 1000 °С) коефіцієнта електроопору графіту ГСМ-1 за тиску 6 ГПа (до температури у 2227 °С цю залежність було екстрапольовано (див. рис. 2.3)). Електроопір терморозширеного графіту за кімнатної температури – $3,67 \cdot 10^{-6}$ Ом·м [164]. В [171] зазначено, що електроопір діоксиду цирконію при підвищенні температури від 25 до 2000 °С змінюється в інтервалі від 10^5 – 10^7 Ом·м до 10^{-2} Ом·м, що може вважатися електропровідним станом матеріалу. В [178] зазначено можливість перетворення діоксиду цирконію із ізолятора в провідник з іонною електропровідністю за певних термобаричних умов.

Електроопір графіту (див. рис 2.3) зменшується до температури ~ 500 °С, в подальшому він монотонно збільшується. Електроопір нітриду галію – $4 \cdot 10^6$ Ом·м. Електроопір літографського каменю і пірофіліту приймали рівним $1 \cdot 10^5$ Ом·м.

2.3. Ефективні значення електроопору і теплопровідності композиційних матеріалів

Регулювання теплового стану АВТ здійснюють за допомогою зміни напруги живлення на підкладних плитах, водяного охолодження опорних плит, зміни конфігурації, розмірів і композиційного складу струмопровідних та теплоізоляційних елементів комірки. Виготовлення елементів комірки методом порошкової металургії із композиційно-дисперсних сумішей забезпечує зміну значень їх коефіцієнтів електроопору [152, 164] і теплопровідності в залежності від концентрації складових. Таким чином, в тому числі, можна здійснювати пошук оптимальних теплових умов нагрівання комірки з точки зору отримання необхідного рівня температури і топології ізотерм в робочому об'ємі.

З метою визначення ефективних значень коефіцієнтів електроопору і теплопровідності композиційних матеріалів (в нашому випадку це суміші графіту і діоксиду цирконію, графіту і хлориду цезію, хлориду цезію і діоксиду

цирконію), використовували модель узагальненого сингулярного наближення теорії випадкових функцій [179, 180]. З огляду на попередній досвід по моделюванню температурних полів в АВТ [128–131] такий підхід є виправданим. Відповідно до цієї моделі коефіцієнт теплопровідності N -компонентної суміші визначається наступним чином:

$$\lambda^* = \left[\sum_{i=1}^N x_i^V (\lambda_i + 2\langle\lambda\rangle)^{-1} \right]^{-1} - 2\langle\lambda\rangle, \quad (2.1)$$

де x_i^V – об’ємна концентрація i -ї фази, λ_i – коефіцієнт теплопровідності i -ї фази, $\langle\lambda\rangle$ – осереднена за правилом суміші теплопровідність композита, що підраховується як

$$\langle\lambda\rangle = \sum_{i=1}^N x_i^V \lambda_i. \quad (2.2)$$

Ефективне значення питомого електроопору композита визначається як $\rho^* = 1/\gamma^*$, де питома електропровідність композита

$$\gamma^* = \left[\sum_{i=1}^N x_i^V (\gamma_i + 2\langle\gamma\rangle)^{-1} \right]^{-1} - 2\langle\gamma\rangle, \quad (2.3)$$

а її осереднене значення

$$\langle\gamma\rangle = \sum_{i=1}^N x_i^V \gamma_i. \quad (2.4)$$

Об’ємна концентрація i -ї компоненти композита визначається як

$$x_i^V = \frac{V_i}{V^*} = \frac{m_i \rho^*}{m^* \rho_i} = x_i^m \frac{\rho^*}{\rho_i}, \quad (2.5)$$

де V – об’єм, m – маса, ρ – густина, x_i^m – масова концентрація i -ї фази, індекс $*$ вказує на ефективне значення відповідного параметра.

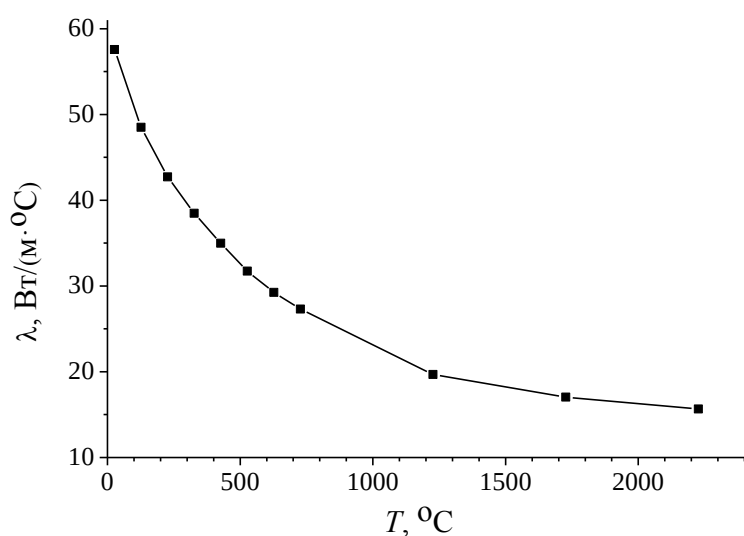
Після підсумування об’ємної (2.5) концентрації всіх фаз композита отримаємо

$$\sum_{i=1}^N x_i^m \frac{\rho^*}{\rho_i} = 1,$$

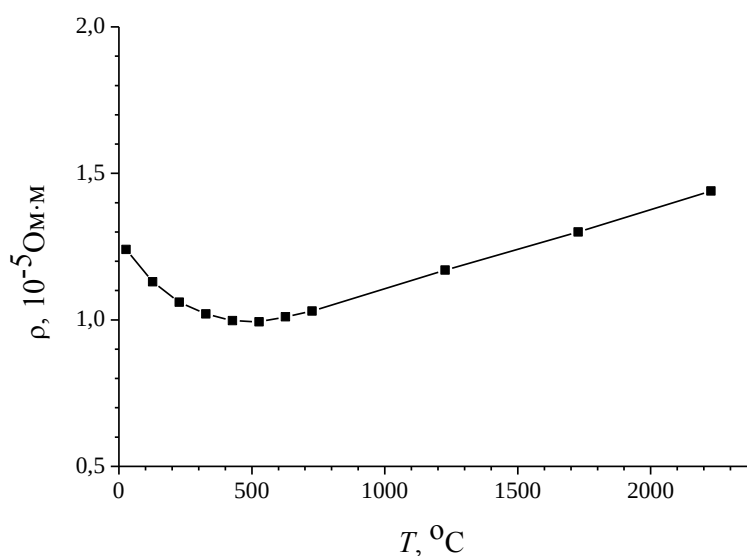
звідки визначаємо ефективну густину N -компонентного композита

$$\rho^* = \left(\sum_{i=1}^N \frac{x_i^m}{\rho_i} \right)^{-1}. \quad (2.6)$$

На рис. 2.6 наведено температурні залежності коефіцієнтів теплопровідності і електроопору осьового композиційного нагрівача, який використано в АВТ типу «тороїд-30». Для їх підрахунку скористались формулами (2.1–2.6). При цьому нагрівач виготовлено із суміші порошків графіту марки ГСМ-1 (40 % за масою) і ZrO_2 (60 % за масою), густина графіту становить 2100 кг/м^3 , ZrO_2 – 5680 кг/м^3 . Значення теплопровідності і електроопору графіту і діоксиду цирконію відповідають наведеним на рис. 2.1, 2.3, 2.4.



a



б

Рис. 2.6. Теплопровідність (а) і електропір (б) композиційного нагрівача.

2.4. Висновки

Проведений аналіз і узагальнення літературних даних з електро- і теплофізичних властивостей матеріалів, що використовують в АВТ, засвідчив їх значну температурну залежність в інтервалі температур, необхідних для проведення дослідів з вивчення розчинності нітриду галію в залізі і кристалізації нітриду галію методом T -градієнта.

З використанням моделі узагальненого сингулярного наближення теорії випадкових функцій наведено формули для розрахунку ефективних значень коефіцієнтів електроопору і теплопровідності композиційних матеріалів елементів комірки високого тиску.

РОЗДІЛ 3. МЕТОДИКА ЧИСЕЛЬНОГО МОДЕЛЮВАННЯ ЕЛЕКТРОРЕЗИСТИВНОГО НАГРІВАННЯ АВТ ТИПУ «ТОРОЇД»

В розділі представлено розроблену методику чисельного моделювання (за допомогою методу скінченних елементів) процесу резистивного нагрівання АВТ типу «тороїд», що включає математичну постановку зв'язаної стаціонарної задачі електро- і теплопровідності з урахуванням реального електричного і теплового впливу на зовнішніх контурах апарата, дозволяє досліджувати вплив конфігурації, властивостей матеріалів, композиційного складу елементів комірки, враховувати залежність провідних властивостей від температури. В цілому вказана методика описує тепловий стан АВТ включно з визначенням полів електропотенціалу, густини джерел джоулевого тепла, температури та її градієнта. Комп'ютерну симуляцію реалізовано за допомогою програмного комплексу ANSYS.

Моделювання проводили для двох типів апаратів («тороїд-30» і «тороїд-40»), які з технологічних причин були задіяні для дослідження розчинності нітриду галію у залізі та проведення експериментів з кристалізації нітриду галію методом T -градієнта. Визначені мінімально допустимі ступені дискретизації розрахункових схем АВТ типу «тороїд-30» та «тороїд-40», що забезпечують задовільну точність обчислених значень температури.

3.1. Математична модель процесу електрорезистивного нагрівання

В [181] зазначено, що дослідження процесів теплопередачі базуються на феноменологічному підході, який передбачає побудову математичних моделей, що описують основні закономірності та зв'язки макроскопічних характеристик для досліджуваного класу фізичних явищ. Складний процес переносу тепла умовно поділяють на більш прості: теплопровідність, конвекція і теплообмін випромінюванням [182].

В дійсності елементарні види теплообміну не відокремлені і в переважній більшості випадків один вид теплопереносу супроводжується іншим [183]. Явище

конвекції характерне для рідин і газів. Перенос тепла відбувається за рахунок переміщення в просторі елементарних частинок речовини. Теплопередача випромінюванням характерна для прозорого середовища і відбувається за рахунок переносу енергії у вигляді електромагнітних хвиль з подвійним взаємним перетворенням теплової енергії в променеву і назад. В даній роботі впливом конвекції і випромінювання на перенос тепла нехтуємо.

Явище теплопровідності являє собою процес розповсюдження теплової енергії при безпосередньому контакті окремих частин тіла або окремих тіл, які мають різну температуру. Рівняння теплопровідності є математичним виразом закону збереження енергії в твердій речовині. Теплопровідність (кондуктивна передача тепла) є єдиним видом теплопередачі в непрозорому твердому середовищі. За умови існування в середовищі градієнта температури тепло передається з високотемпературної області в низькотемпературну [184]. Швидкість переносу тепла за рахунок теплопровідності (кондуктивний тепловий потік) пропорційна градієнту температури. Зв'язок кондуктивного теплового потоку з розподіленням температури в середовищі визначається законом Фур'є. Для спрощення розглядаємо випадок стаціонарної теплопровідності (тобто вважаємо, що температура залежить лише від просторових координат і лишається незмінною в часі).

В нашому випадку тепловий стан комірки АВТ за умови її електрорезистивного нагрівання математично моделюється за допомогою розв'язання диференційних рівнянь електропровідності (Лапласа) і теплопровідності (Пуассона) [185], які за припущень про відсутність електричних зарядів і стаціонарність теплового режиму мають вигляд відповідно

$$\operatorname{div}[\gamma(T)\operatorname{grad}\phi] = 0, \quad (3.1)$$

$$\operatorname{div}[\lambda(T)\operatorname{grad}T] + \gamma(T)|\operatorname{grad}\phi|^2 = 0, \quad (3.2)$$

де γ – коефіцієнт електропровідності, T – температура, ϕ – потенціал електричного поля, λ – коефіцієнт теплопровідності, $\gamma(T)|\operatorname{grad}\phi|^2$ – питома потужність джерел джоулевого тепла. Рівняння (3.1), (3.2) доповнюються граничними умовами

$$\varphi = \varphi_{S_\varphi}, \quad (3.3)$$

$$T = T_{S_T}, \quad (3.4)$$

$$\mathbf{n} \cdot \lambda(T) \text{grad} T = -\alpha_{S_\alpha} (T - \theta), \quad (3.5)$$

де (3.3, 3.4) – граничні умови першого роду (Діріхле), що визначають значення на поверхні тіла відповідно електропотенціалу і температури; (3.5) – гранична умова третього роду, що враховує теплообмін між поверхнею тіла та навколишнім середовищем; S_φ , S_T , S_α – відповідно граничні поверхні, на яких задаються значення електропотенціалу, температури та умови конвекційного теплообміну; α_{S_α} – коефіцієнт тепловіддачі; θ – температура зовнішнього середовища.

Як показано у розділі 2, робочі температури в АВТ суттєво впливають на провідні властивості матеріалів його складових елементів. Отже, в нашому випадку задача нелінійна. Крім того задачу електро- і теплопровідності необхідно вирішувати у зв'язаній постановці. Це обумовлено необхідністю врахування залежності потужності джерел джоулевого тепла від градієнта електропотенціалу, який, в свою чергу, залежить від температури (див. рівняння (3.1), (3.2)).

Отже, для розв'язання нелінійної зв'язаної задачі електро- і теплопровідності для стаціонарного випадку необхідно розв'язати систему диференціальних рівнянь (3.1) і (3.2) за граничних умов (3.3)–(3.5). Крім того, рішення має задовольняти умовам збіжності з огляду на те що вирішується зв'язана задача електро- і теплопровідності. Враховуючи вищенаведене і зважаючи на відносну складність досліджуваних конструкцій АВТ, необхідність врахування температурної залежності електро- і теплофізичних властивостей матеріалів, переконуємося в тому, що отримати аналітичний розв'язок такої задачі неможливо.

Проведення натурних експериментів з визначення теплового стану АВТ є суттєво більш витратним процесом у порівнянні з його комп'ютерною симуляцією, причому на відміну від експерименту в результаті симуляції можна отримати шукані значення для всієї області дослідження. Крім того, при використанні комп'ютерного моделювання з'являється можливість вносити зміни

в геометрію досліджуваної області і змінювати властивості матеріалів. Це дозволяє швидко здійснювати оптимізацію за декількома параметрами. Для розв'язання системи рівнянь (3.1)–(3.5) доречно скористатись наближеними методами. На сьогодні метод скінченних елементів (МСЕ), що відноситься до одного із відгалужень діакоптики (способу дослідження складних систем методом їх розчленування), з огляду на практичну застосовність набув широкого розповсюдження при вирішенні наукових і прикладних інженерних задач завдяки розвитку і одночасному здешевленню розрахункових можливостей ЕОМ. Відсутність потужних ЕОМ для розв'язання систем алгебраїчних рівнянь великого розміру була стримуючим фактором для застосування МСЕ.

Вперше суть методу скінченних елементів, як варіанта методу Рітца, сформульована Курантом у 1943 р., але ця ідея не набула розповсюдження. В 1956 році Тернером, Клафом і Мартіном при аналізі двовірного напруженого стану були сформульовані засади методу скінченних елементів. В 1960 році Клаф ввів термін «скінченні елементи».

МСЕ розвивається у двох напрямках. Перший пов'язаний з інженерними методами розрахунку конструкцій [186], згідно другого напрямку МСЕ розвивається як чисельний варіаційно-різницевий метод [187].

Область використання МСЕ розширилась після застосування методів зважених нев'язок, зокрема метода Бубнова-Гальоркіна [188–189]. Завдяки цьому, на сьогодні МСЕ застосовують для розв'язання крайових задач і рівнянь з частинними похідними.

Суть методу скінченних елементів полягає у тому, що неперервну величину можна представити наближеною дискретною моделлю, що побудована на множині неперервних функцій, визначених на скінченній кількості підобластей.

Загальні правила, яких дотримуються при реалізації МСЕ:

1. Область дослідження дискретизується на скінченну кількість елементів;

2. Неперервна функція апроксимується поліномом для кожного елемента, причому поліноми зберігають неперервність величини на границях елемента. В свою чергу елементи мають спільні вузлові точки;

3. Для досліджуваної області визначають скінченну кількість точок (вузлів). Розрахункові вузлові значення шуканої величини ітераційно наближаються до значення неперервної функції і являються розв'язком задачі.

До переваг методу скінченних елементів відносять такі його можливості:

1. Розраховувати конструкцію, яка складається з різних матеріалів;
2. Апроксимувати фактично будь-яку область, оскільки об'єкти, що мають складну геометричну форму, дискретизуються на трикутні та прямокутні скінченні елементи (у двовимірній постановці) і тетраедри та гексаедри (у тривимірній постановці);
3. Реалізувати локальне згущення скінченноелементної сітки в зонах з суттєвими градієнтами шуканих параметрів;
4. Задавати змішані граничні умови.
5. Враховувати нелінійність фізичних властивостей матеріалів.
6. Розв'язувати зв'язані мультифізичні задачі.

В даний час МСЕ є найбільш розповсюдженим чисельним методом, що дозволяє розв'язувати задачі електро-, тепло-, масопереносу, механіки в багатьох галузях науки і техніки.

Розглянемо послідовність розв'язання сформульованої зв'язаної нелінійної стаціонарної задачі електро- і теплопровідності (3.1)–(3.5), яке у випадку необхідності визначення поля температури в АВТ розбито на такі кроки (рис. 3.1):

1. Введення вхідної інформації (електро-, теплофізичних характеристик матеріалів, граничних умов);
2. Розв'язання задачі електропровідності з визначенням поля електропотенціалу у першому наближенні;
3. Визначення поля густини джерел джоулевого тепла відповідно отриманих даних з розподілу електропотенціалу;

4. Розрахунок поля температури з урахуванням попередньо отриманого розподілу потужності густини джерел джоулевого тепла;
5. За невиконання умов збіжності у кожному вузлі скінченноелементної сітки $T_i - T_{i-1} < 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ (i – номер ітераційного наближення) – повторне розв’язання задачі електропровідності (крок 2) з одночасним корегуванням електро- і теплопровідних властивостей матеріалів складових елементів АВТ;
6. Задача вважається розв’язаною при виконанні умови збіжності у кожному вузлі скінченноелементної сітки.

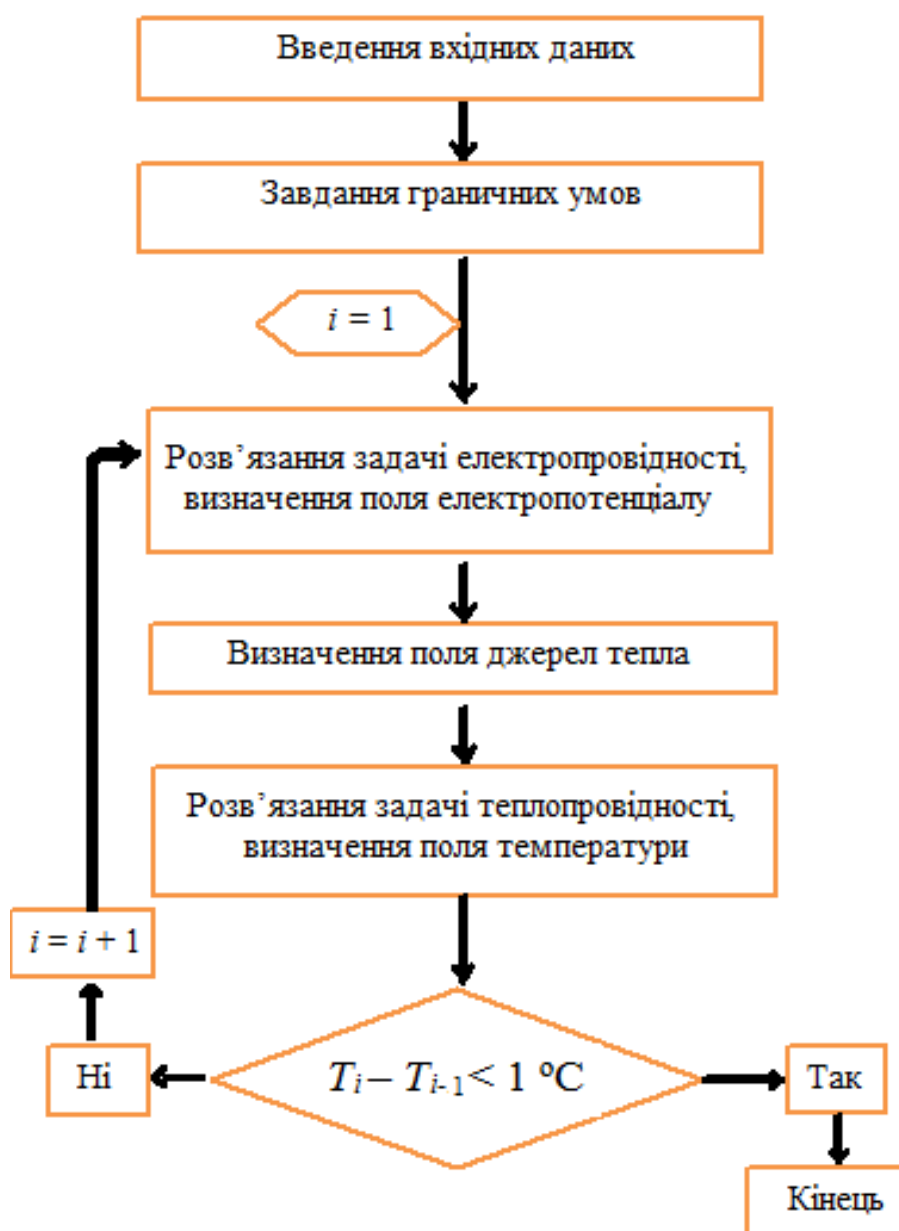


Рис. 3.1. Блок-схема алгоритму розв’язання зв’язаної стаціонарної задачі електро- і теплопровідності.

3.2. Програмне забезпечення для моделювання процесу електрорезистивного нагрівання апарата високого тиску

Для автоматизації процесу проектування виробів використовують CAD-системи (Computer-Aided Design). CAE-системи (Computer Aided Engineering) застосовують для моделювання і аналізу фізичних процесів. На даний час однією з найбільш розповсюджених систем є ANSYS [190–195], до переваг якої можна віднести сумісність з CAD/CAE системами інших виробників, «дружній» інтерфейс, застосування скінченноелементного аналізу (FEA), що забезпечує її універсальність.

Для розрахунків в даній роботі полів електричного потенціалу і температури в АВТ використовували пакет ANSYS з наступними етапами його застосування:

1. Обираємо розрахунковий модуль Thermal-Electric;
2. Розрахунок теплового стану може бути виконано як в двовимірній (2D), так і тривимірній (3D) постановці. З огляду на осьову симетрію АВТ, обираємо у вікні проєкту тип розрахунку 2D.
3. Імпортуємо в розрахунковий модуль геометричну модель досліджуваного об'єкту. Для створення геометричної моделі і внесення в неї необхідних змін застосовуємо CAD-систему AutoCAD. Для уникнення в подальшому проблем з скінченноелементною дискретизацією на даному етапі необхідно реалізувати спрощення фактичної геометрії, прибрати з неї несуттєві деталі, що не впливають на результати розрахунку.
4. У модулі роботи з базою даних матеріалів Engineering Data задаємо властивості матеріалів (коефіцієнти теплопровідності і електроопору) з урахуванням їх залежності від температури і тиску, що отримані у вигляді табличних даних із доступних джерел інформації (див. розділ 2).
5. Проводимо скінченноелементну дискретизацію досліджуваного об'єкта. Від якості побудови скінченноелементної сітки залежить точність розрахунків. З досвіду розрахунків і проведення експериментів відомо, що центральна зона

комірки – область з максимальними градієнтами температури і електропотенціалу. Крім того, тут розташовується реакційна зона. Корегувати електричний опір електропровідного ланцюга (і як наслідок тепловий стан комірки) будемо, змінюючи матеріал, співвідношення складу компонентів матеріалів (при використанні композитів), і внесенням змін в геометричні розміри елементів, з яких складається центральна частина комірки. Таким чином, згущення сітки має сенс здійснювати тільки в центральній частині комірки. Центральну частину комірки дискретизуємо на чотирикутні і трикутні елементи розміром до 0,2 мм (область максимального згущення), всі інші області – на трикутні розміром до 9 мм. Така дискретизація відповідає критерію збіжності ітераційного процесу до заданої точності розрахунку температурного поля, враховує особливості геометрії і протікання процесу електрорезистивного нагрівання.

6. Задаємо граничні умови шляхом введення на відповідних поверхнях відомих значень електричної напруги і температури, коефіцієнтів конвективного теплообміну АВТ з повітрям і водою, температури оточуючого середовища.

7. Обираємо області дослідження: АВТ, електрорезистивний ланцюг, центральна частина комірки із значними перепадами шуканих величин (реакційний об'єм). Для обраних областей, скориставшись вкладкою Solution, обираємо шукані величини (теплові, електричні характеристики). Результат отримуємо у вигляді полів температури, градієнта температури, вектора градієнта температури, електричної напруги, густини джерел джоулевого тепла. Програма дозволяє визначати шукані величини для окремих точок (Probe). Цією можливістю користуємось для визначення характеру впливу на тепловий стан комірки при варіюванні параметрів електрорезистивного ланцюга (зміна геометрії і композитного складу нагрівачів) і при зміні електрорезистивних властивостей ростового об'єму (зростання нової фази). В результаті отримуємо залежності, аналіз яких дозволяє конструювати комірки і обґрунтовано модифікувати їх, отримуючи бажаний тепловий стан в реакційному об'ємі.

3.3. Постановка задачі електрорезистивного нагрівання апаратів високого тиску типу «тороїд»

Проектування нових і модернізація існуючих комірок, призначених для проведення науково-дослідних робіт, пов'язаних з НРНТ-обробкою зразків, в тому числі з використанням методу температурного градієнта, значно полегшується за умови комп'ютерного моделювання полів температури і її градієнтів. Використання обчислювальної техніки для вирішення такої задачі дозволяє встановити конфігурації, склади резистивних і теплоізоляційних елементів комірки, які забезпечують необхідні розподіли температури для дослідження розчинності GaN у Fe та НРНТ-кристалізації GaN, одержати закономірні залежності між геометричними параметрами, складом композиційних елементів АВТ і розподілом температури в реакційному і кристалізаційному об'ємах комірок, змодельовати закономірності зміни теплового стану комірки високого тиску в процесі зростання зони кристалізації GaN.

Виходячи з наявності осі симетрії АВТ, аргументами шуканих функцій будуть тільки координати r , z . Оскільки АВТ не має горизонтальної площини, розглядали 1/2 осьового переріза апарата. Отже, процес електрорезистивного нагрівання АВТ для визначення теплового стану комірки моделювали в осесиметричній постановці.

Систему зв'язаних нелінійних рівнянь з граничними умовами (3.1)–(3.5) розв'язували методом скінченних елементів за покрокової корекції властивостей матеріалів до досягнення заданого критерію збіжності ($T_i - T_{i-1} < 1^\circ\text{C}$, де i – номер ітераційного наближення). В якості програмного забезпечення використовували пакет ANSYS (академічну версію) [190–195].

Геометрію комірки моделювали в стисненому стані, коли під впливом зусилля преса відстань між блок-матрицями складала 2,7 мм, матеріал контейнера піддався пластичній деформації з утворенням замикаючого ущільнення. Після зняття навантаження розміри циліндричного реакційного об'єму АВТ типу «тороїд-30» для дослідження розчинності GaN у Fe складали – висота – 4 мм,

діаметр – 6 мм, а кристалізаційного об'єму АВТ типу «тороїд-40» для вирощування кристалів GaN – висота – 8,6 мм, діаметр – 15,8 мм.

Розрахункову схему АВТ і граничні умови показано на рис. 3.2 Для розв'язання задачі електропровідності на верхній торцевій поверхні підкладної плити 3 задавали відповідне значення електروпотенціалу, на нижній торцевій поверхні підкладної плити – нульовий потенціал. Граничні умови для задачі теплопровідності задавали наступним чином. На торцевих поверхнях верхньої і нижньої підкладних плит – температура 40 °С (заміряна експериментально). На бічних поверхнях верхнього і нижнього блоків скріплюючих кілець 4, що примусово охолоджуються водою, – умови конвективного теплообміну (температура води – 20 °С, коефіцієнт тепловіддачі – 7600 Вт/(м²·°С)). На бічних поверхнях верхньої і нижньої підкладних плит 3 і блоках скріплюючих кілець 5 – умови конвективного теплообміну з повітрям (температура навколишнього середовища – 20 °С, коефіцієнт тепловіддачі – 50 Вт/(м²·°С)). Між поверхнями скріплюючих кілець 5 виконується умова теплоізоляції. Відповідні значення коефіцієнтів тепловіддачі і температури оточуючого середовища, а також умова теплоізоляції між поверхнями скріплюючих кілець були попередньо обґрунтовані в роботах О.А. Будяка [107, 108]. Описані граничні умови для АВТ типу «тороїд-30» діють і для АВТ типу «тороїд-40», окрім значення електропотенціалу, прикладеного до верхньої торцевої поверхні підкладної плити.

На рис. 3.3 наведено схему дискретизації АВТ типу «тороїд». Локальне згущення реалізували в центральній частині комірки з очікуваними суттєвими значеннями градієнтів електропотенціалу і температури. На рисунку складові частини АВТ дискретизовані на трикутні скінченні елементи з розміром до 9 мм, комірки – на трикутники з розміром до 0,2 мм, причому кількість вузлів в комірці склала ~70 % від загальної.

На рис. 3.4 наведено комірку апарата типу «тороїд-30», сконструйовану для проведення дослідів з визначення розчинності нітриду галію у розплаві армко-заліза. Функціональне призначення елементів спорядження комірки полягає в наступному. Об'єкт дослідження 1 – зразок армко-заліза, в якому відбувається

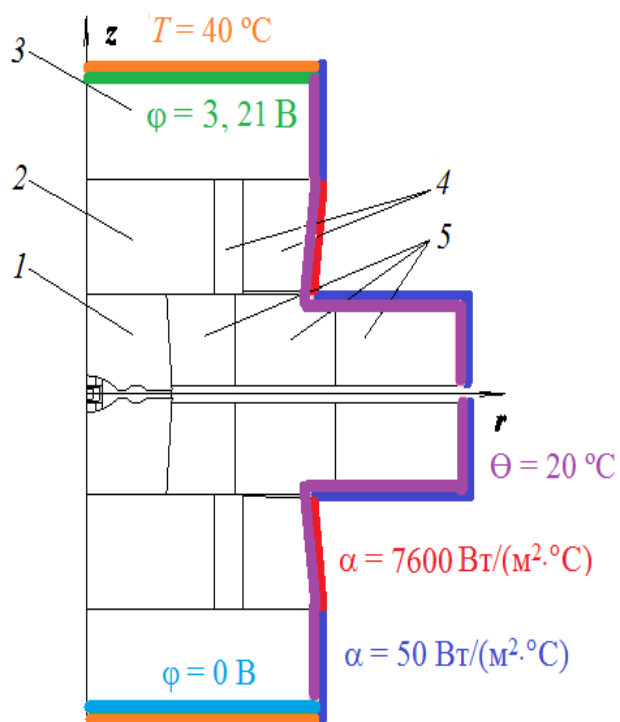


Рис. 3.2. Розрахункова схема і граничні умови для АВТ типу «тороїд»: 1 – матриця (ВК6); 2 – вставка опорної плити (ВК15); 3 – підкладна плита (ШХ15); 4, 5 – скріплюючі кільця відповідно опорної плити і блок-матриці (35ХГСА).

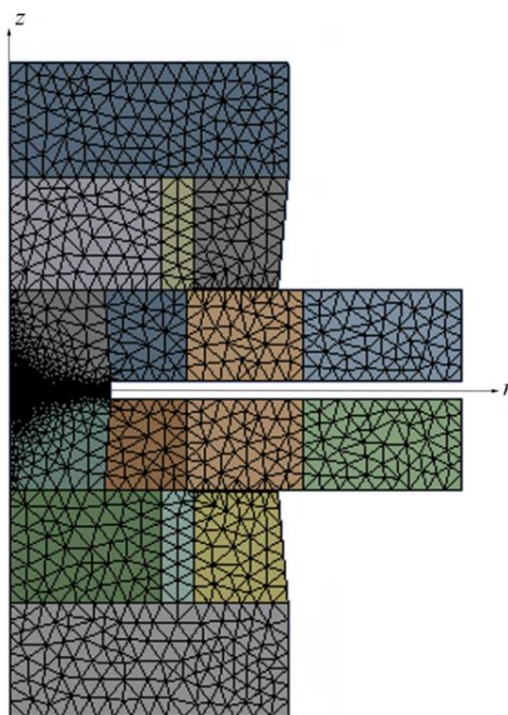


Рис. 3.3. Скінченноелементна сітка для АВТ.

розчинення GaN за дії НРНТ-параметрів. 2 – джерело GaN. Торцевий і трубчастий нагрівачі 4, 7 з графіту МГ-1 є головними резистивними елементами. Теплоізоляційна капсула 3 із суміші CzCl і ZrO_2 захищає зразок від хімічно активного графіту. Осьовий нагрівач 5 є допоміжним композиційним (суміш графіту ГСМ з ZrO_2) резистивним елементом, який дозволяє суттєво впливати на топологію температурного поля у комірці, регулювати осьовий градієнт температури в досліджуваному зразку $\text{Fe} + \text{GaN}$ шляхом зміни співвідношення вмісту компонентів нагрівача та його геометричних розмірів, тобто – його електричного опору. Для виготовлення композиційних нагрівачів використовують методи порошкової металургії, що забезпечує можливість змінювати їх резистивні властивості шляхом зміни складу дисперсно-композиційного матеріалу [152, 164]. Теплоізоляційне кільце 6 з пірофіліту ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) зменшує тепловий потік з центральної зони комірки і теплове навантаження на силові елементи АВТ. Контейнер 8 із літографського каменю виконує роль теплоізолятора і деформуючого ущільнювача центральної зони комірки.

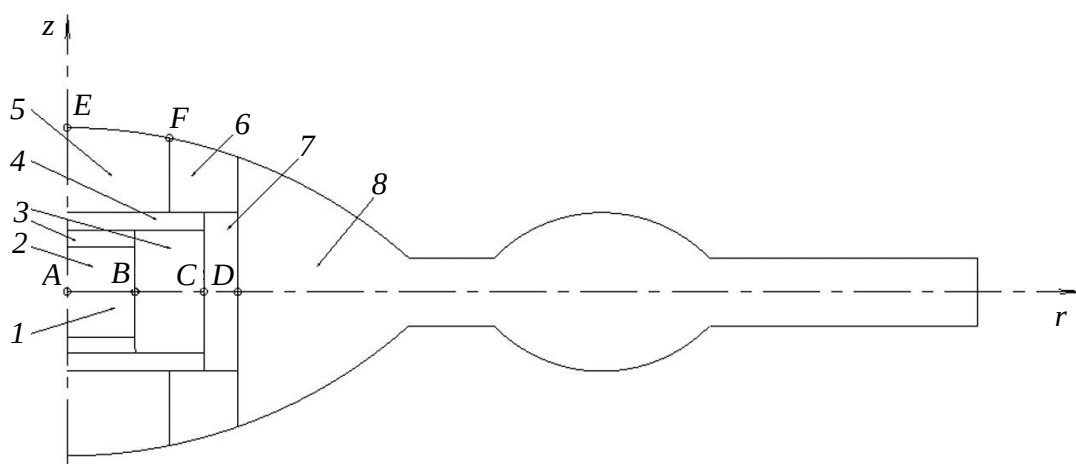


Рис. 3.4. Комірка АВТ типу «тороїд-30» для проведення експериментів з визначення розчинності нітриду галію у розплаві армко-заліза: 1 – зразок армко-заліза; 2 – зразок GaN; 3 – теплоізоляційна капсула ($\text{CzCl} + 10 \text{ мас. \% ZrO}_2$); 4 – торцевий нагрівач (графіт МГ-1); 5 – осьовий композиційний нагрівач (графіт ГСМ-1 + ZrO_2); 6 – теплоізоляційне кільце (пірофіліт); 7 – трубчастий нагрівач (графіт МГ-1); 8 – контейнер (літографський камінь); A–F – характеристичні точки.

Центральний модуль комірки складається з подвійної капсули:

1) зовнішня капсула з графіту (елементи 4, 7 на рис. 3.4), це фактично частина системи нагрівання;

2) внутрішня капсула з суміші хлористого цезію і діоксиду цирконію (елементи 3 на рис. 3.4).

Зразок контактуючої пари GaN–Fe розташований у центральній частині внутрішньої капсули, так щоб він був відокремлений від нагрівача.

Передбачалося, що використання капсули CsCl + ZrO₂ суттєво поліпшить гідростатичність середовища, що оточує зразок, і таким чином забезпечить однорідність баричних умов стискання.

На рис. 3.5 представлено комірку апарата типу «тороїд-40», сконструйовану для проведення дослідів з кристалізації нітриду галію методом T -градієнта. Комірка АВТ типу «тороїд-30», в якій проводили дослідження розчинності GaN у Fe, непридатна для ефективного застосування метода температурного градієнта, тому використовували АВТ типу «тороїд-40». Цей апарат спроможний генерувати необхідні p, T -параметри, що відповідають області термодинамічної стабільності GaN. Крім того, вибір АВТ типу «тороїд-40» для проведення експериментів з кристалізації нітриду галію обумовлений тим, що об'єм його комірки дозволяє реалізувати і оптимізувати різні технічні рішення щодо її спорядження, які мають значно покращити умови термобаричної дії та дати можливість варіювати величину градієнта температури та, за необхідності, забезпечити однорідність поля температури у кристалізаційному об'ємі.

Елементи спорядження комірки на рис. 3.5 мають наступне функціональне призначення. Теплоізоляційний диск 1 і зовнішній теплоізоляційний елемент 11 (хлорид цезію (98 мас. %) + графіт ГМЗ (2 мас. %)) зменшують теплове навантаження на обладнання, а саме на твердосплавну матрицю із ВК6. Струмopровідні диски з терморозширеного графіту 2, 4 поліпшують якість електричного контакту між струмopровідними елементами, а також здійснюють вплив на теплове поле, сприяючи горизонтальній орієнтації ізоліній температури. Торцеві нагрівачі 3, 12 – допоміжні композиційні (суміш графіту ГСМ з ZrO₂)

резистивні елементи, що за рахунок зміни концентрації графіту [152, 164] змінюють свої електрорезистивні властивості і відповідно здійснюють вплив на топологію ізоліній і градієнт температури у кристалізаційному об'ємі. Крім того, тепловий стан кристалізаційного об'єму можна варіювати за рахунок зміни концентрації графіту у верхньому і нижньому торцевих нагрівачах. Ізоляційний контейнер 5, 8 із суміші хлориду цезію і діоксиду цирконію захищає кристалізаційний об'єм від хімічно активного графіту. Струмopідвід 6 з графіту ГСМ-1 замикає електричний ланцюг. Головний резистивний елемент – трубчастий нагрівач 9, зроблений з графіту ГСМ-1, слугує досягненню робочих значень температури у кристалізаційному об'ємі. Зовнішній контейнер 13 з пірофіліту зменшує тепловий потік з центральної зони комірки. Заусенець 14 з літографського каменю ущільнює зону високого тиску.

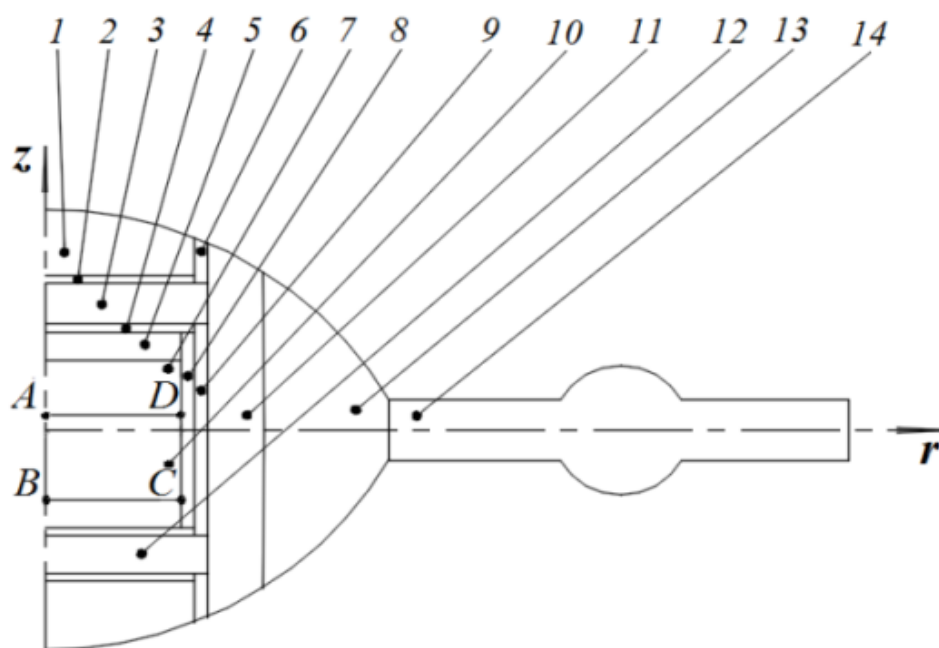


Рис. 3.5. Комірка АВТ типу «тороїд-40»: 1 – теплоізоляційний диск (CzCl + графіт); 2, 4 – струмопровідні диски (терморозширений графіт); 3, 12 – торцеві нагрівачі (ZrO_2 + графіт); 5, 8 – елементи ізоляції (CzCl + ZrO_2); 6 – струмопідвідне кільце (графіт); 7 – джерело нітриду галію; 9 – трубчастий нагрівач (графіт); 10 – кристалізаційний об'єм (Fe-Ga-N); 11 – зовнішній теплоізоляційний елемент (CzCl + графіт); 13 – контейнер (літографський камінь); 14 – заусенець (пресований кальцит); A–D – характеристичні точки.

3.4. Дослідження впливу ступеня скінченноелементної дискретизації на точність рішення зв'язаної задачі електро- і теплопровідності

Дослідження впливу ступеня скінченноелементної дискретизації АВТ дозволить побудувати сітку, що одночасно забезпечить наперед задану точність розв'язку і оптимізує (зменшить) обчислювальні витрати, що є важливим за необхідності проведення великої кількості розрахунків за незмінної геометрії або при внесенні несуттєвих змін в геометрію досліджуваної конструкції апарата. З метою досягнення прийнятної точності рішення з використанням МСЕ необхідно зменшувати розміри скінченних елементів [186]. Виконання умови збіжності скінченноелементної апроксимації передбачає асимптотичний характер графіку зміни шуканої величини при необмеженому згущенні сітки скінченних елементів. Але використання скінченних елементів з розміром не більше 1 мм для всього АВТ призводить до значних витрат часу на комп'ютерні розрахунки і є невиправданим. Тому необхідно робити локальне згущення скінченноелементної сітки. В нашому випадку згущення сітки скінченних елементів здійснювали в області з прогнозованими значними градієнтами температури і електропотенціалу, тобто в центральній області комірки. Крім того було порівняно збіжність рішення за дискретизації комірки на трикутні скінченні елементи і за умови домінування прямокутних скінченних елементів.

Досліджували збіжність рішення зв'язаної задачі електрорезистивного нагрівання при визначенні теплового стану комірки апарата типу «тороїд-30» наступним чином [197]. Використовували набір з 10 сіток, що генеруються при рівномірному зростанні параметра згущення. АВТ дискретизували на трикутні скінченні елементи з розміром до 9 мм. Для розбиття на скінченні елементи центральної частини комірки застосовували три- і чотиривузлові елементи (трикутні і чотирикутні), при цьому кількість вузлів сітки змінювали від 6307 до 60407 при використанні трикутних елементів і від 6168 до 46531 при використанні комбінації трикутних і чотирикутних елементів. Розмір елемента в центральній частині комірки змінювали від 0,9 до 0,09 мм. Розрахунки проводили

для значення температури в характеристичній точці A в $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (див рис. 3.4). Характер розбиття на скінченні елементи показано на рис. 3.6. Вплив ступеня скінченноелементної дискретизації на збіжність рішення для контрольних точок $A-F$ (див. рис. 3.4) показано на рис. 3.7.

Оптимальною є дискретизація на комбіновані трикутні з чотирикутними елементи. Причому розмір чотирикутного елемента в центральній частині комірки – $0,2\text{ мм}$, все інше дискретизується на трикутні елементи з розмірами до 9 мм . За такої дискретизації прийнятна точність досягається при кількості вузлів у 14669 . За дискретизації виключно на трикутні елементи із дотриманням попередньо описаної схеми згущення сітки прийнятна точність досягається при кількості вузлів у 18711 .

Для дослідження збіжності рішення задачі електро- і теплопровідності для апарата типу «тороїд-40» визначили зміну температури в характеристичних точках A, B, D (див. рис. 3.5) за умови згущення скінченноелементної сітки в центральній частині комірки. Температура в контрольній точці A – $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для розрахунків використовували 10 сіток, які відрізнялись розміром елементів в центральній частині комірки. Розмір елемента змінювали від $0,9$ до $0,09\text{ мм}$ з кроком у $0,1\text{ мм}$.

Також досліджували вплив на збіжність двох методів розбивки: на трикутні елементи (кількість вузлів змінювали від 5230 до 164122) і комбіновані (трикутні з чотирикутними) елементи (від 4815 до 122984). На рис. 3.8 – приклади дискретизації. Як видно з графіків (рис. 3.9), оптимальною є комбінована дискретизація на трикутні з чотирикутними елементи, так як дозволяє досягти прийнятної точності рішення при кількості вузлів у 28153 проти 36506 при розбивці на трикутні елементи, причому розміри елементів в центральній частині комірки становили не більше $0,2\text{ мм}$ для обох випадків.

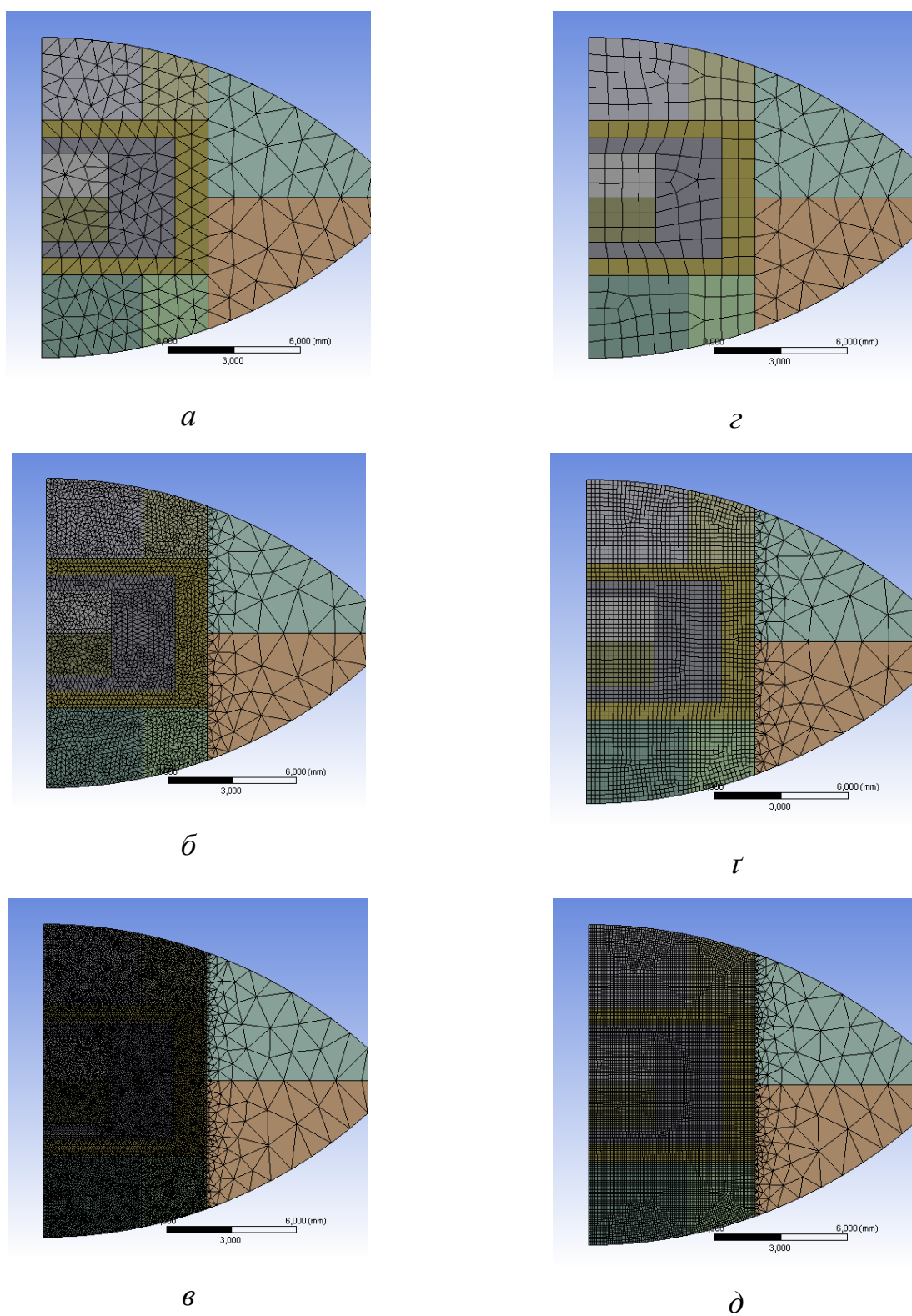


Рис. 3.6. Схема дискретизації комірки АВТ типу «тороїд-30» на трикутні (*a–в*) і комбіновані (трикутні з чотирикутними) (*z–д*) елементи з розмірами в центральній частині у 0,9 (*a, z*), 0,2 (*б, r*) та 0,09 мм (*в, д*).

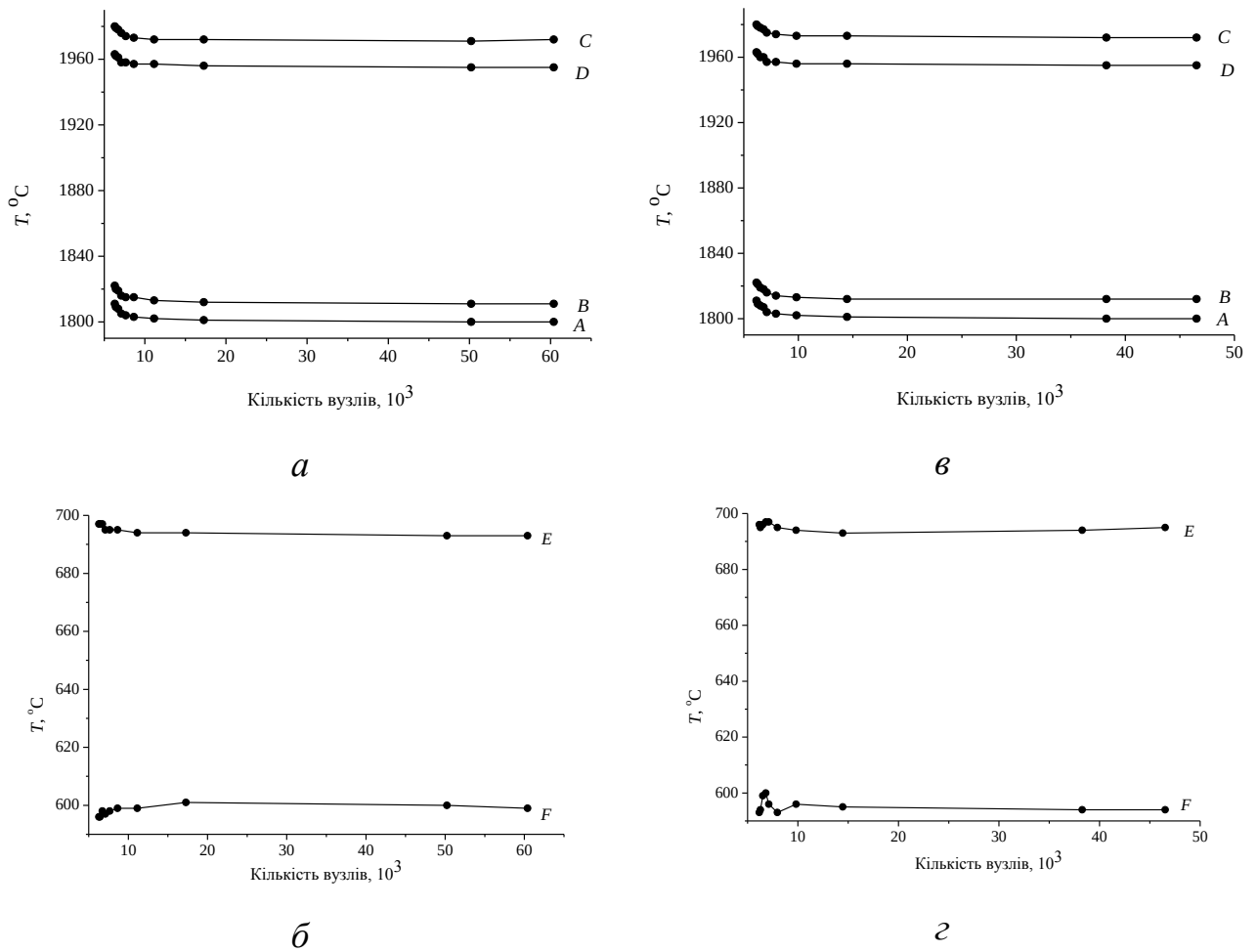


Рис. 3.7. Вплив ступеня дискретизації на збіжність рішення зв'язаної задачі електро- і теплопровідності в характеристичних точках комірки при дискретизації на трикутні (*a*, *б*) і комбіновані (трикутні з чотирикутними) (*в*, *г*) елементи.

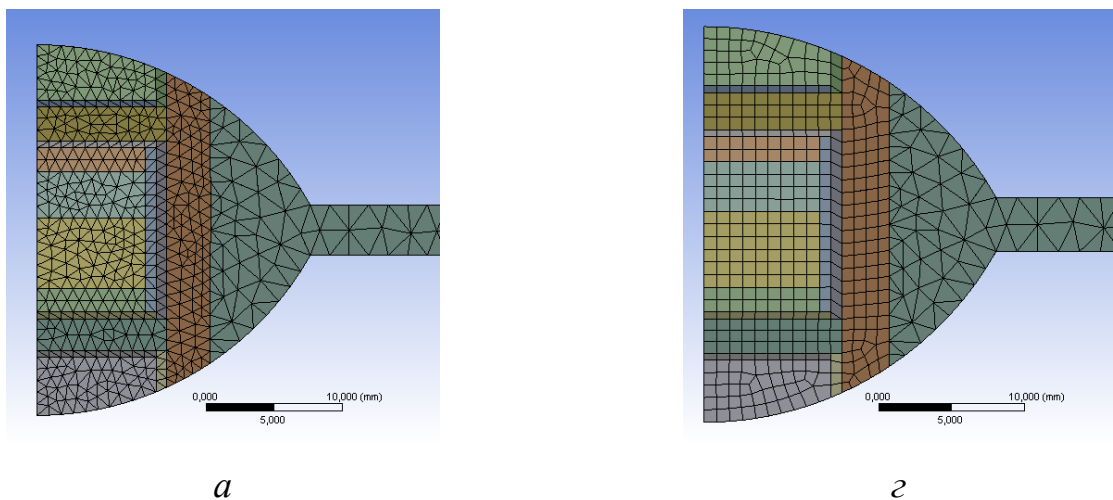


Рис. 3.8 (початок). Схема дискретизації комірки АВТ типу «тороїд-40» на трикутні (*a–в*) і комбіновані (трикутні з чотирикутними) (*г–д*) елементи з розмірами в центральній частині у 0,9 (*a*, *г*), 0,2 (*б*, *в*) та 0,09 мм (*в*, *д*).

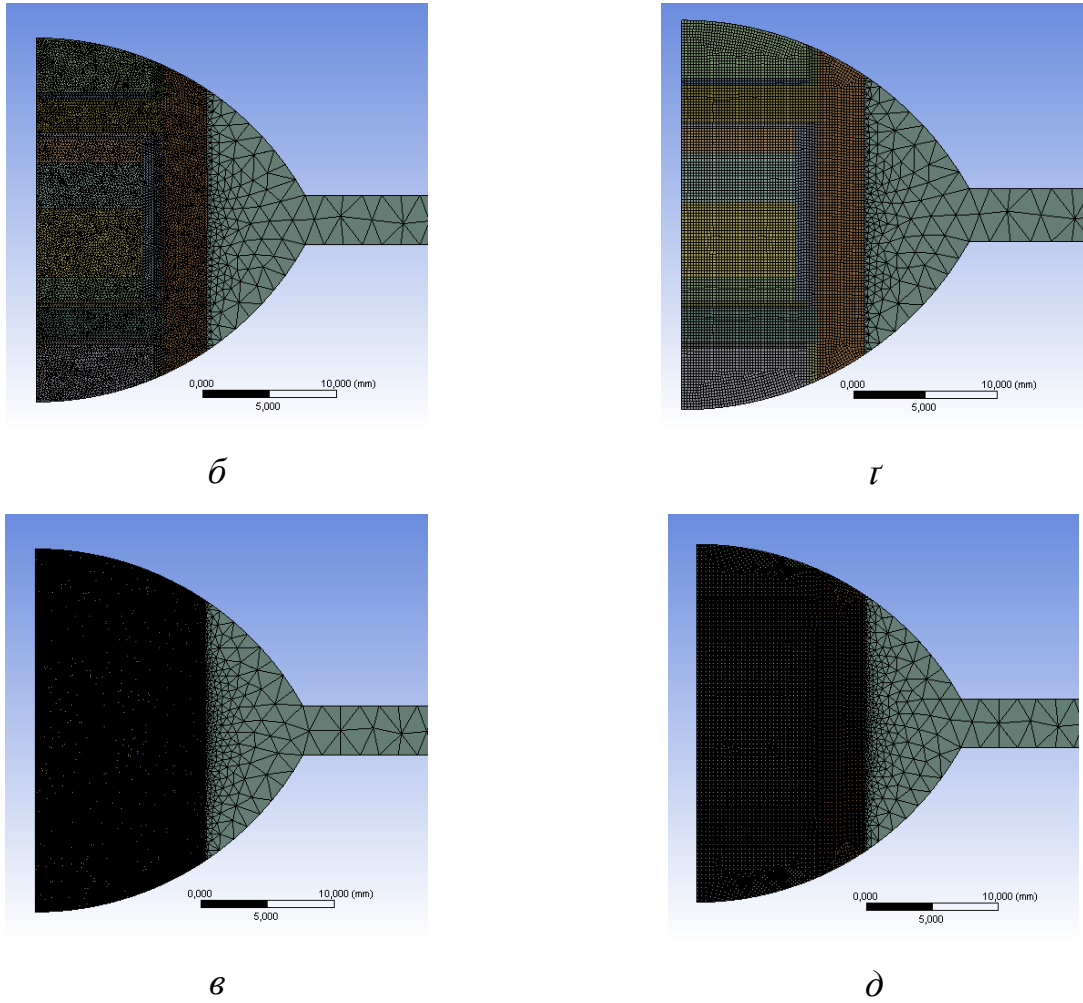


Рис. 3.8 (закінчення).

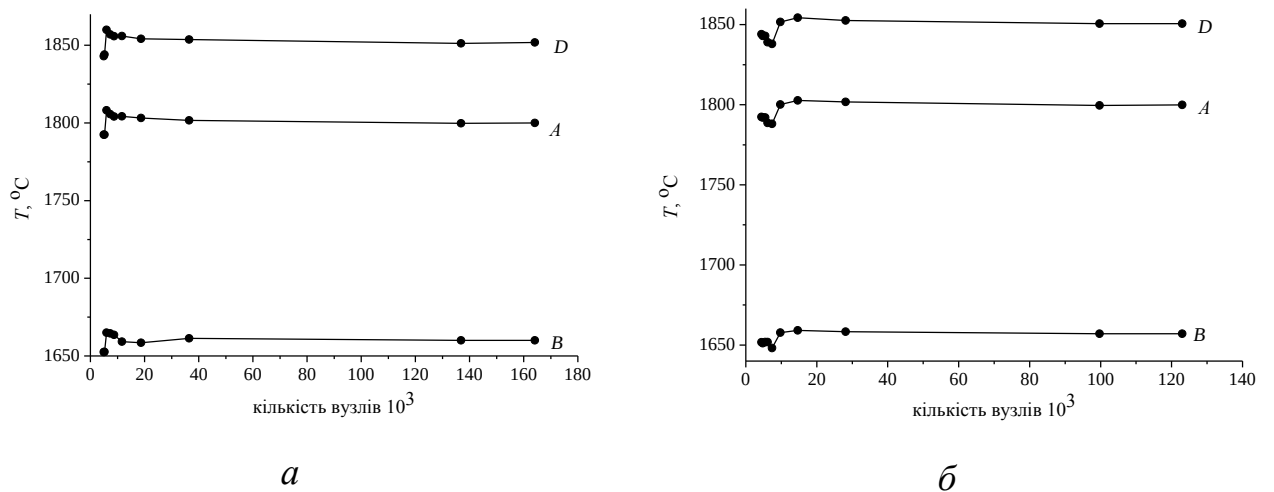


Рис. 3.9. Вплив ступеня дискретизації на збіжність рішення зв'язаної задачі електро- і теплопровідності в характеристичних точках комірки при дискретизації на трикутні (*а*) і комбіновані (трикутні з чотирикутними) (*б*) елементи.

3.5. Висновки

1. Розроблено методику моделювання резистивного нагрівання АВТ, що дає можливість аналізувати тепловий стан комірки для вивчення розчинності нітриду галію у залізі і кристалізації нітриду галію з урахуванням температурних залежностей провідних властивостей елементів АВТ і ефективних значень властивостей композиційних матеріалів. Програмне забезпечення дозволяє проводити сумісний розрахунок полів електропотенціалу, густини джерел джоулевого тепла, температури та її градієнтів для геометрично складної конструкції АВТ.

2. Обґрунтовано вибір області локального згущення скінченноелементної сітки (центральна зона комірки). Знайдено оптимальне згущення та вибрано форми елементів для дискретизації розрахункової схеми АВТ. Комбінована дискретизація з використанням трикутних і чотирикутних елементів дозволила зменшити час розв'язання зв'язаної задачі електро- і теплопровідності в порівнянні із дискретизацією на трикутні елементи. Визначено, що при дискретизації розрахункових схем АВТ типу «тороїд-30» та АВТ типу «тороїд-40» до значень відповідно у ~ 15000 і ~ 28000 вузлів вдається забезпечити задовільну точність обчислених значень температури.

РОЗДІЛ 4. МОДЕЛЮВАННЯ УМОВ НАГРІВАННЯ КОМІРКИ ВИСОКОГО ТИСКУ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗЧИННОСТІ GaN У Fe І КРИСТАЛІЗАЦІЇ GaN В СИСТЕМІ Fe–Ga–N

В розділі наведені результати моделювання умов електрорезистивного нагрівання АВТ для дослідження розчинності нітриду галію у залізі і кристалізації нітриду галію в розчин-розплавній системі Fe–Ga–N. Визначені електричні і теплові поля в АВТ і його складових частинах. Комп'ютерне моделювання здійснено з урахуванням впливу температури (і тиску у випадку графіту ГСМ-1 і хлориду цезію) на значення електроопору і теплопровідності використаних матеріалів. Для композиційних матеріалів розраховані ефективні значення провідних властивостей (див. розділ 2).

Отримані результати дозволили реалізувати конструктивні рішення, метою яких є створення необхідного теплового стану комірок, що забезпечує успішне проведення дослідження розчинності нітриду галію в залізі і кристалізації нітриду галію. Зважаючи на досвід використання АВТ типу «тороїд» при кристалізації алмазів, для першої серії дослідів необхідним вважали тепловий стан, за якого ізотерми в реакційному об'ємі мають горизонтальну орієнтацію, радіальний градієнт температури є близьким до нуля, осьовий – до 13 °С/мм. Мінімум температури знаходиться в зародковій площині, максимум – в джерелі GaN. Ці умови є необхідними для реалізації методу температурного градієнта. В якості розчинника використано армко-залізо.

Розрахунки проведено для двох конструкцій комірки (див. рис. 3.4, 3.5), що використані для АВТ типу «тороїд-30» [198–201] і «тороїд-40» [198, 202–209]. Необхідну для проведення експериментів температуру в контрольних точках комірки отримували зміною електричного потенціалу на верхній підкладній плиті. Для АВТ типу «тороїд-30» досліджено вплив на тепловий стан реакційного об'єму зміни композиційного складу осьового нагрівача і геометричних параметрів трубчастого нагрівача. Для АВТ типу «тороїд-40» досліджено тепловий стан кристалізаційного об'єму при зростанні фронту кристалізації GaN і

зміні концентрації графіту в торцевих нагрівачах. Досліджено схему спорядження комірки комбінованими торцевими нагрівачами, що мінімізують осьовий градієнт температури в кристалізаційному об'ємі.

З використанням даних моделювання побудовано графіки залежності температури в контрольних точках, зміни температури між контрольними точками і максимального перепаду температури в досліджуваних областях від зміни провідних властивостей електрорезистивного ланцюга. Електро- і теплопровідні властивості ланцюга змінювали варіюванням розмірів і концентрацій складових його елементів (у випадку використання композиційних матеріалів). Досліджено вплив зростаючої зони кристалізації GaN на тепловий стан ростового об'єму. Отримані результати комп'ютерної симуляції дозволили обґрунтувати внесення змін в конструкції комірок.

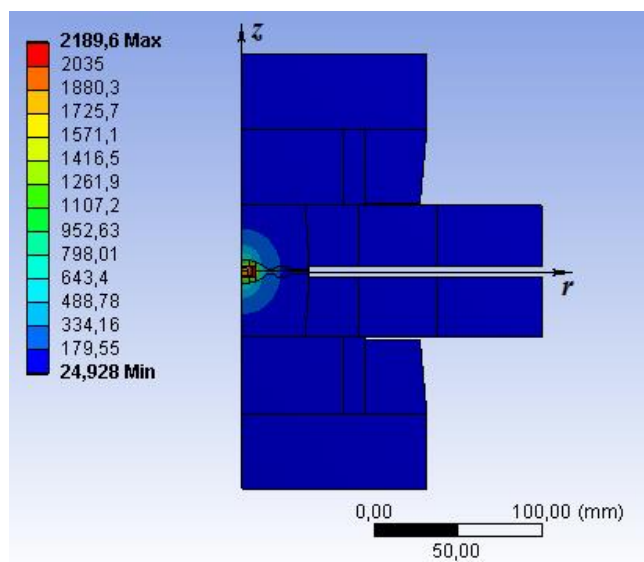
4.1. Тепловий стан комірки АВТ типу «тороїд-30» для дослідження розчинності GaN у Fe

Для АВТ типу «тороїд-30» за заданих граничних умов (див. рис. 3.2) розраховували електричне і теплові поля. Для комірки і досліджуваних зразків 1, 2 (див. рис. 3.4) визначили теплові поля (температури, градієнта температури, вектора градієнта температури) за умови зміни складу осьового композиційного нагрівача 5 і товщини стінки трубчастого нагрівача 7. Визначили розташування температурних максимумів і мінімумів в залежності від композиційного складу осьового нагрівача.

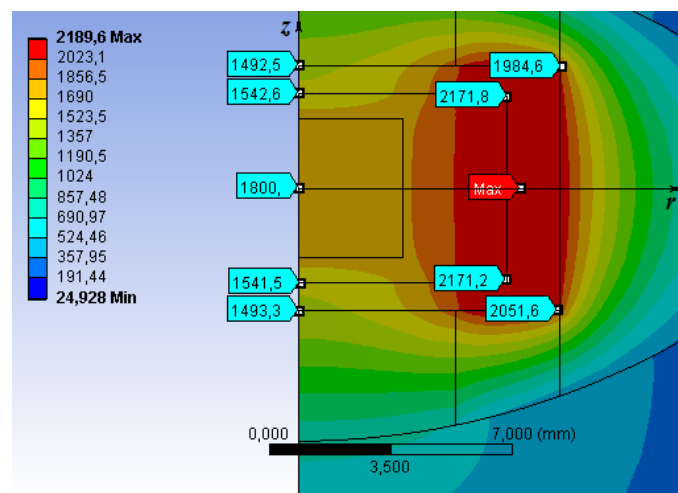
4.1.1. Електричні і теплові поля

Спочатку були розраховані поля температури, електричної напруги, густини джерел джоулевого тепла (рис. 4.1) за наступних умов: товщина стінки трубчастого нагрівача – 1,5 мм, осьовий нагрівач складається із ZrO_2 (40 % за масою) і графіту ГСМ (60 % за масою) [199–201]. Концентрація компонентів

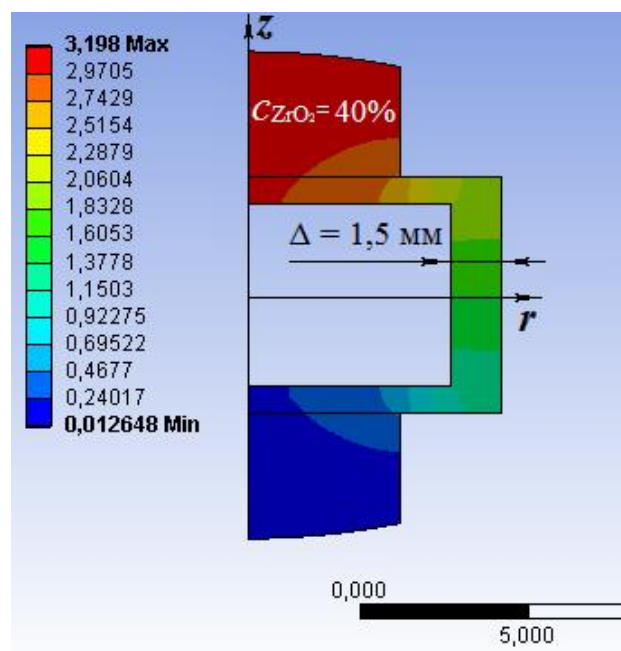
верхнього і нижнього нагрівачів однакова. Температура в контрольній точці *A* (див. рис. 3.4) – 1800 °С, граничні умови наведені на рис. 3.2. Отримані дані дають попереднє уявлення про процес електрорезистивного нагрівання АВТ.



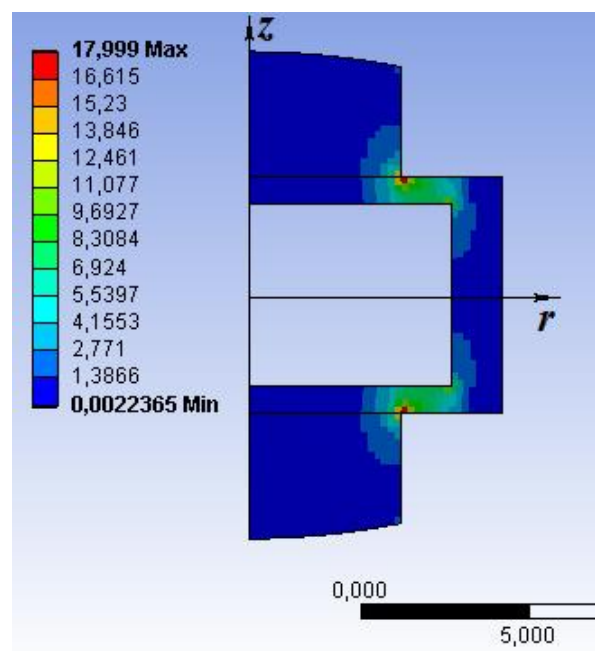
a



б



в



г

Рис. 4.1. Поля температуры, °С в АВТ (а), температуры (б), напруги, В (в) і густини джерел джоулевого тепла, Вт/мм³ (г) в комірці.

4.1.2. Вплив товщини стінки трубчастого нагрівача на тепловий стан комірки

Для визначення впливу геометричних параметрів елементів комірки на її тепловий стан проведено розрахунки температурного поля за різних значень товщини стінки трубчастого нагрівача. Початкове значення товщини стінки становило 1,5 мм, за якого температура в центрі комірки дорівнювала 1800 °С (див. рис. 4.1, б), напруга на підкладних плитах апарата становила 3,21 В. За фіксованого значення напруги змінювали товщину стінки трубчастого нагрівача від 1,0 до 2,1 мм з інтервалом в 0,1 мм. Отримали, що температура в центрі комірки змінюється лінійно від 1580 до 2059 °С під час зміни товщини стінки нагрівача (рис. 4.2). Збільшення товщини стінки нагрівача веде до незначного (на 2 °С) збільшення максимального перепаду температури в досліджуваному зразку (рис. 4.3), що забезпечує можливість його дослідження в широкому температурному інтервалі без зміни ступеня однорідності його теплового стану. Температурні поля в комірці (рис. 4.4) дають можливість оцінити теплове навантаження на твердосплавну матрицю (див. рис. 3.3) і демонструють, що температура у верхній матриці більша ніж у нижній. Варто відзначити, що у разі збільшення товщини стінки нагрівача від 1,6 до 1,7 мм відбувається зміщення точки максимуму температури в АВТ (див. рис. 4.4, а, в).

4.1.3. Вплив концентрації ZrO_2 в осьовому нагрівачі на тепловий стан комірки

Для дослідження впливу властивостей матеріалів елементів комірки на її тепловий стан провели розрахунки за умови зміни концентрації складових осьового нагрівача 5 (див. рис. 3.4). Осьовий нагрівач складається з суміші ZrO_2 і графіту ГСМ. Змінювали вміст ZrO_2 в інтервалі 0–85 % (за масою), з кроком у 10 % (окрім останнього кроку у 5 %). Товщина трубчастого нагрівача – 1,5 мм.

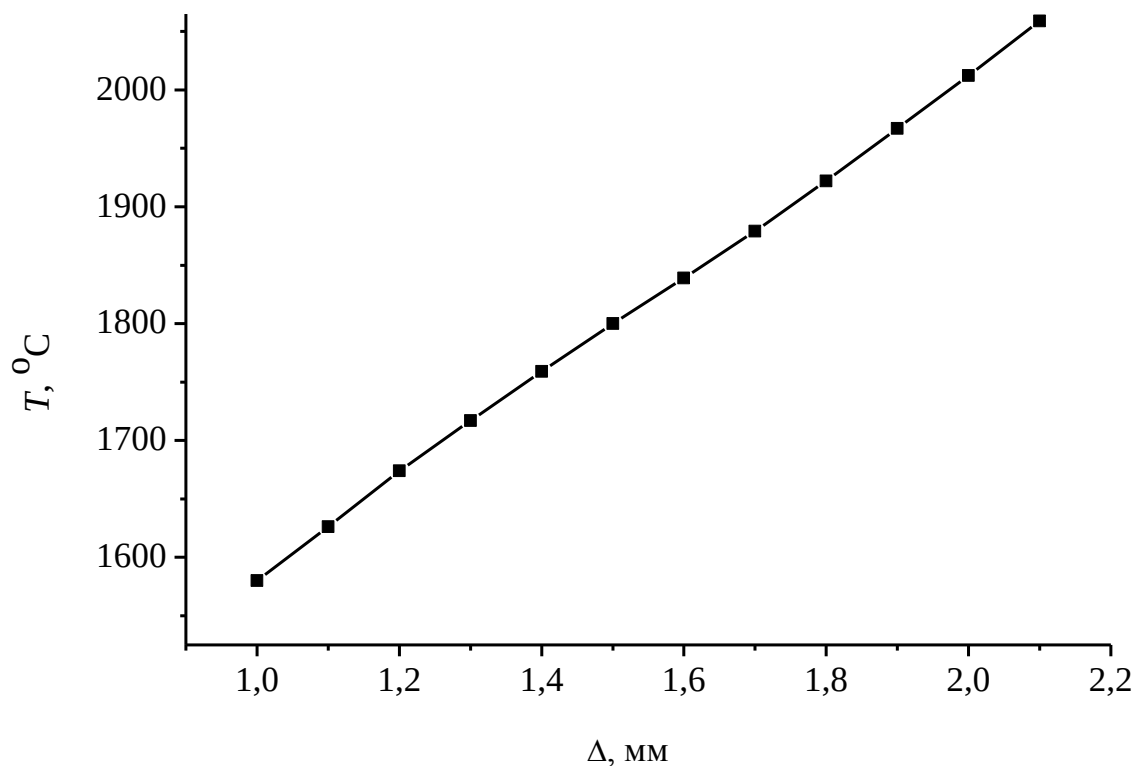


Рис. 4.2. Залежність температури в центрі комірки від товщини стінки трубчастого нагрівача.

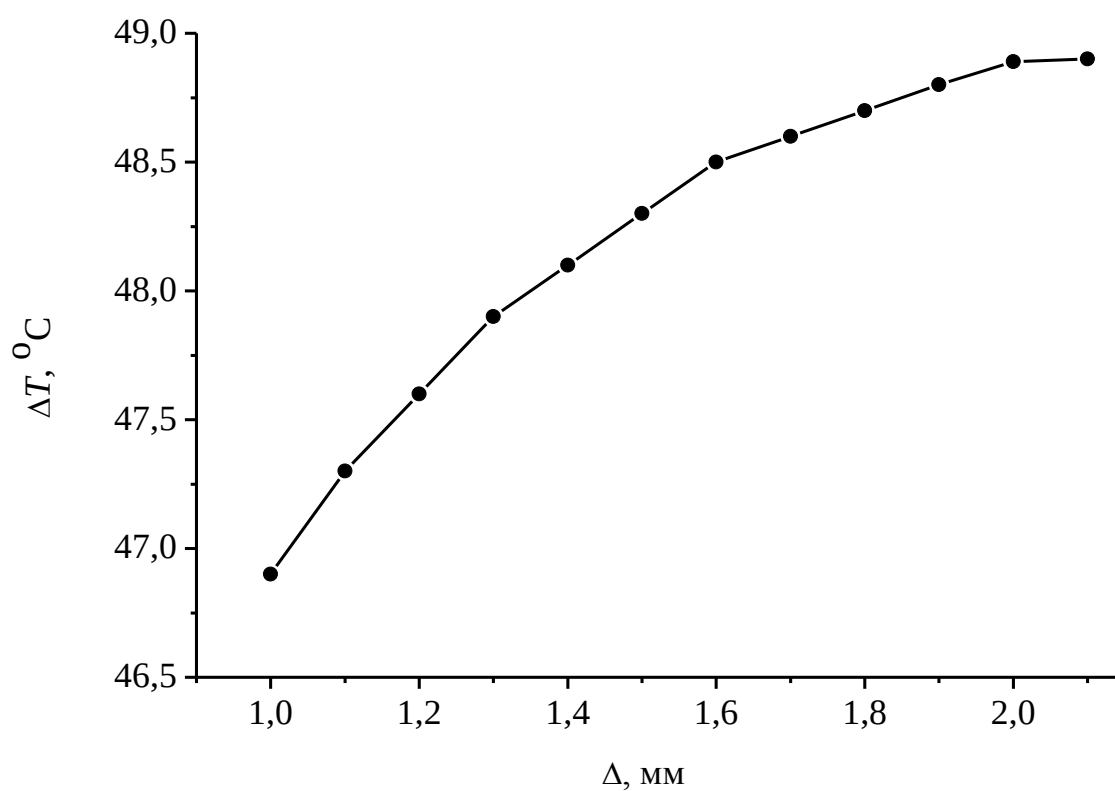


Рис. 4.3. Залежність максимального перепаду температури в досліджуваному зразку GaN+Fe від товщини стінки трубчастого нагрівача.

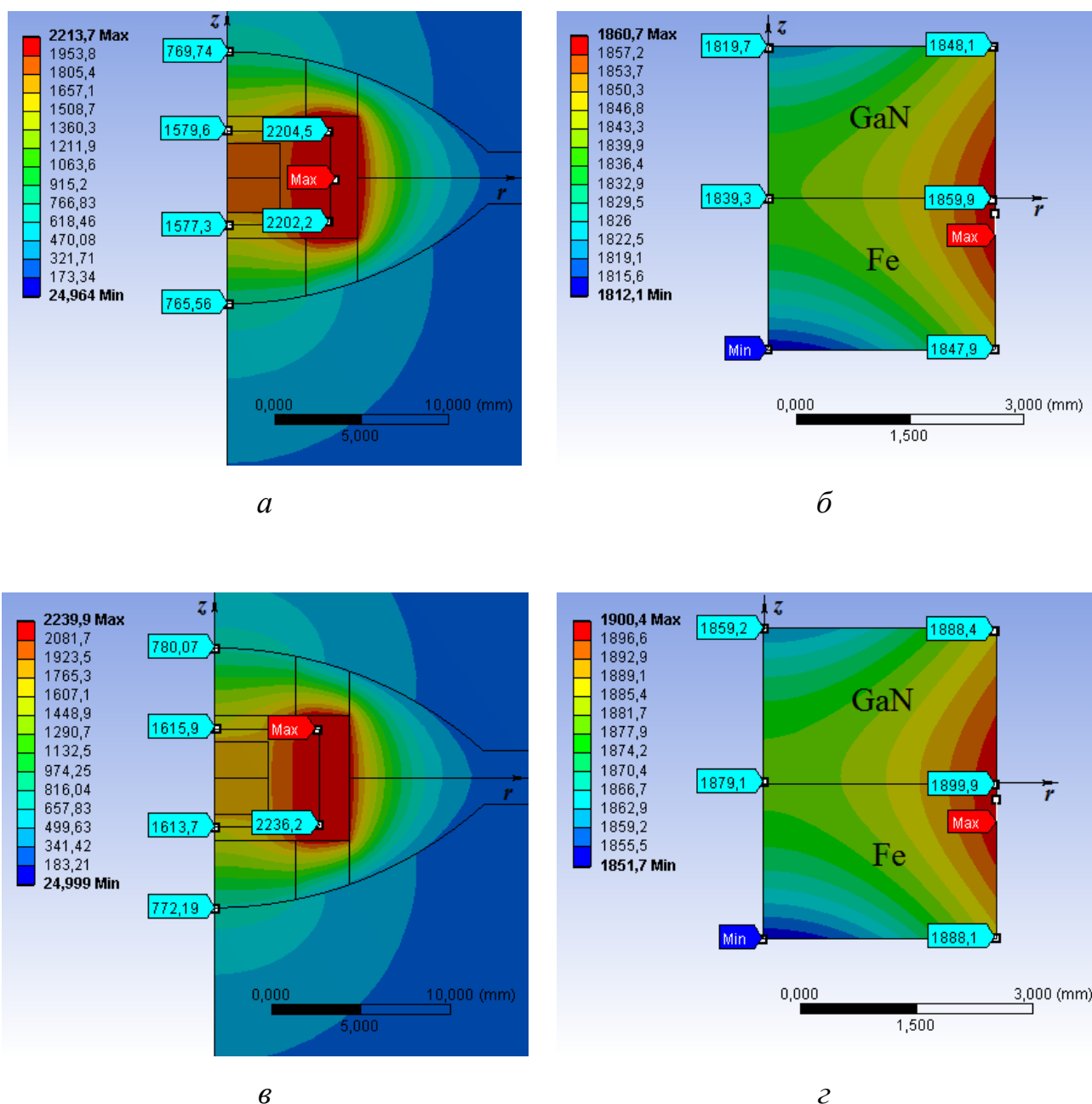


Рис. 4.4. Температурне поле в комірці і досліджуваному зразку GaN + Fe за товщини стінки трубчастого нагрівача в 1,6 (*a*, *б*) і 1,7 мм (*в*, *г*).

Розподіл температури і її зміна в характеристичних точках зразка із армко-заліза при фіксованому падінні напруги в АВТ в 3,21 В представлені на рис. 4.5, 4.6. Отримано, що перепади температури в радіальному і осьовому напрямках, як і максимальний перепад, зменшуються зі збільшенням концентрації ZrO_2 (рис. 4.7), і за значення останньої $\sim 85\%$ (за масою) досліджуваний зразок знаходиться в порівняно однорідному температурному полі ($\Delta T_{\max} = 5^\circ C$). Але водночас температура в об'ємі зразка армко-заліза значно нижча за температуру його

плавлення ($\sim 1800\text{ }^{\circ}\text{C}$), тому оптимальним для проведення експериментів з вивчення розчинності нітриду галію в залізі є варіант, що відповідає 60 %-вій концентрації ZrO_2 у осьових нагрівачах.

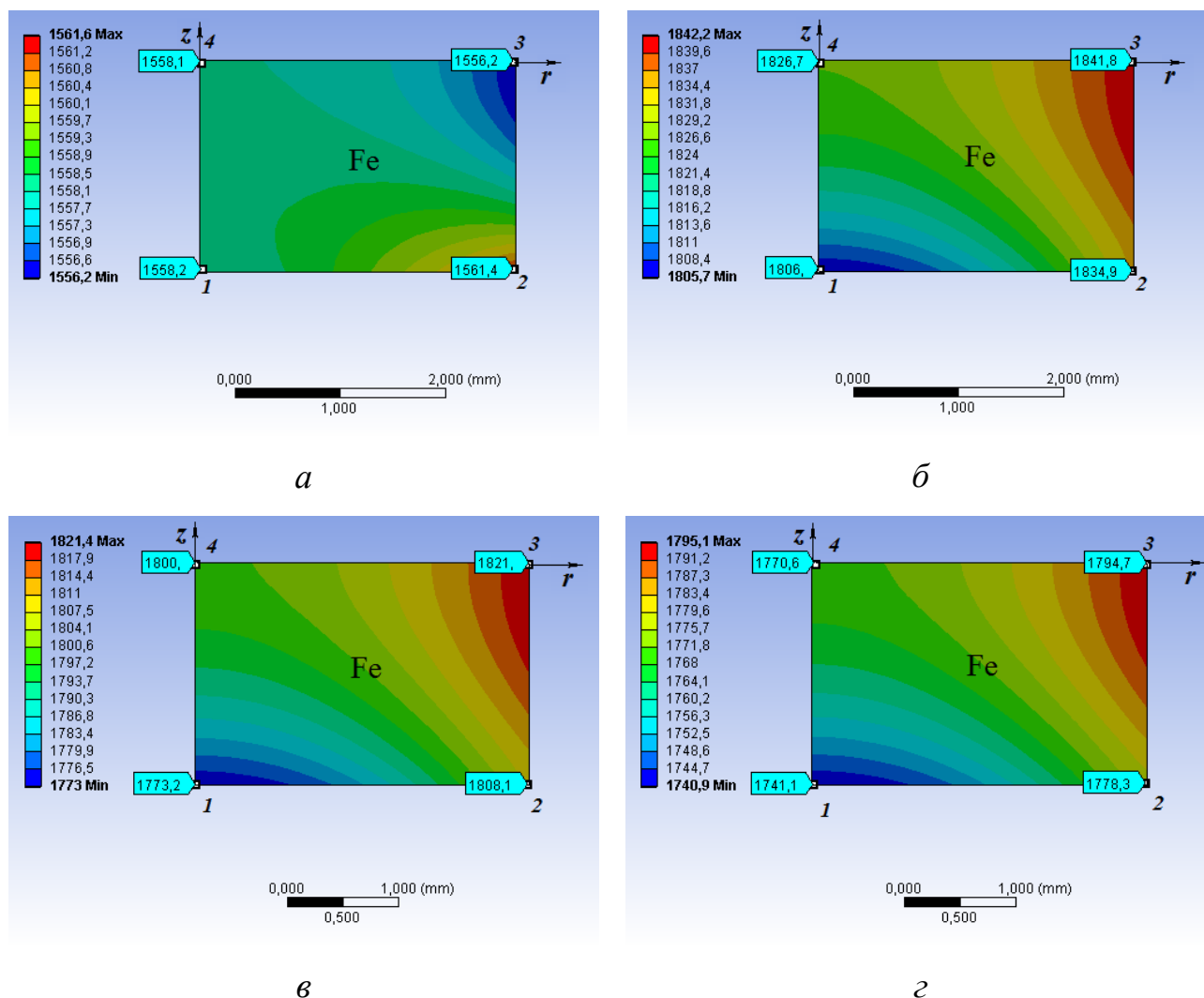


Рис. 4.5. Розподіл температури і характеристичні точки 1–4 в зразку армко-заліза за концентрації ZrO_2 в осьових нагрівачах у 85 (*a*), 60 (*б*), 40 (*в*), 20 (*г*) % (за масою).

Для визначення теплового стану комірки, за якого температура в контрольній точці становить $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$, а концентрація ZrO_2 у осьових нагрівачах – 60 % за масою, необхідно відкоригувати значення електричного потенціалу. На рис. 4.8 наведено теплові поля за значення електричного потенціалу у 3,18 В для реакційного об'єму (область, обмежена теплоізоляційною капсулою) і зразка армко-заліза, що є оптимальними для проведення експериментів з вивчення

розчинності нітриду галію в залізі. За цих умов температура в зразку GaN і армко-заліза змінюється в інтервалі 1779–1815 °С, максимальний градієнт температури досягає 22 °С/мм – у верхній і нижній частинах реакційного об'єму (дотичні до торцевих частин теплоізоляційного контейнера поверхні), мінімальні градієнти (від 0,03 °С/мм до 1,9 °С/мм) мають місце на поверхні дотику між джерелом GaN і розчинником із армко-заліза. Для зразка Fe (діаметр 6,0 мм, висота 2,0 мм) усередненні значення градієнтів температури в осьовому і радіальному (зародкова площа) напрямках становлять відповідно 10,3 і 9,6 °С/мм, максимум температури знаходиться у верхній частині зразка.

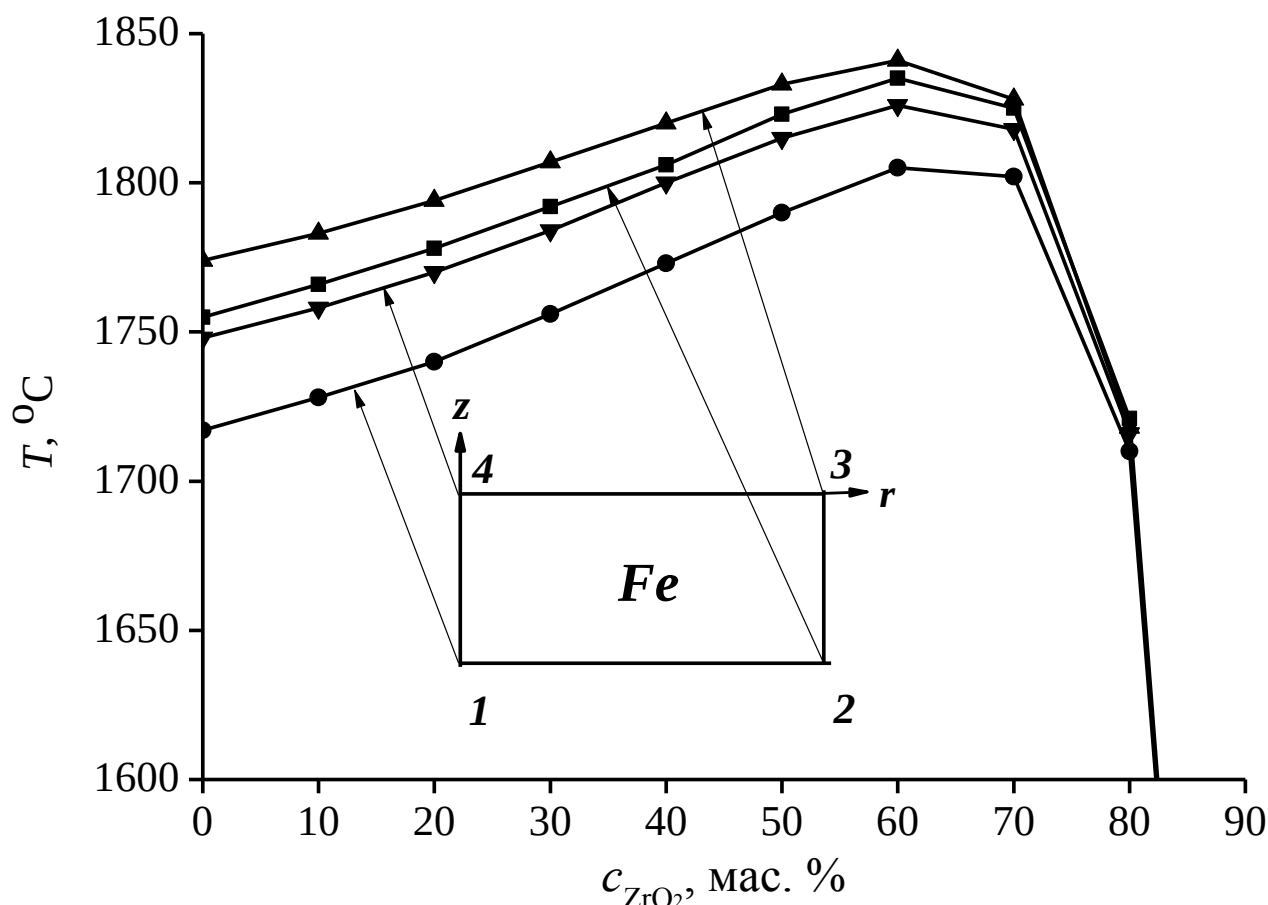


Рис. 4.6. Зміна температури в характеристичних точках 1 (●), 2 (■), 3 (▲), 4 (▼) зразка армко-заліза в залежності від концентрації ZrO_2 в осьових нагрівачах.

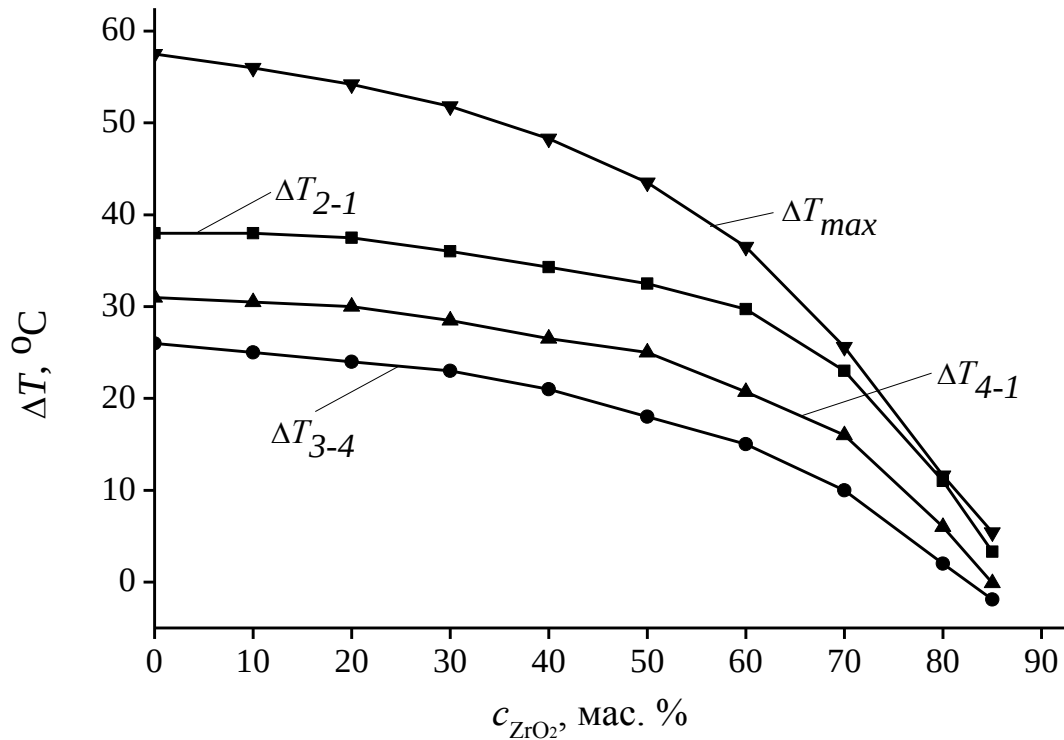


Рис. 4.7. Зміна перепаду температури у зразку армко-заліза в залежності від концентрації ZrO_2 в осьових нагрівачах: $\blacktriangledown$ – максимальний перепад; $\blacktriangle$ – осьовий перепад між точками 4 і 1; $\bullet$, $\blacksquare$ – радіальний перепад відповідно між точками 3 і 4 та 2 і 1.

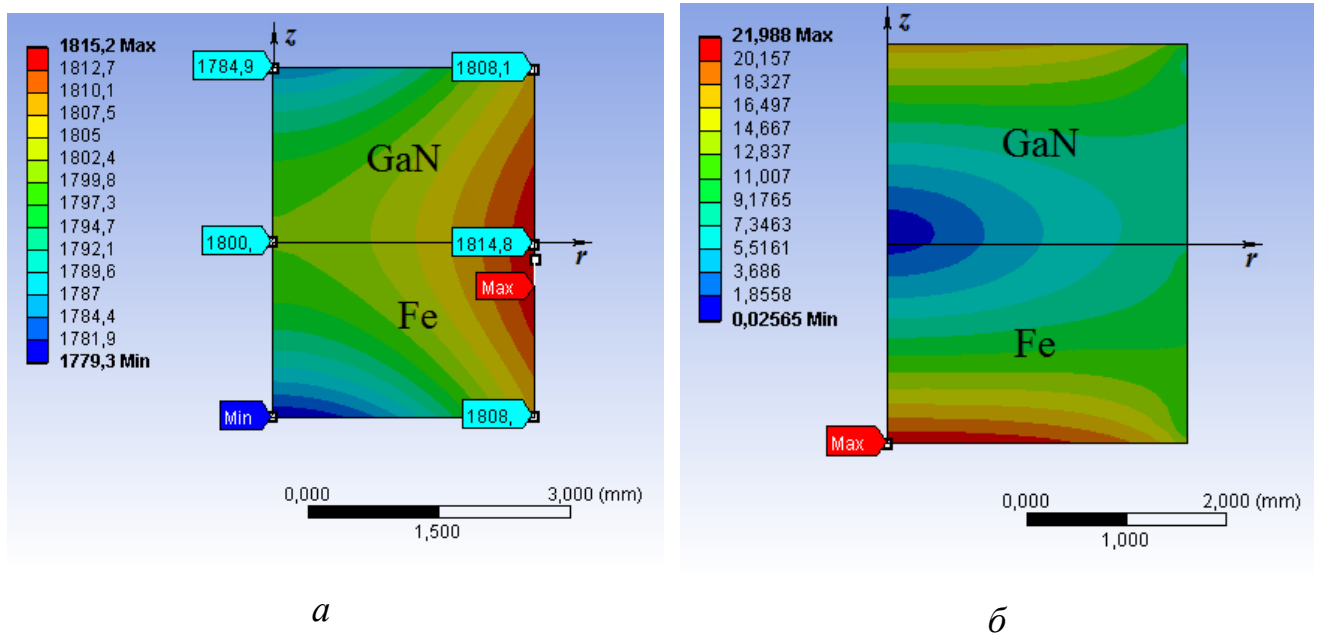


Рис. 4.8 (початок). Поля температури (а), градієнта температури (б), вектора градієнта температури (в) в реакційному об'ємі і зразку армко-заліза (відповідно z , r , ϑ).

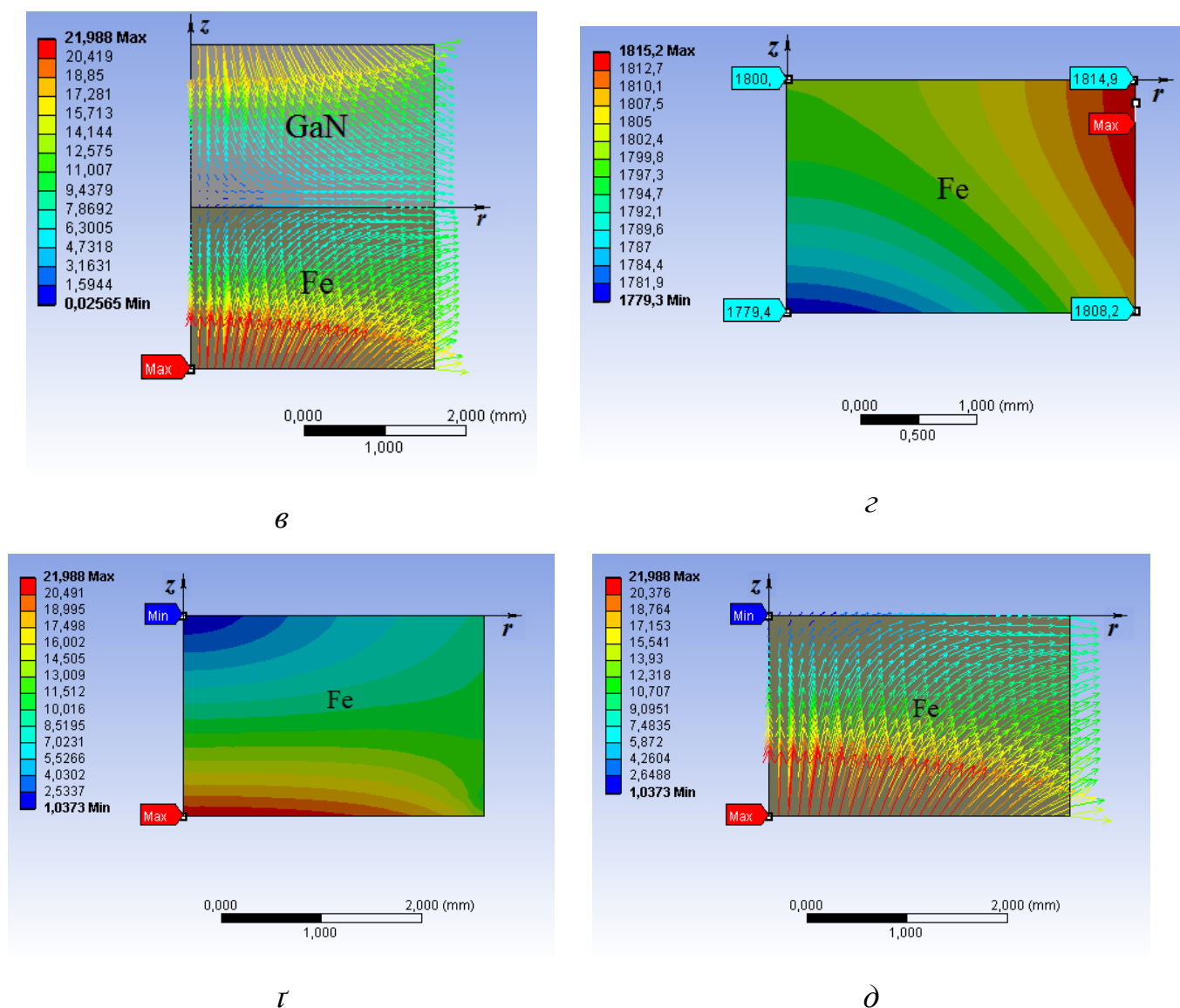


Рис. 4.8 (закінчення).

На основі розрахункових даних побудували схему переміщення точок мінімуму і максимуму температури в зразку із армко-заліза в залежності від концентрації складових осьового нагрівача (рис. 4.9). Схема дозволяє визначити інтервали значень концентрації, що забезпечують прийнятне розташування точок максимуму і мінімуму температури в зразку для подальшої розробки технології вирощування алмазних кристалів із застосуванням методу температурного градієнта. В нашому випадку ці значення становлять: для точки з $T_{\min}$ – концентрація ZrO_2 від 0 до 80 % (за масою); для $T_{\max}$ – концентрація ZrO_2 від 0 до 70 % (за масою). Таким чином, вимога по розташуванню точок температурних екстремумів буде виконана за умови концентрації ZrO_2 від 0 до 70 % за (масою).

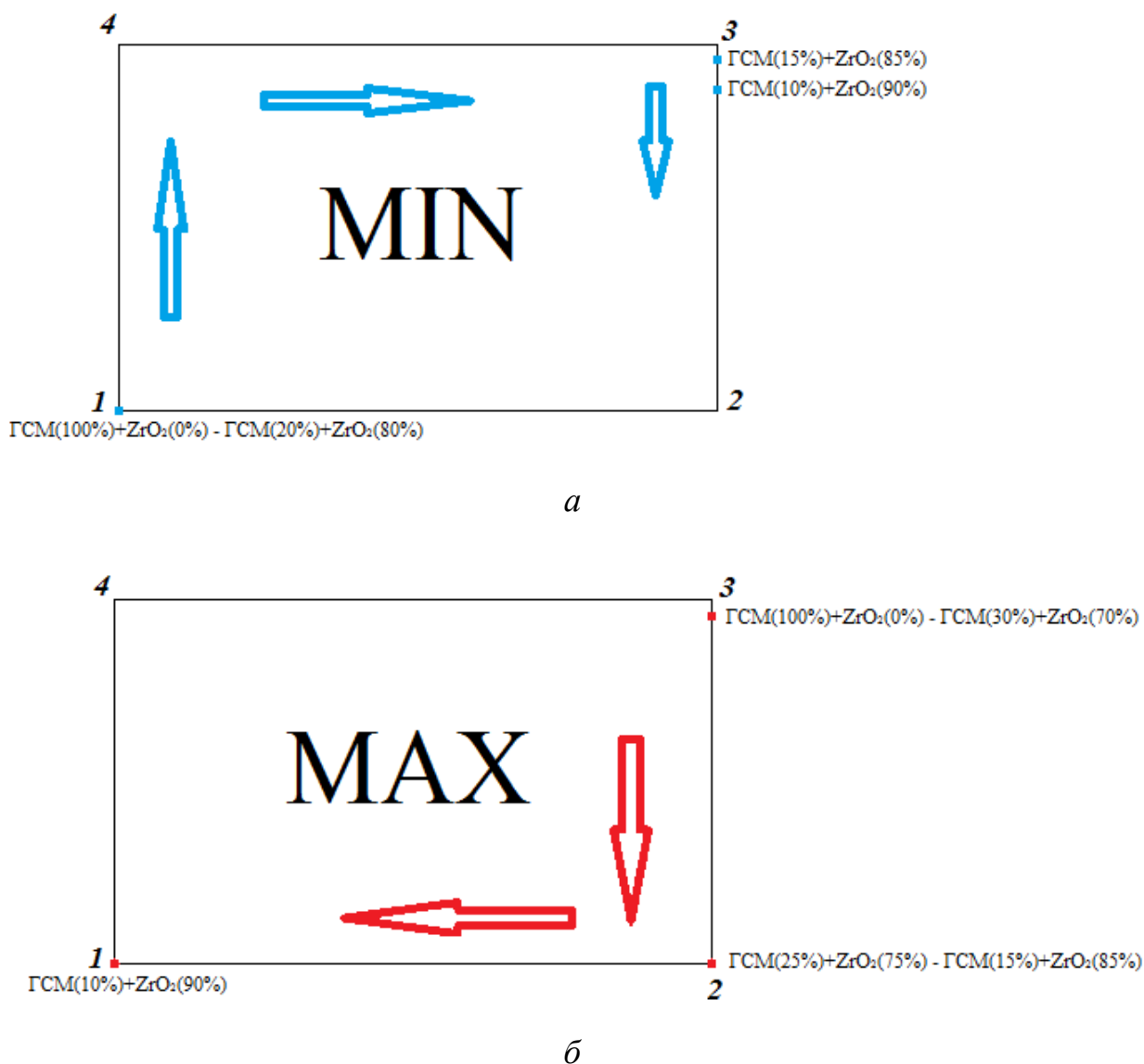


Рис. 4.9. Напрямки переміщення точок мінімуму (а) і максимуму (б) температури в зразку із армко-заліза в залежності від зміни складу осьового композиційного нагрівача.

4.2. Тепловий стан комірки АВТ типу «тороїд-40» для кристалізації GaN в розчин-розплавній системі Fe–Ga–N

Комірка АВТ типу «тороїд-30», в якому проводили дослідження розчинності GaN у Fe, непридатна для ефективної кристалізації GaN методом температурного градієнта, тому використовували АВТ типу «тороїд-40» з більшим ростовим об'ємом. Можливість синтезу кристалів GaN в НРНТ-умовах

методом температурного градієнта з використанням апарата типу «тороїд-40» доведена успішною практикою отримання монокристалів алмазу в розчин-розплавних системах Me-C. Використання АВТ типу «тороїд-40» із більшим в об'ємом комірки дозволяє реалізувати ширший діапазон технічних рішень щодо варіантів спорядження комірки, які мають покращити умови термобаричної дії та зменшити температурні градієнти у ростовому об'ємі.

Для АВТ типу «тороїд-40» (див. рис. 3.5) за граничних умов, наведених на рис. 3.2, але за іншої різниці потенціалу електричного поля, змодельовали електричні і теплові поля. Для комірки і зразка 10 (див. рис. 3.3) визначали теплові поля (температури, градієнта температури, вектора градієнта температури) за умови зміни концентрації складових торцевих нагрівачів 3, 12 (див. рис. 3.5), що є сумішшю ZrO_2 і графіту, таким чином здійснюючи оптимізацію теплового стану комірки. При цьому верхній і нижній нагрівачі мали різну концентрацію графіту, причому концентрація графіту в нижньому була більшою або рівною концентрації у верхньому нагрівачі.

Визначено вплив зростаючої зони кристалізації GaN на тепловий стан комірки. Із дослідження отриманих зразків GaN зроблено висновок щодо необхідності створення теплових умов у комірці, за яких градієнт температури буде мінімальним. Для забезпечення таких умов модифіковано електрорезистивний ланцюг з використанням комбінованих торцевих нагрівачів і проведено відповідне комп'ютерне моделювання теплового стану кристалізаційного об'єму.

4.2.1. Вплив концентрації ZrO_2 в торцевих нагрівачах на тепловий стан комірки

Граничні умови задавали згідно з рис. 3.2, окрім потенціалу електричного поля на верхній підкладній плиті, який прийняли рівним 3,18 В, що за умови застосування нижнього і верхнього нагрівачів із концентрацією графіту

відповідно у 11 і 8 % за масою забезпечує температуру в контрольній точці *B* (див. рис. 3.5) у 1500 °C [202–204].

Зробили три серії розрахунків: при постійній концентрації графіту у 7 % у верхньому нагрівачі концентрацію у нижньому змінювали від 7 до 14 % (з кроком 1 %); при постійній концентрації графіту у 8 % у верхньому нагрівачі концентрацію у нижньому змінювали від 8 до 14 %; при постійній концентрації графіту у 9 % у верхньому нагрівачі концентрацію у нижньому змінювали від 9 до 14 %. Подібний підхід дозволив з'ясувати, яким чином впливає наявність різниці у концентраціях графіту у верхньому і нижньому нагрівачах на поле температури у кристалізаційному об'ємі.

На рис. 4.10 представлено розподіл температури у ростовому об'ємі для шести різних значень концентрації графіту у нижньому нагрівачі і фіксованому значенні графіту у верхньому (8 % за масою). За результатами розрахунків побудовано графіки зміни температури в контрольних точках *A* і *B* (рис. 4.11) та *B* і *C* (рис. 4.12) кристалізаційного об'єму. На рис. 4.13–4.15 представлено відповідно перепади температури в осьовому, радіальному (вздовж зародкової площини) напрямках та максимальний перепад температури у кристалізаційному об'ємі.

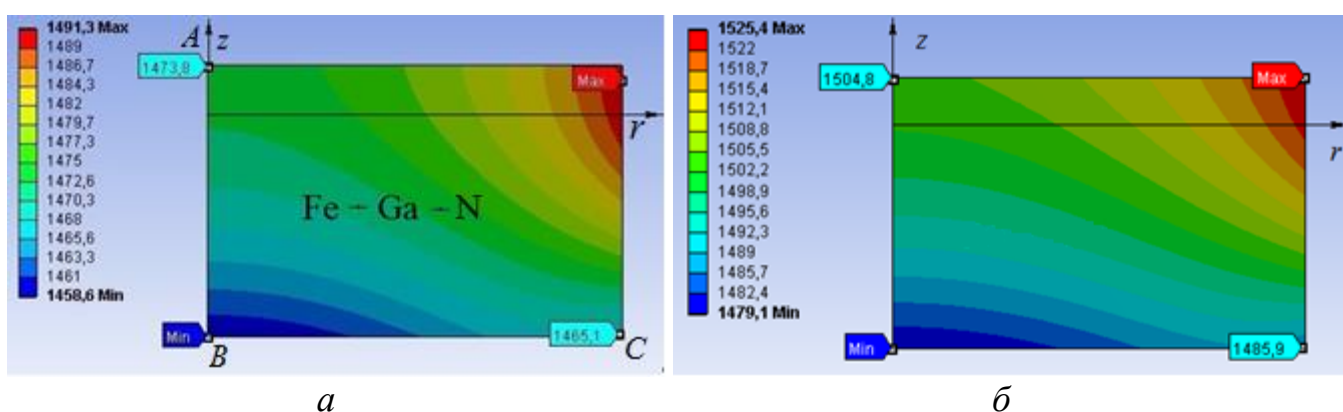


Рис. 4.10 (початок). Поля температури (°C) у ростовому об'ємі при постійній концентрації графіту (8 % по масі) у верхньому нагрівачі за концентрації графіту у нижньому нагрівачі у 8 (*а*), 9 (*б*), 10 (*в*), 11 (*з*), 12 (*г*) і 14 % (*д*).

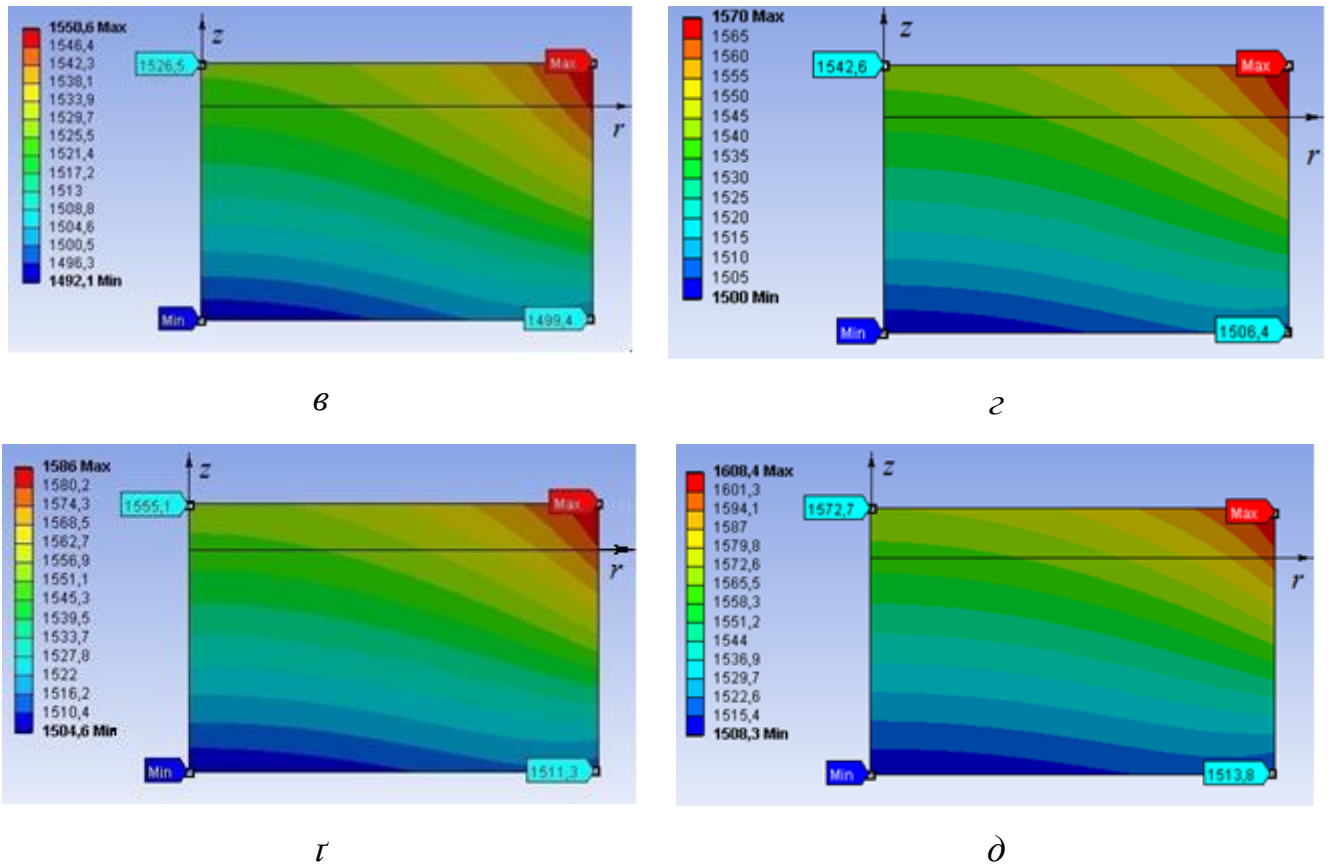


Рис. 4.10 (закінчення).

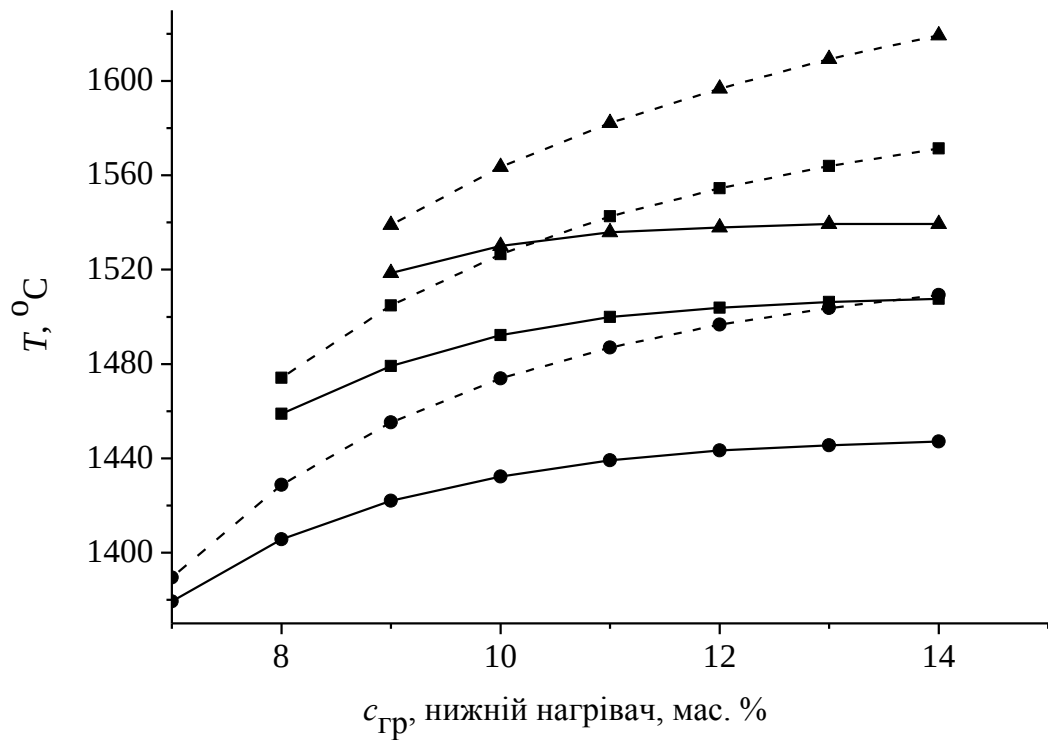


Рис. 4.11. Залежність температури в контрольних точках A (---) і B (—) кристалізаційного об'єму за концентрації графіту у верхньому нагрівачі у 7 (●), 8 (■) і 9 % (▲).

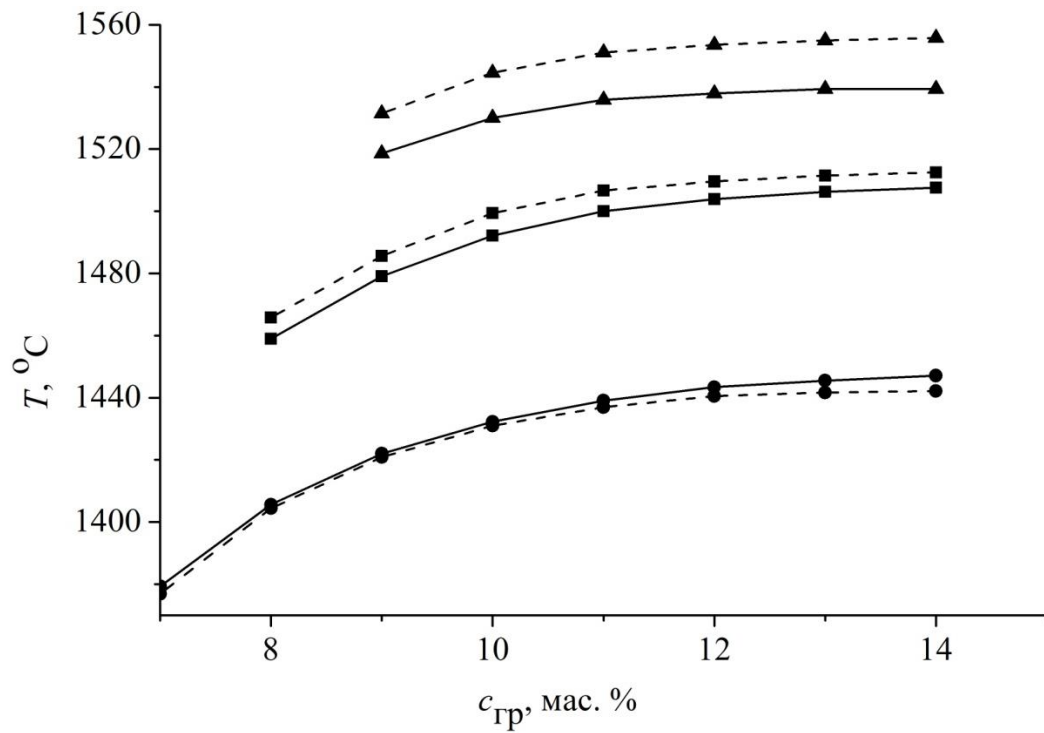


Рис. 4.12. Залежність температури в контрольних точках B (—) і C (---) кристалізаційного об'єму від концентрації графіту в нижньому нагрівачі за концентрації графіту у верхньому нагрівачі у 7 (●), 8 (■) і 9 % (▲).

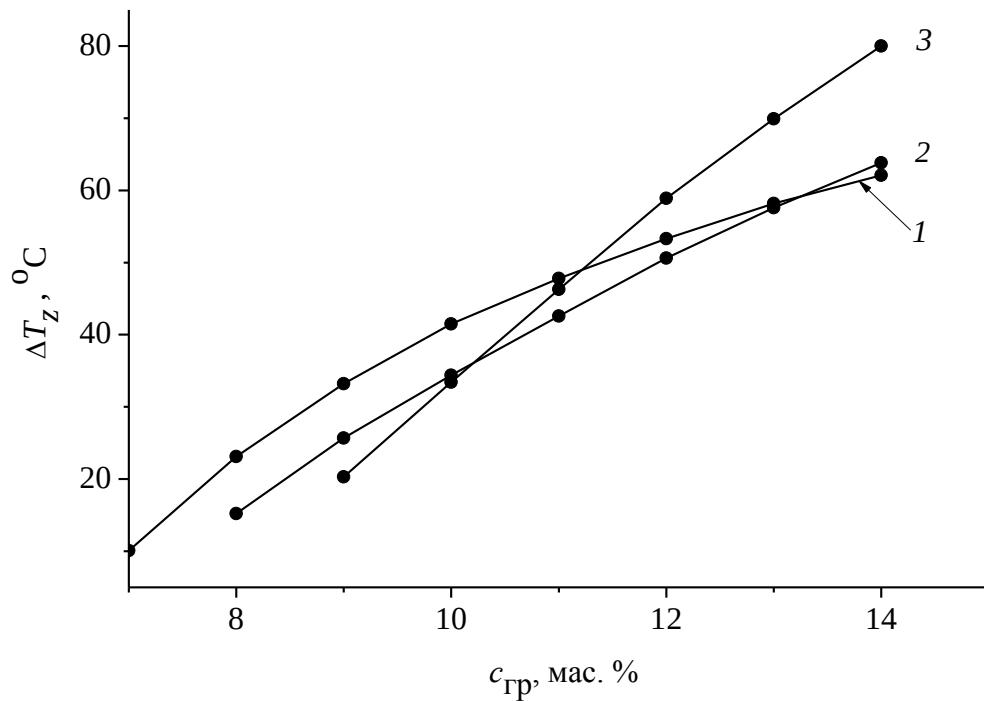


Рис. 4.13. Залежності осьового перепаду температури в кристалізаційному об'ємі від концентрації графіту в нижньому нагрівачі за концентрації графіту у верхньому нагрівачі у 7 (1), 8 (2) і 9 % (3).

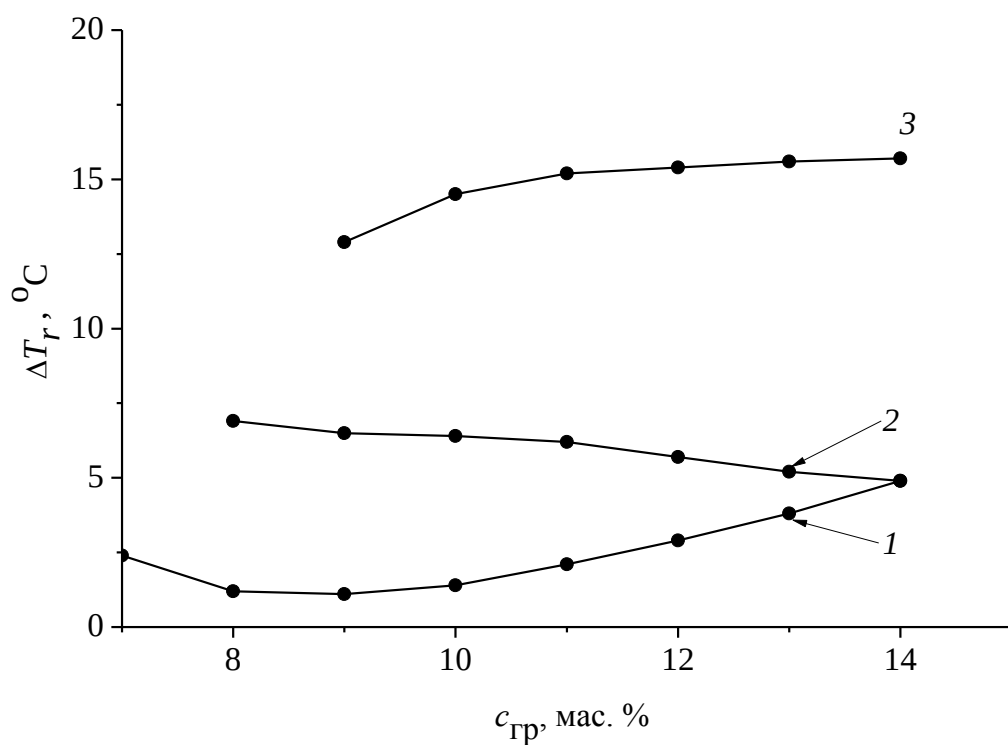


Рис. 4.14. Теж саме, що і на рис. 4.13, тільки для радіального перепаду температури.

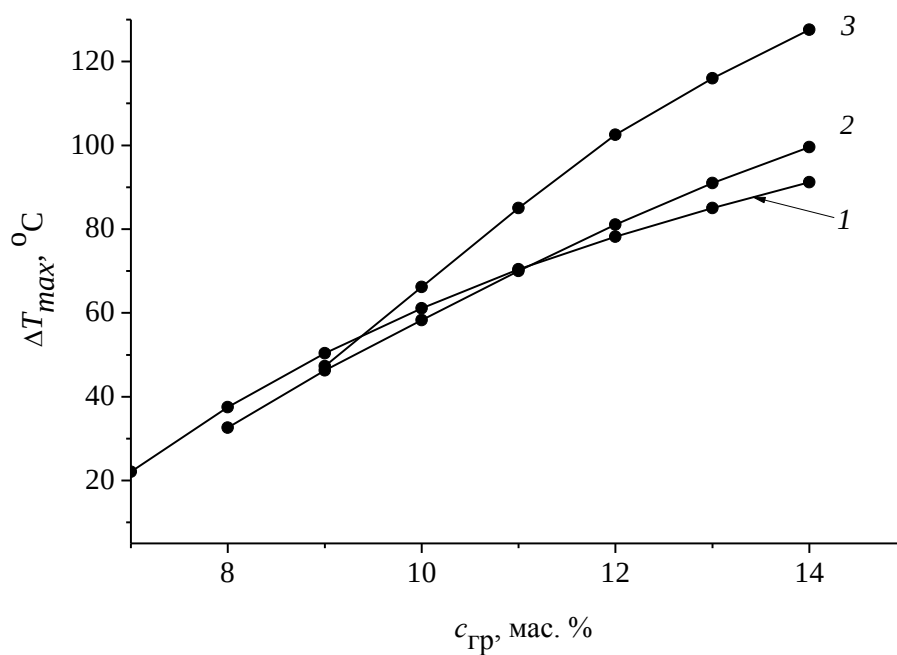


Рис. 4.15. Теж саме, що і на рис. 4.13, тільки для максимального перепаду температури.

Користуючись графіками на рис. 4.13, 4.14, можна обрати значення концентрації графіту в нагрівачах, які забезпечать необхідні осьовий і радіальний перепади температури. Із аналізу графіків (див. рис. 4.13–4.15) витікає, що при

концентрації графіту у верхньому нагрівачі у 9 % за масою (крива 3) відбувається різке зростання осьового та максимального перепадів температури в залежності від концентрації графіту у нижньому нагрівачі. Радіальний перепад температури несуттєво реагує на зміну концентрації графіту у нижньому нагрівачі, разом з тим має місце його суттєва залежність від концентрації графіту у верхньому нагрівачі. Мінімальні значення радіального перепаду температури відповідають концентрації графіту у верхньому нагрівачі у 7 % за масою (див. рис. 4.14, крива 1). Аналізуючи температурні поля на рис. 4.10, *a* і графіки на рис. 4.13, 4.15, можна зробити висновок, що при однаковій концентрації графіту в нагрівачах не виконується умова горизонтальної орієнтації ізоліній температури; збільшення різниці між концентраціями графіту в нагрівачах на 5 % за масою і більше призводить до суттєвого росту осьового перепаду температури.

Перша серія експериментів по дослідженню кристалізації GaN була проведена за значення осьового градієнта температури ~ 13 °C/мм, яке досягається за концентрації нижнього і верхнього нагрівачів у 13 і 9 % по масі відповідно. Значення потенціалу електричного поля на верхній підкладній плиті у 3,17 В забезпечує температуру в контрольній точці *B* (див. рис. 3.5) у 1500 °C. На рис 4.16, 4.17 представлено тепловий стан комірки і кристалізаційного об'єму. Усереднені розрахункові значення градієнтів температури в осьовому і радіальному (зародкова площа) напрямках становлять відповідно 13,4 і 1,97 °C/мм (висота зразка – 5,2 мм, діаметр – 15,8 мм).

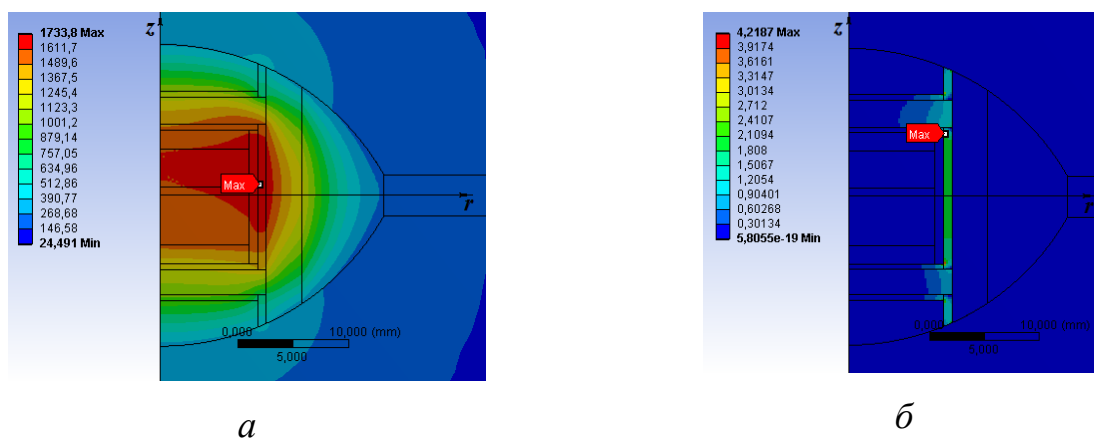
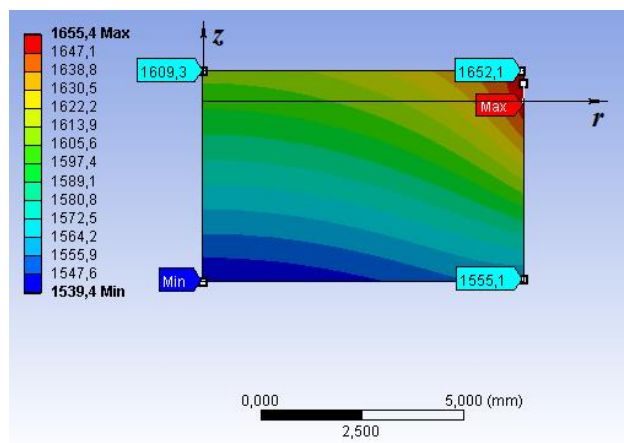
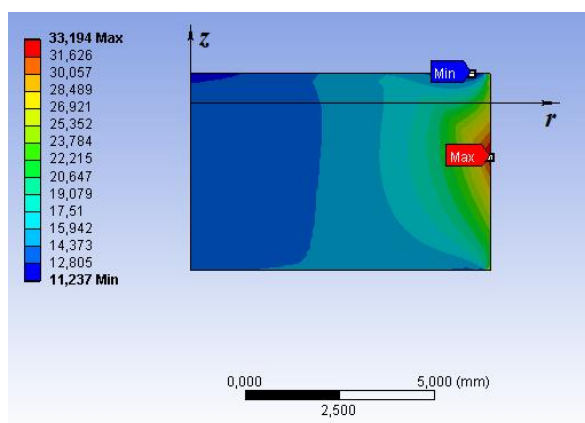


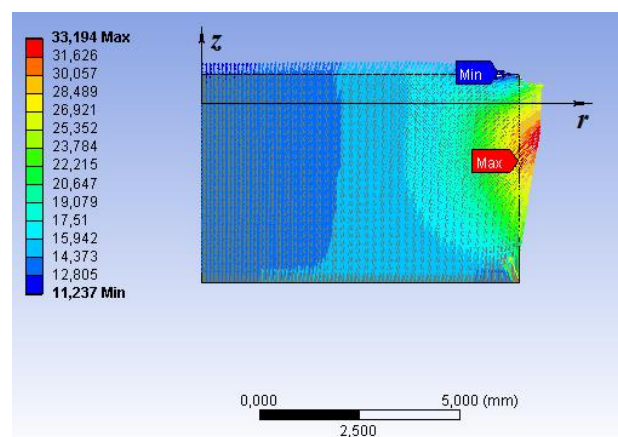
Рис. 4.16. Поля температури (°C) і густини джерел джоулевого тепла (Вт/мм³) у комірці за концентрації графіту у нижньому нагрівачі у 13, верхньому у 9 %.



a



б



в

Рис. 4.17. Поля температури (а), градієнта температури (б), вектора градієнта температури (в) в кристалізаційному об'ємі за концентрації графіту у нижньому нагрівачі у 13, верхньому у 9 % за масою.

Максимум температури знаходиться в трубчастому графітовому нагрівачі, максимум густини джерел джоулевого тепла – у точці з'єднання верхнього торця трубчастого графітового нагрівача із струмопровідним диском (див. рис. 4.16). Як видно із рис. 4.17, а, не вдалося досягти горизонтальної орієнтації ізоліній температури у верхній частині кристалізаційного об'єму. З наближенням до зародкової площини кут нахилу ізоліній температури до горизонтальної площини зменшується. Значення градієнта температури у більшій частині кристалізаційного об'єму змінюється в інтервалі 11,2–17,5 °С/мм (див. рис. 4.17, б). Основний напрямок векторів градієнта температури орієнтовано до

джерела GaN (див. рис. 4.17, в). Максимальне значення градієнта температури – $33,2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мм}$.

Результати дослідів з кристалізації GaN за умов осьового градієнта температури $\sim 13\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мм}$ (див. розділ 5) навели на думку про необхідність зменшення його величини.

Наступна серія експериментів проведена за значення осьового градієнта температури $\sim 8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мм}$. На рис 4.18, 4.19 наведено змодельований тепловий стан комірки і кристалізаційного об'єму за концентрації нижнього і верхнього нагрівачів у 11 і 8 % за масою відповідно. Згідно розрахунків усереднені значення градієнтів температури в осьовому і радіальному напрямках становлять відповідно 8,19 і $0,78\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мм}$. Аналіз теплового стану комірки дозволяє стверджувати, що орієнтація ізоліній температури, основний напрямок вектора градієнта температури в кристалізаційному об'ємі і розташування максимуму температури, максимуму густини джерел джоулевого тепла співпадають з попереднім випадком. Але на відміну від нього значення градієнта температури для більшої частини кристалізаційного об'єму змінюється в інтервалі $5,1\text{--}10,1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мм}$ (див. рис. 4.19, б). Максимум градієнта температури сягає $28,4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мм}$ і розташований на зародковій площині в точці з'єднання з теплоізоляційною капсулою.

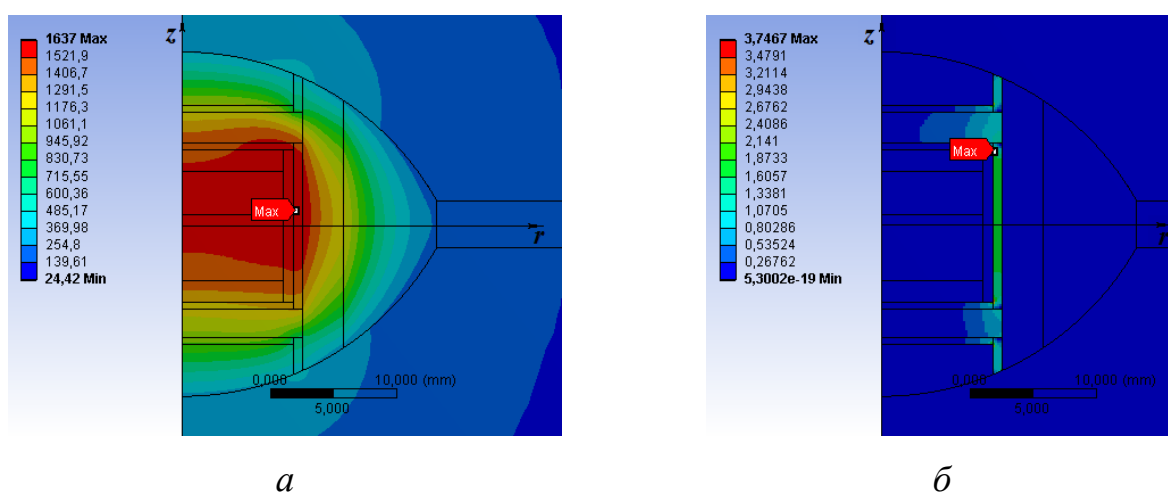
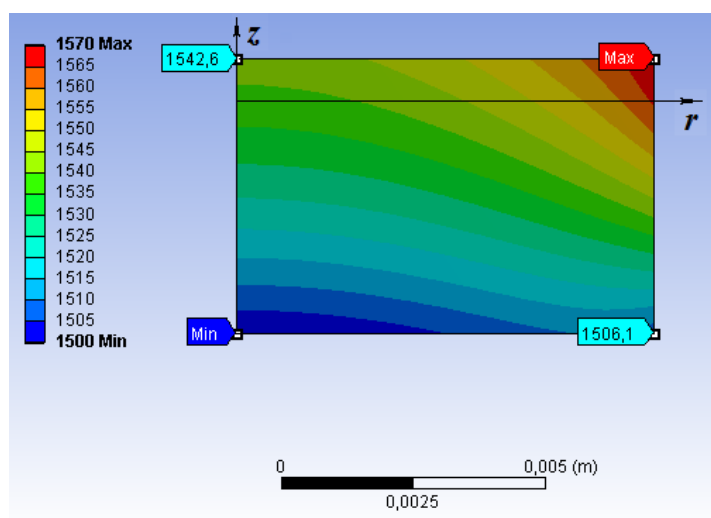
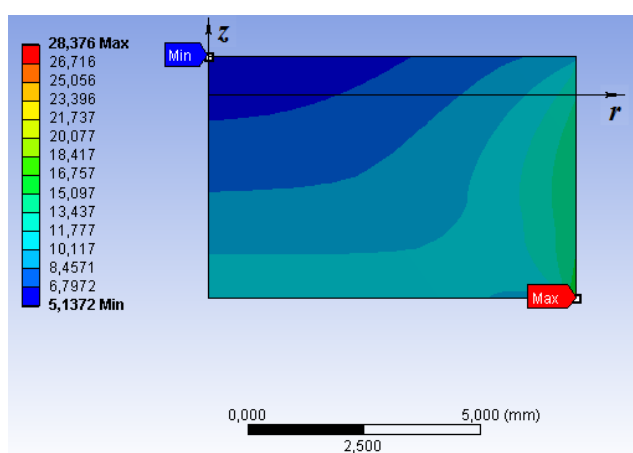


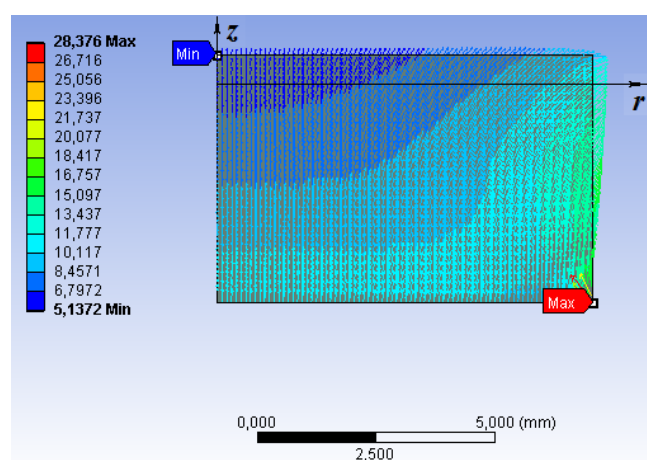
Рис. 4.18. Поля температури ($^{\circ}\text{C}$) і густини джерел джоулевого тепла ($\text{Вт}/\text{мм}^3$) в комірці за концентрації графіту у нижньому нагрівачі у 11 і верхньому у 8 %.



a



б



в

Рис. 4.19. Поля температури (а), градієнта температури (б), вектора градієнта температури (в) в кристалізаційному об'ємі за концентрації графіту у нижньому нагрівачі у 11, верхньому у 8 % за масою.

Із досвіду вирощування монокристалів алмазів відомо, що для отримання якісних кристалів осьовий градієнт температури в ростовому об'ємі має бути до $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мм}$, радіальний – мінімально можливим, що забезпечує горизонтальну орієнтацію ізоліній температури. Тепловий стан комірки, отриманий за концентрації нижнього і верхнього нагрівачів у 11 і 8 % по масі відповідно, відповідає цим умовам. Тим не менше, при проведенні експериментів за таких умов отримати ріст монокристалу GaN на зародках не вдалося (див. розділ 5).

Подальше зменшення градієнта температури для створення передумов росту монокристалів GaN на зародках з використанням композиційних торцевих нагрівачів можливе за умови зменшення вмісту графіту в нагрівачах. Зокрема, при концентраціях графіту у верхньому нагрівачі у 7 і в нижньому у 9 % за масою усереднені значення градієнтів температури в осьовому і радіальному (зародкова площа) напрямках становлять відповідно 6,32 і 0,16 °C/мм (див. рис. 4.13, 4.14). Але таке зменшення градієнтів у порівнянні з відповідними значеннями градієнтів у 8,19 і 0,78 °C/мм при концентрації нижнього і верхнього нагрівачів у 11 і 8 % по масі видається несуттєвим, тому в подальшому було розроблено модифіковані нагрівачі (див. підрозділ 4.2.3), здатні забезпечити осереднене значення осьового градієнта температури $\sim 1,5$ °C.

4.2.2. Дослідження зміни теплового стану ростового об'єму при кристалізації GaN

З метою виявлення впливу процесу кристалізації GaN на тепловий стан ростового об'єму провели розрахунки з урахуванням зміни провідних властивостей у зоні кристалізації GaN.

Розрахунки проведено за напруги у 3,18 В за умови, що концентрація графіту у нижньому нагрівачі 12 (див. рис. 3.5) становить 11 %, у верхньому – 3–8 % за масою. На рис. 4.20 стрілками вказано напрямки руху границі кристалізованого GaN в осьовому і радіальному напрямках [205, 206]. Дуга *EF* моделює границю утворення GaN, має радіус 16 мм ($BE = 0,25$ мм) і співпадає з ізотермою. Покрокове збільшення радіуса дуги на 0,25 мм моделює зростання зони кристалізації GaN до дуги *GH* з радіусом 17,75 мм ($BG=2$ мм). Схема дискретизації ростового об'єму на скінченні елементи з урахуванням нової фази наведена на рис. 4.21. На рис. 4.22 наведено результати розрахунків у вигляді полів температури, градієнта температури, вектора градієнта температури за умови висоти нової фази у 2 мм.

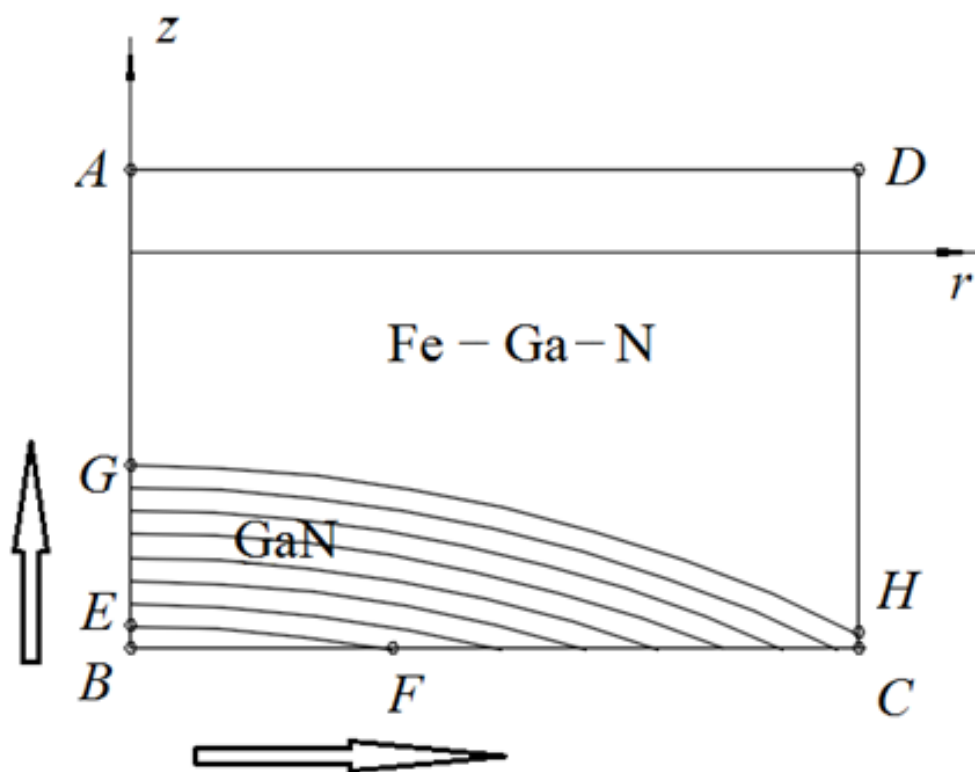


Рис. 4.20. Міжфазні границі при кристалізації GaN.

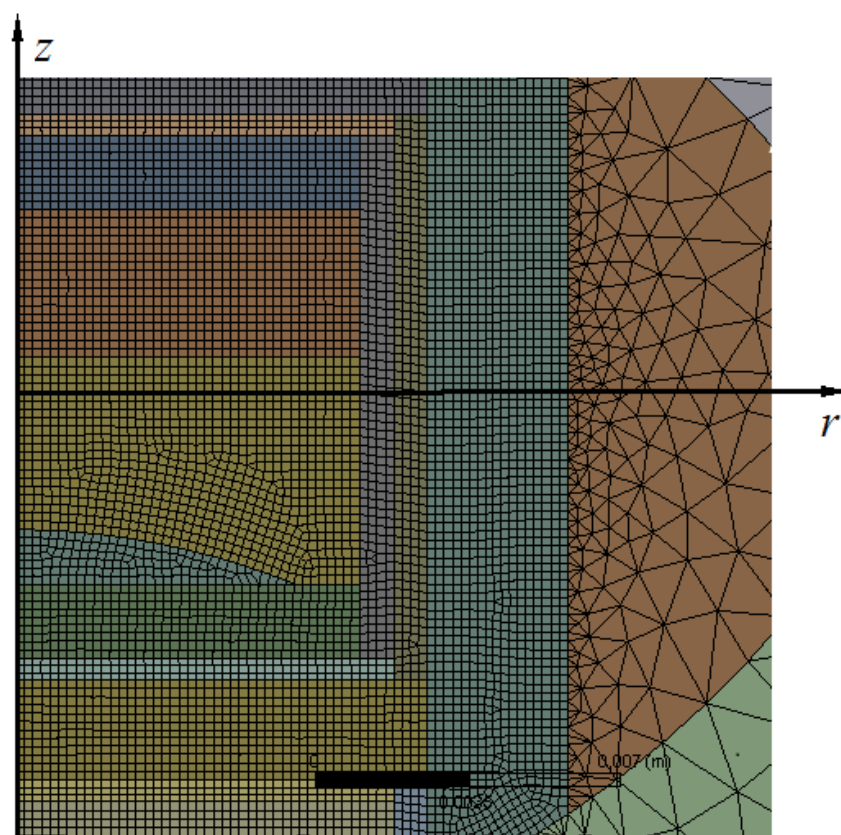
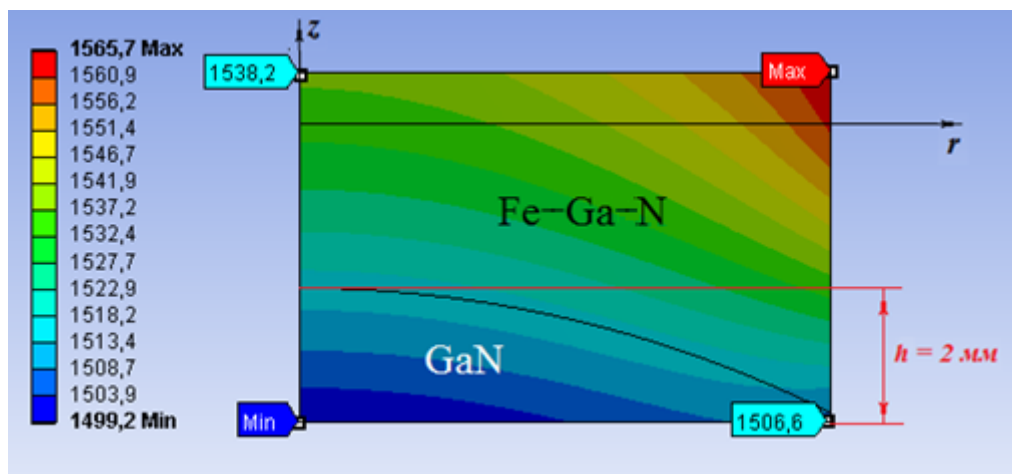
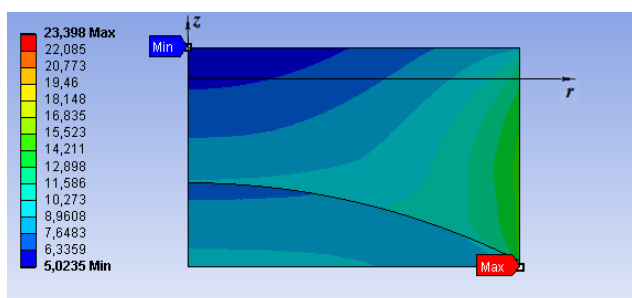


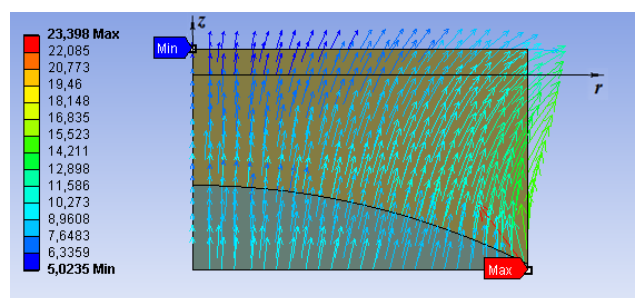
Рис. 4.21. Схема дискретизації комірки АВТ з кристалізованим GaN.



a



б



в

Рис. 4.22. Поля температури (а), градієнта температури (б), вектора градієнта температури (в) з урахуванням зони кристалізації GaN.

Для дослідження впливу зростання зони кристалізації GaN було зафіксовано вісім поступово зростаючих її положень і розраховано відповідні поля температури. За результатами розрахунків побудовано графіки зміни температури в характеристичних точках кристалізаційного об'єму при зростанні зони кристалізації GaN (рис. 4.23). На рис. 4.24 наведено графіки зміни максимального, осьового і радіального (вздовж зародкової поверхні) перепадів температури у кристалізаційному об'ємі при зростанні зони кристалізації GaN.

Утворення і зростання зони кристалізації GaN веде до незначного лінійного зменшення температури в характеристичних точках. Падіння температури в контрольних точках A–D становлять: $\Delta T_A = 4,9$ °C; $\Delta T_B = 0,8$ °C; $\Delta T_C = 0,6$ °C; $\Delta T_D = 4,7$ °C (див. рис. 4.23). У ростовому об'ємі без урахування впливу кристалізованої фази GaN $\Delta T_{\max} = 70$ °C (див. рис. 4.19, а), а при змодельованому

максимальному об'ємі кристалізованої фази GaN $\Delta T_{\max}=66,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (див. рис. 4.22, *a*), відповідні значення осьового перепаду становлять 42,6 і 38,8 $^{\circ}\text{C}$. Таким чином, зміна максимального і осьового перепадів температури складає відповідно 3,5 і 3,8 $^{\circ}\text{C}$, зміна радіального (вздовж зародкової площини) – несуттєва (див. рис. 4.24). Градієнт температури для більшої частини досліджуваної області міняється в інтервалі 5–9 $^{\circ}\text{C}/\text{мм}$ (див. рис. 4.22, *б*), що несуттєво відрізняється від теплового стану до утворення кристалізованої фази GaN (5,1–10,1 $^{\circ}\text{C}/\text{мм}$, див. рис. 4.19, *б*).

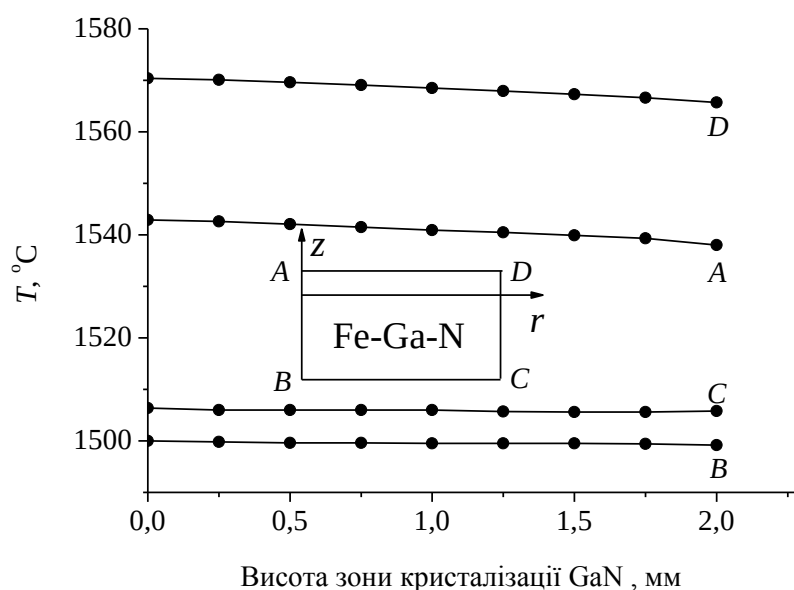


Рис. 4.23. Зміна температури в характеристичних точках кристалізаційного об'єму при зростанні зони кристалізації GaN.

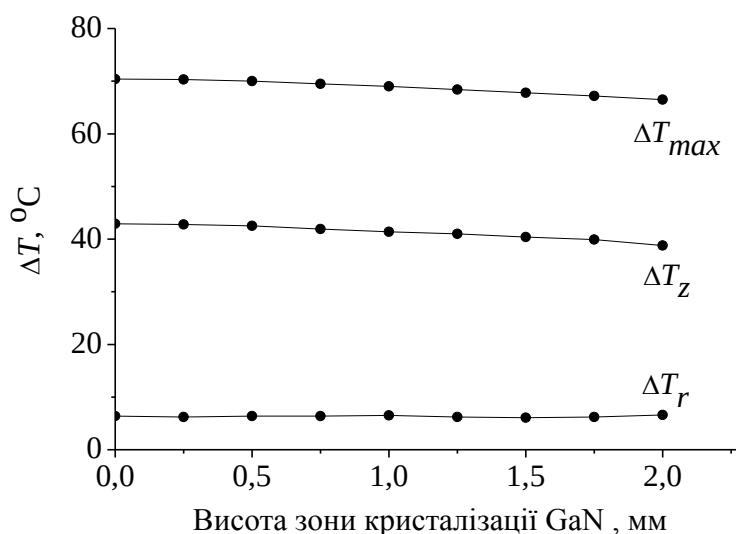


Рис. 4.24. Зміна максимального, осьового і радіального перепадів температури у кристалізаційному об'ємі при зростанні зони кристалізації GaN.

В результаті дослідження впливу зростаючої зони кристалізації GaN на розподіл температури отримано зменшення температури в характеристичних точках кристалізаційного об'єму (максимально на 5 °C). Це дає можливість не коригувати температуру в комірці в процесі довготривалих експериментів з перекристалізації GaN в HPHT-умовах.

4.2.3. Застосування комбінованих торцевих нагрівачів однакового діаметра для зменшення градієнта температури в кристалізаційному об'ємі

Результати наведених в наступному розділі експериментальних досліджень з використанням розчин-розплавної системи Fe–Ga–N свідчать про певні складнощі в реалізації сталого росту монокристалічних шарів GaN, епітаксійно сполучених з поверхнею (0001) кристала зародка. Неконтрольована співкристалізація через значну швидкість гетерогенної нуклеації і росту індивідів в цій системі призводить до утворення агрегатів кристалів, груповий ріст яких контролюється мінералогічними законами геометричного відбору. Зокрема, за законом Браве грані окремих кристалів ростуть зі швидкостями, обернено пропорційними щільностям їх вузлових сіток (ретикулярна щільність). Ефекти переважних орієнтацій обумовлюють утворення в полікристалічній друзі досить великих (до 2,5 мм за розміром) монокристалів GaN [207].

Як відомо, швидкість нуклеації при будь-якій температурі визначається як добуток термодинамічного та кінетичного факторів. При цьому, як ймовірність зародження кристалів, так і швидкість їх росту безпосередньо залежать від того, наскільки система заглиблена в область пересичених розчинів. Безперечно, розчинність залежить від природи розчинника і термодинамічних умов розчинення, що в разі GaN продемонстровано, зокрема, в [45]. В умовах нашого термобаричного експерименту з використанням температурного градієнта область пересиченого розчину, очевидно, складалася із зони метастабільного стійкого розчину зі сторони джерела (напрямок градієнта температури), яка при більш

низьких температурах переходить в розмиту зону нестійких лабільних розчинів. На межі метастабільної і лабільної зон пересичений розчин розпадається спонтанно з утворенням кристалів GaN. Швидкість нуклеації в лабільній області збільшується від нуля до невизначено великих значень переважно в області більш низьких температур, де знаходиться зародковий кристал GaN. При цьому має місце не тільки гомогенна нуклеація, а й найбільш ймовірне гетерогенне зародкоутворення вздовж будь яких твердих поверхонь, що в загальних термінах пояснює формування агрегатів кристалів на відносно «холодному» дні капсули.

Передбачається, що зменшення градієнта температури дозволить повністю перевести розплав заліза з розчином GaN в область стійкого метастабільного розчину, в якому спонтанна нуклеація неможлива, а швидкість гетерогенної нуклеації буде суттєво зменшена та ріст нітриду галію буде відбуватися епітаксійно переважно на вже існуючому зародку GaN. Зменшення градієнта температури до певних мінімальних значень, можливо до повного його виключення, можна реалізувати зміною конструкції нагрівачів.

Модифікація конструкції нагрівачів полягає в наступному: замість композиційних торцевих нагрівачів 3, 12 (див. рис. 3.5), що складались із суміші ZrO_2 і графіту і мають форму диска, використали комбіновані нагрівачі (рис. 4.25) [208–209]. Конструктивно комбінований нагрівач складається із графітового диска (торцевий нагрівний елемент) і теплоізоляційного кільця (CzCl+графіт). Використовували графіт ГСМ-1. Композиційний склад теплоізоляційного кільця – 98 % CzCl + 2 % графіта за масою. Температура 1600 °C в контрольній точці В (див. рис. 3.5) досягається за потенціалу на верхній підкладній плиті у 3,65 В і діаметрів нижнього і верхнього торцевих нагрівачів у 10 мм.

При розрахунках змінювали діаметр торцевих нагрівачів в інтервалі 8–12 мм. Покроковий приріст діаметра складав 0,4 мм з відповідним зменшенням внутрішнього діаметра теплоізоляційного кільця (розрахункова схема зміни розмірів елементів наведена на рис. 4.25).

При незмінній напрузі на верхній підкладній плиті у 3,65 В отримано розрахункові значення температури в комірці і ростовому об'ємі, скалярні і

векторні показники градієнта температури в ростовому об'ємі, густини джерел джоулевого тепла в комірці для одинадцяти значень діаметра торцевого нагрівача.

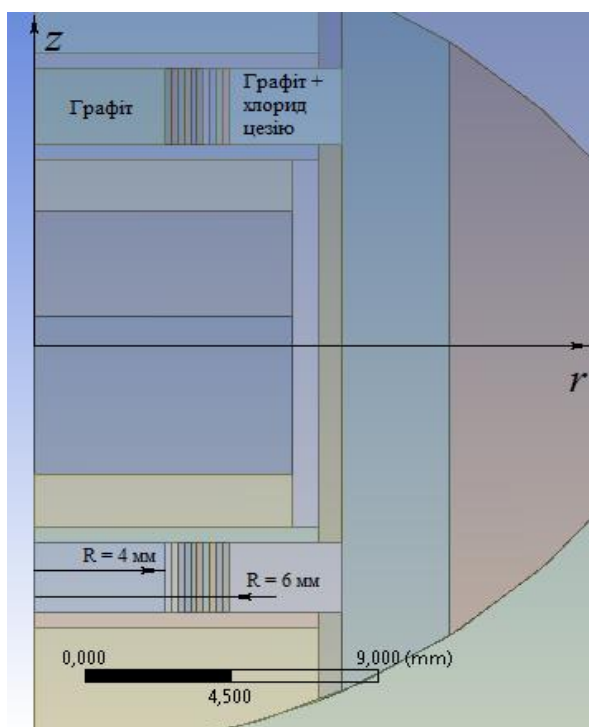


Рис. 4.25. Схема зміни розміру верхнього і нижнього торцевих нагрівачів.

На рис. 4.26–4.29 наведені результати розрахунків для значень діаметра нагрівача у 8,0, 9,6, 10,0 і 12,0 мм. При значеннях діаметра нагрівачів в інтервалі 8,0–10,4 мм максимум температури (див. рис. 4.26, а–в) знаходиться в струмопровідному диску 4 (див. рис. 3.5). При зростанні діаметра нагрівачів від 10,8 до 12,0 мм точка максимуму температури (див. рис. 4.26, г) зміщується до трубчастого нагрівача 9 (див. рис. 3.5). В ростовому об'ємі точка максимуму температури переміщується наступним чином: при значеннях діаметра нагрівачів у 8,0–9,6 мм вона знаходиться в зоні утворення нової фази (лінія ВС на рис. 3.5), за діаметра нагрівачів від 10 до 12 мм – у верхній частині ростового об'єму (див. рис. 4.27). З аналізу рис. 4.27 отримали залежність перепадів температури (осьового і радіального) у кристалізаційному об'ємі від діаметра торцевого нагрівача (рис. 4.28), згідно з яким ΔT_z досягає мінімального значення у $0,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ при значенні діаметра нагрівача у 9,6 мм, а мінімум ΔT_r сягає $7,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ за значення діаметра нагрівача у 10,8 мм. Мінімальне значення градієнтів температури в

ростовому об'ємі досягається за діаметра вставки у 10 мм (див. рис. 4.29, *в*), при якому градієнт температури змінюється в інтервалі $0,01\text{--}3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мм}$ для переважної частини ростового об'єму, усереднене значення осевого градієнта складає $1,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мм}$ і максимум температури знаходиться в області джерела GaN.

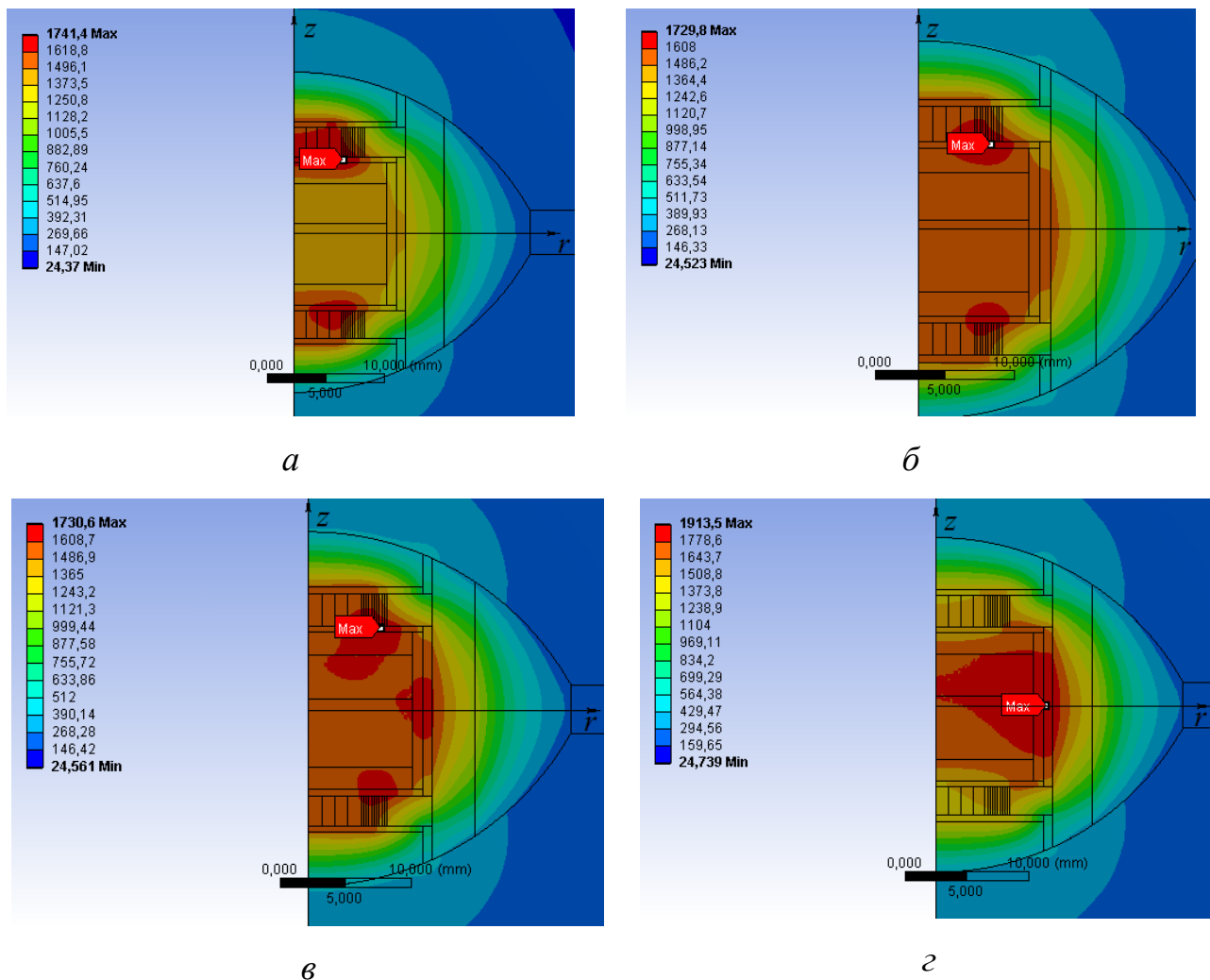


Рис. 4.26. Розрахункові поля температури в комірці за значень діаметрів торцевих нагрівачів у 8,0 (*а*), 9,6 (*б*), 10,0 (*в*) і 12,0 мм (*г*).

На рис. 4.30 наведено векторне поле градієнта температури в ростовому об'ємі і поле густини джерел джоулевого тепла в комірці, отримані при значенні діаметра графітових нагрівачів у 10 мм. Точка максимуму градієнта температури знаходиться у місці, де спостерігається мінімальне значення температури (див. рис. 4.30, *а*). Максимальне значення густини джерел джоулевого тепла знаходиться в нижній частині трубчастого нагрівача на лінії з'єднання із струмопровідним диском (див. рис. 4.30, *б*).

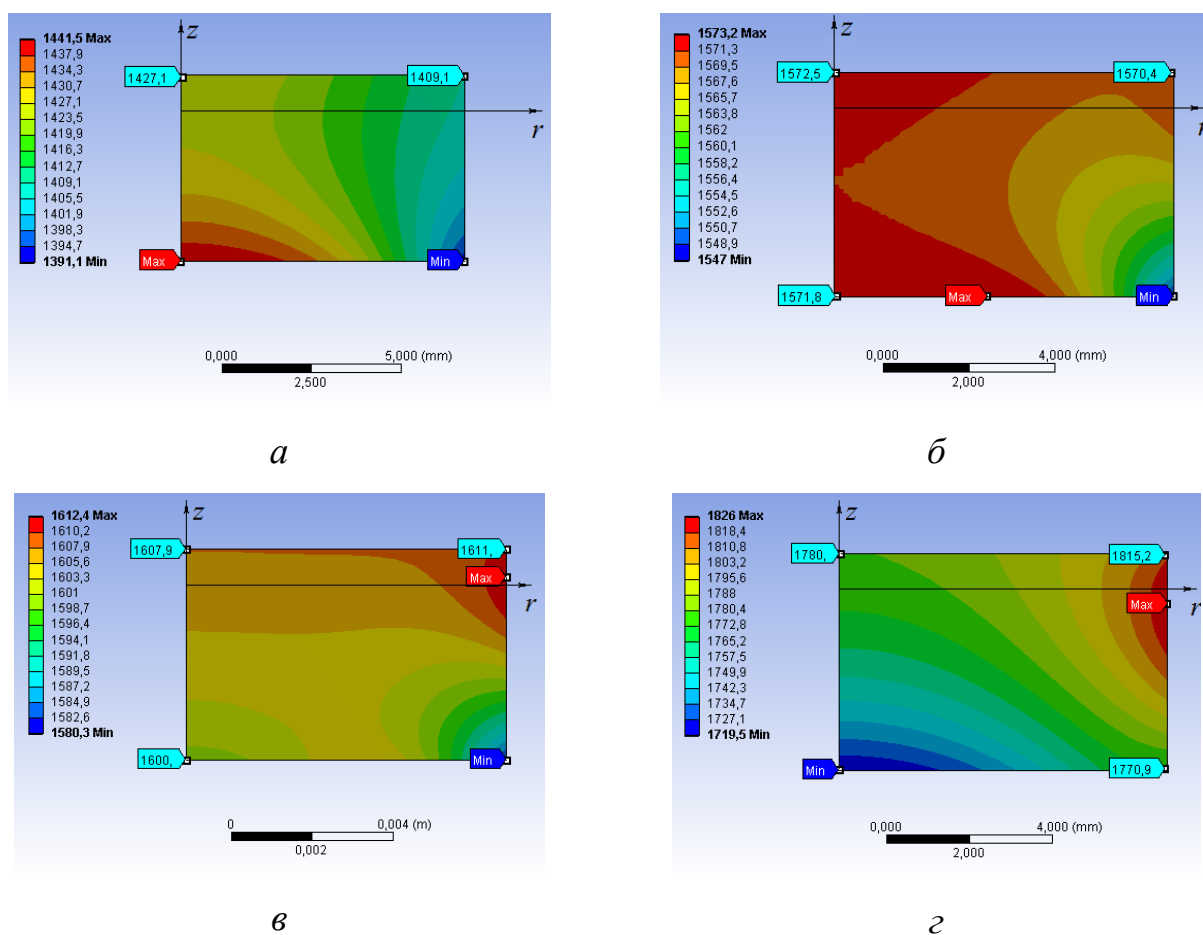


Рис. 4.27. Розрахункові поля температури в ростовому об'ємі за значень діаметрів торцевих нагрівачів у 8,0 (а), 9,6 (б), 10,0 (в) і 12,0 мм (г).

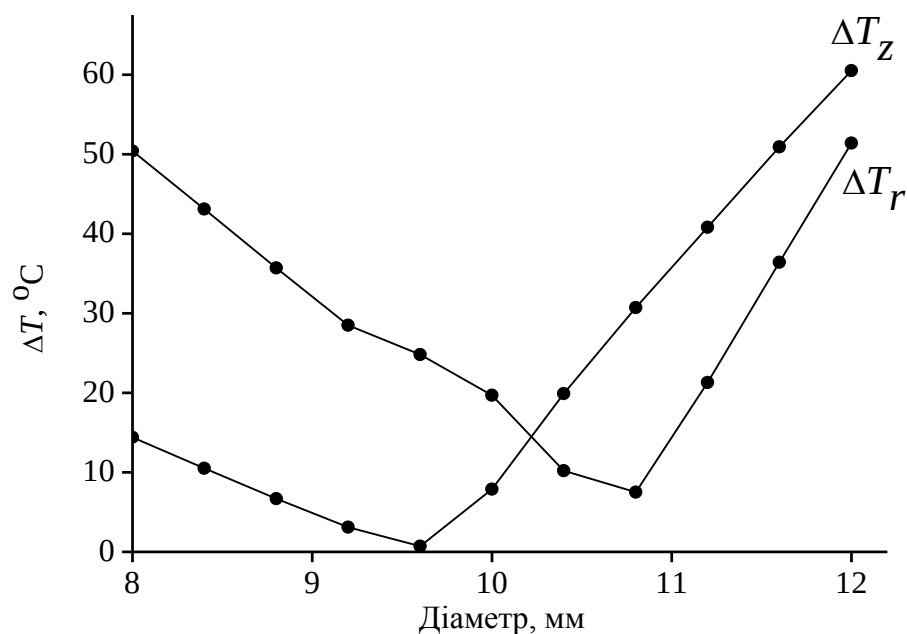


Рис. 4.28. Зміна осьового і радіального (вздовж зародкової поверхні) перепадів температури у кристалізаційному об'ємі при збільшенні діаметра графітового нагрівача.

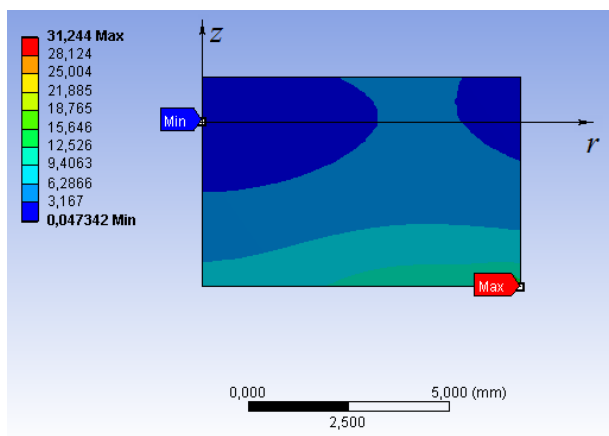
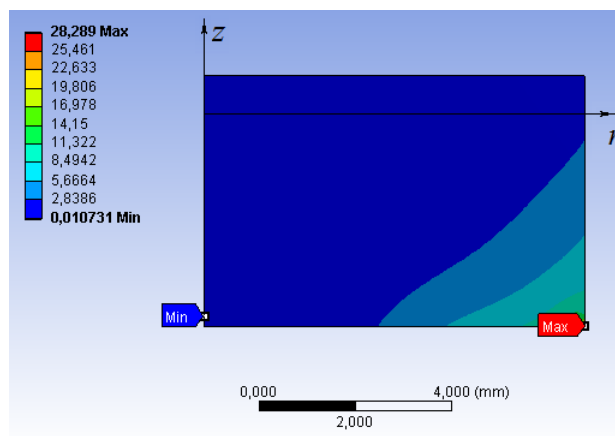
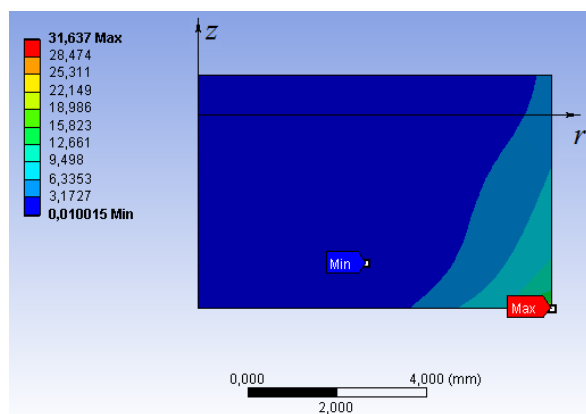
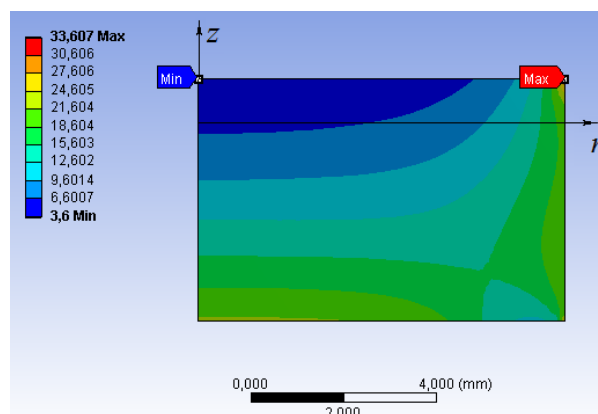
*a**б**в**г*

Рис. 4.29. Розрахункові поля градієнтів температури в ростовому об'ємі за значень діаметра торцевих нагрівачів у 8,0 (*a*), 9,6 (*б*), 10,0 (*в*) і 12,0 мм (*г*).

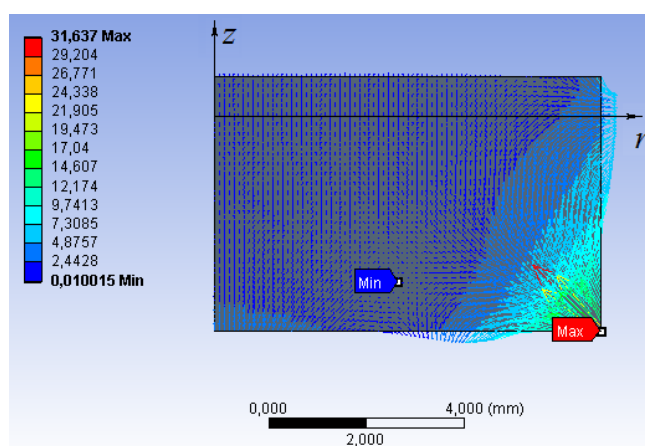
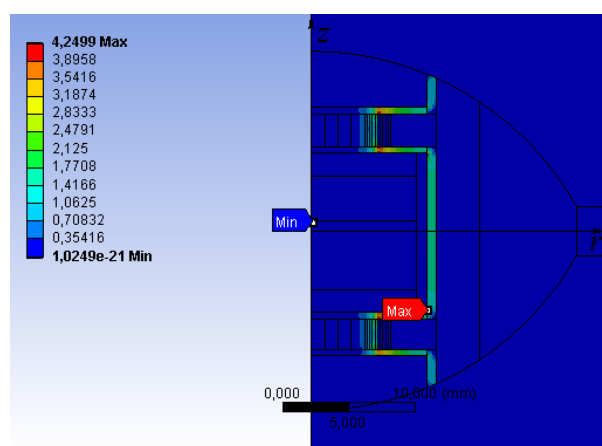
*a**б*

Рис. 4.30. Поля вектора градієнта температури в ростовому об'ємі (*a*) і густини джерел джоулевого тепла в комірці (*б*) за значення діаметра торцевих графітових нагрівачів у 10,0 мм.

Розрахунки показали, що за умови використання комбінованих торцевих нагрівачів з діаметром графітових вставок у 10 мм можливо створити необхідні теплові умови в комірці для проведення експериментів з вирощування кристалів GaN, а саме: мінімізувати градієнт температури для більшої частини ростового об'єму до значень 0,01–3 °C/мм і отримати максимум температури у верхній частині ростового об'єму.

4.2.4. Застосування комбінованих торцевих нагрівачів різного діаметра для зменшення градієнта температури в кристалізаційному об'ємі

Було розраховано тепловий стан комірки за умови використання комбінованих нагрівачів, у яких верхній і нижній графітові дискові нагрівачі мають різний діаметр. Критерієм вибору розмірів була наближеність до попередньо розрахованого значення оптимального діаметра графітового нагрівача в 10 мм. Для коректного порівняння з попереднім варіантом скористались різницею потенціалів на підкладних плитах АВТ в 3,65 В, за якої температура в контрольній точці складає 1600 °C. Були розраховані поля температури і градієнтів температури для наступних чотирьох варіантів: діаметр верхнього графітового нагрівача $D_v=10,0$ мм, нижнього $D_n=9,6$ мм і $D_n=10,4$ мм; діаметр нижнього графітового нагрівача $D_n=10,0$ мм, верхнього $D_v=9,6$ мм і $D_v=10,4$ мм.

На рис. 4.31, 4.32 представлено змодельовані поля температури і градієнтів температури у ростовому об'ємі для чотирьох варіантів компонування комбінованих нагрівачів. Варіанти на рис. 4.31 б, в відповідають вимогам горизонтальної орієнтації ізотерм і локації максимуму температури у верхній частині ростового об'єму. Варіант на рис. 4.31, г забезпечує порівняну однорідність поля температури з розміщенням максимуму температури у верхній частині ростового об'єму. Аналіз полів градієнтів температури (див. рис. 4.32) засвідчує, що при значеннях $D_v=10,4$ мм, $D_n=10,0$ мм температурний градієнт для більшої частини ростового об'єму лежить в інтервалі 0,016–2,4 °C/мм і

усереднене значення осьового градієнта становить $0,4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мм}$, що є мінімумом для розглянутих чотирьох варіантів.

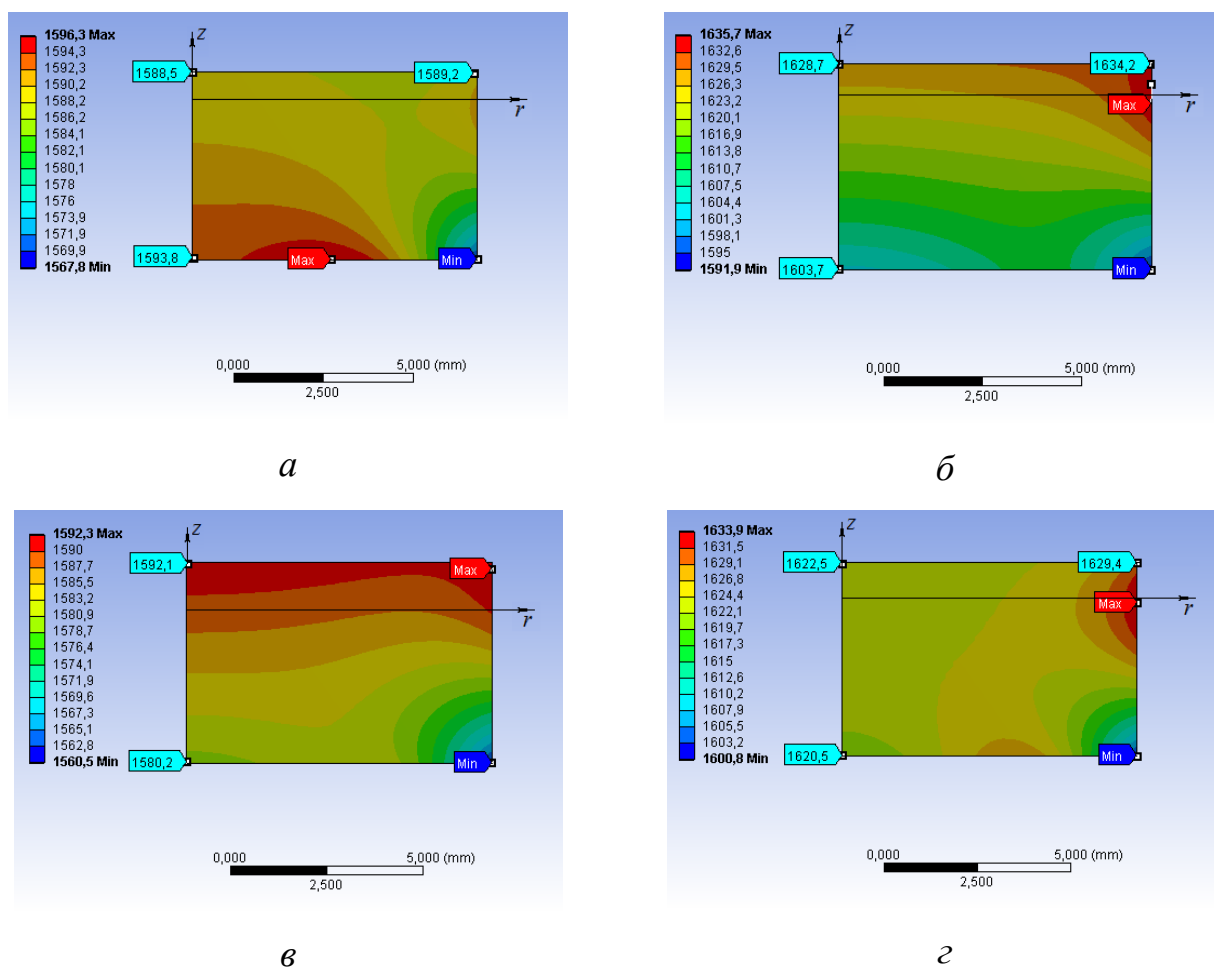


Рис. 4.31. Поля температури у ростовому об'ємі за наступних значень діаметрів графітових вставок в комбінованих нагрівачах: $D_{\text{в}}=10,0\text{ мм}$, $D_{\text{н}}=9,6\text{ мм}$ (*a*); $D_{\text{в}}=10,0\text{ мм}$, $D_{\text{н}}=10,4\text{ мм}$ (*б*); $D_{\text{в}}=9,6\text{ мм}$, $D_{\text{н}}=10,0\text{ мм}$ (*в*); $D_{\text{в}}=10,4\text{ мм}$, $D_{\text{н}}=10,0\text{ мм}$ (*г*).

На рис. 4.33 наведено розраховані поля температури, густини джерел джоулевого тепла в комірці і вектора градієнта температури в ростовому об'ємі для варіанту, за якого діаметри графітових вставок в комбінованих нагрівачах $D_{\text{в}}=10,4\text{ мм}$, $D_{\text{н}}=10,0\text{ мм}$. Максимум температури в комірці (див. рис. 4.33, *a*) знаходиться в одному з нижніх струмопровідних дисків, максимальне значення густини джерел джоулевого тепла (див. рис. 4.33, *б*) – в нижній частині трубчастого нагрівача на лінії його з'єднання із струмопровідним диском.

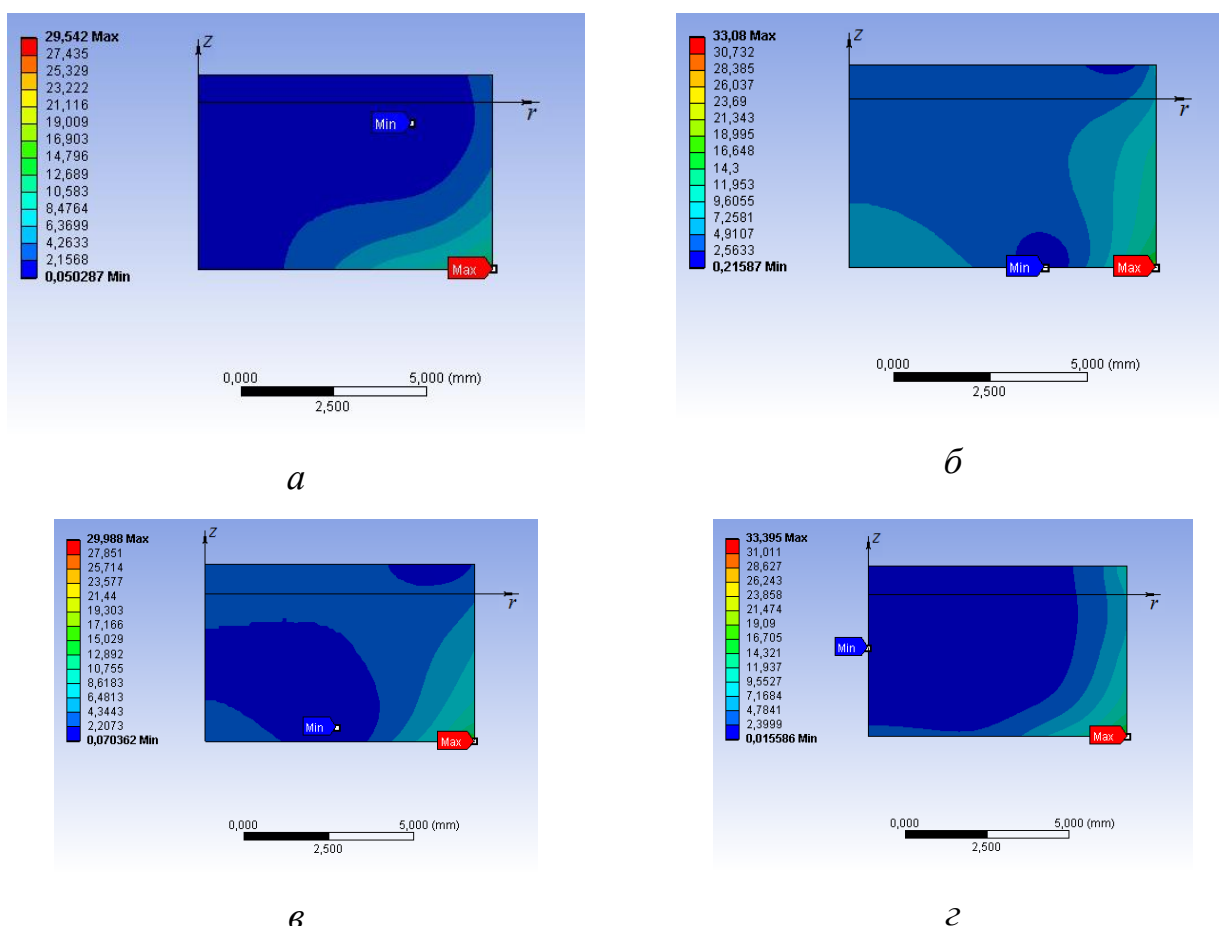


Рис. 4.32. Теж саме, що і на рис. 4.31, тільки відносно полів градієнтів температури.

Таким чином, найсприятливішим варіантом для проведення дослідів з кристалізації нітриду галію є використання комбінованих нагрівачів з розмірами графітових вставок $D_B=10,4$ мм, $D_H=10,0$ мм. Такі визначені розміри вставок комбінованих нагрівачів забезпечують температурний градієнт для більшої частини реакційного об'єму в інтервалі $0,016\text{--}2,4$ °C/мм і усереднене значення осьового градієнта в $0,4$ °C/мм.

Варто відзначити, що максимум температури в комірці при використанні комбінованих нагрівачів з діаметром графітових вставок у 10 мм знаходиться над кристалізаційним об'ємом (див. рис. 4.26, *в*), а при використанні комбінованих нагрівачів з різними діаметрами вставок ($D_B=10,4$ мм, $D_H=10,0$ мм) – під кристалізаційним об'ємом (див. рис. 4.33, *а*). Тим не менше, в ростовому об'ємі виконується умова сильнішого прогріву його верхньої частини (див. рис. 4.31, *г*).

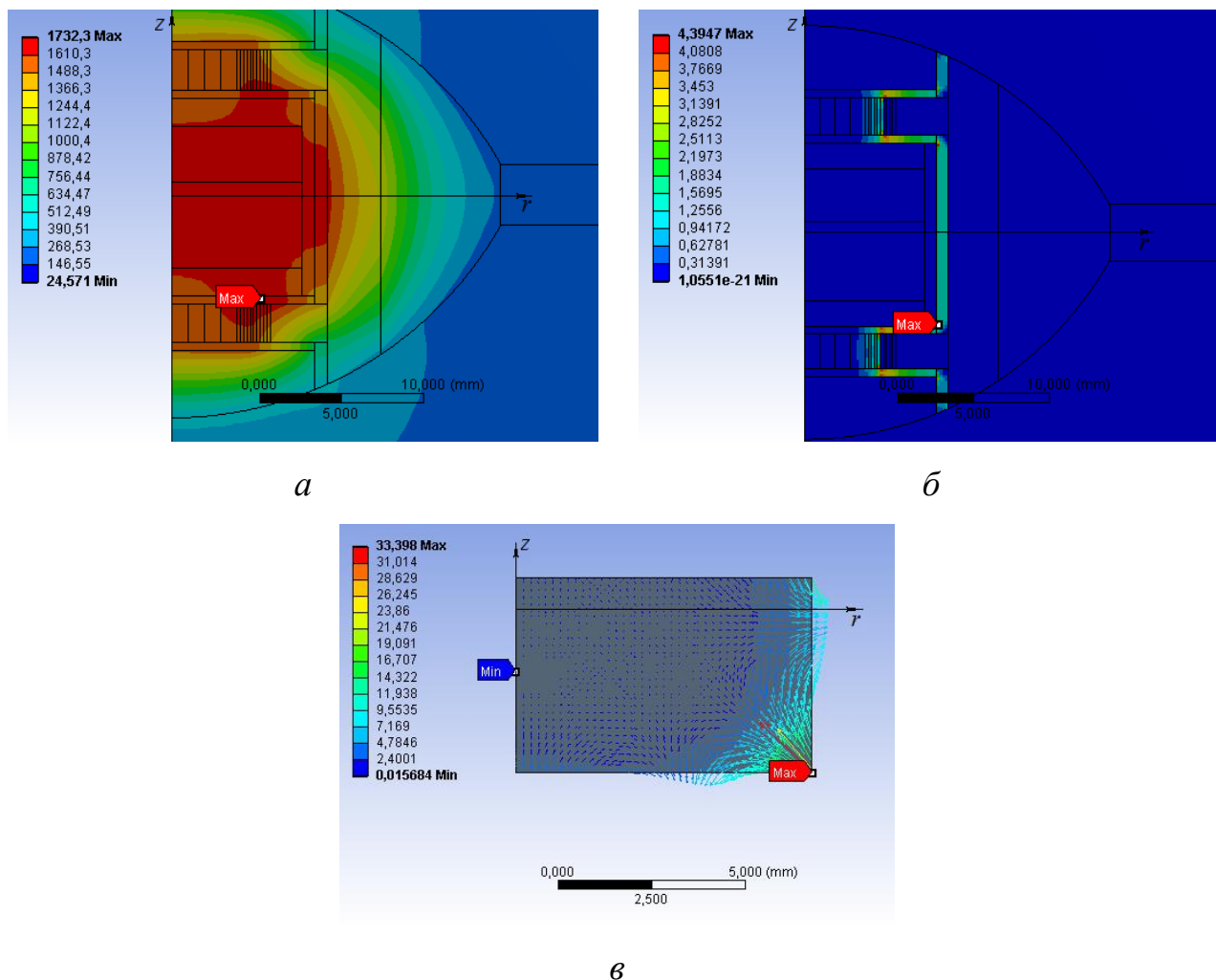


Рис. 4.33. Поля температури (*a*), густини джерел джоулевого тепла (*б*) в комірці і вектора градієнта температури в ростовому об'ємі (*в*) за значень діаметрів графітових вставок в комбінованих нагрівачах $D_B=10,4$ мм, $D_H=10,0$ мм.

4.3. Висновки

1. Для АВТ типу «тороїд-30» проаналізовано вплив концентрації діоксиду цирконію в осьових нагрівачах на розподіл температури в зразку армко-заліза. Отримано, що оптимальним для проведення експериментів з вивчення розчинності нітриду галію в залізі є варіант нагрівання комірки (за інших рівних умов), що відповідає 60 %-вій концентрації ZrO_2 в осьових нагрівачах, за якого температура в зразку змінюється в інтервалі 1805–1842 °С. Разом з тим, збільшення товщини стінки трубчастого нагрівача веде до незначного (~ 2 °С) збільшення максимального перепаду температури в зразку GaN+Fe за одночасної

лінійної зміни температури в центрі зразка від 1580 до 2059 °C, що забезпечує можливість його дослідження в широкому інтервалі температур без зміни ступеня однорідності теплового стану.

2. Для АВТ типу «тороїд-40» досліджено вплив концентрації графіту у нижньому і верхньому торцевих композиційних нагрівачах (графіт ГСМ + ZrO_2) на тепловий стан кристалізаційного об'єму. Знайдено, що за умови, коли нижній і верхній нагрівачі мають однакову концентрацію, перепад температури у кристалізаційному об'ємі – мінімальний, осьовий градієнт температури – 2–3 °C/мм і ізолінії температури не мають необхідної горизонтальної орієнтації. За умови, коли концентрація графіту у нижньому нагрівачі більша за масою на 5 % від концентрації у верхньому нагрівачі, збільшується максимальний перепад і осьовий градієнт температури у кристалізаційному об'ємі, і ізолінії температури мають горизонтальну орієнтацію. За концентрації графіту у нижньому і верхньому нагрівачах відповідно у 13 і 9 % значення градієнта температури для більшої частини кристалізаційного об'єму змінюється в інтервалі 11,2–17,5 °C/мм, усереднені значення градієнтів температури в осьовому і радіальному напрямках становлять відповідно 13,4 і 1,97 °C/мм. За концентрації графіту у нижньому і верхньому нагрівачах відповідно у 11 і 8 % градієнт температури для більшої частини кристалізаційного об'єму змінюється в інтервалі 5,1–10,1 °C/мм, усереднені значення градієнтів температури в осьовому і радіальному напрямках становлять відповідно 8,19 і 0,78 °C/мм.

3. Досліджено вплив зростаючої зони кристалізації GaN на розподіл температури у ростовому об'ємі. Отримано зменшення температури в характеристичних точках ростового об'єму (максимально на 5 °C), що дає можливість не коригувати температуру в комірці в процесі довготривалих експериментів з перекристалізації GaN в НРНТ-умовах.

4. Обґрунтовано необхідність пошуку схеми спорядження комірки з мінімальними значеннями градієнтів температури. Визначено розміри комбінованих торцевих нагрівачів для модернізованої комірки АВТ типу «тороїд-40», при використанні яких максимум температури знаходиться у верхній частині

ростового об'єму і градієнти температури є мінімальними. Таким умовам відповідають значення діаметрів графітових дисків верхнього і нижнього торцевих нагрівачів у 10 мм, що забезпечують зміну градієнта температури в інтервалі 0,01–3 °C/мм в переважній частині ростового об'єму і усереднене значення осьового градієнта у 1,5 °C/мм. За різних діаметрів верхнього і нижнього графітових дисків ($D_{\text{в}}=10,4$ мм, $D_{\text{н}}=10,0$ мм) можливо забезпечити зміну градієнта температури в переважній частині ростового об'єму в інтервалі 0,016–2,4 °C/мм і усереднене значення осьового градієнта у 0,4 °C/мм.

РОЗДІЛ 5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗЧИННОСТІ ТА КРИСТАЛІЗАЦІЇ GaN У СИСТЕМІ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА ПРИ ВИСОКОМУ ТИСКУ

Експериментальні дослідження з використанням апаратів високого тиску і температури виконані в ІНМ ім. В.М Бакуля НАН України у відділах № 1 створення надтвердих матеріалів при високих тисках за участі д.т.н. І.А. Петруші і № 13 монокристалів надтвердих матеріалів за участі к.т.н. С.О. Гордєєва. Результати відповідних спільних досліджень детально викладено у [210].

В дослідженнях було задіяне пресове устаткування двох модифікацій: ДО-043 для АВТ типу «тороїд-30» і ДО-044 в разі використання АВТ типу «тороїд-40». Тепловий стан комірок апаратів досліджено попередньо методами комп'ютерного моделювання (див. розділ 4). Номінальні зусилля стискання апаратів в ДО-043 і ДО-044 становлять відповідно 20 і 25 МН. Максимально досяжні параметри p, T -дії в комірці АВТ типу «тороїд-30» обмежені тиском у 7–8 ГПа і температурою ~ 2200 °С, в АВТ типу «тороїд-40» – відповідно 4–6 ГПа та 1500–1650 °С. Об'єм зони високого тиску апаратів визначається обсягами центральних заглиблень у силових твердосплавних вставках, що виконані у формі сферичних сегментів. Діаметр основи сегментів становить 30 і 40 мм відповідно для матриць ТС30 і ТС40. Особливості складання комірки високого тиску і характер зміни її геометричних параметрів в процесі стискання в АВТ типу «тороїд-30» описані у [210].

5.1. Експерименти з розчинення GaN, реалізовані на базі АВТ типу «тороїд-30»

З огляду на необхідність виконання великої кількості дослідів з вивчення контактної взаємодії GaN/розчинник в умовах високих тисків і температур було використано АВТ типу «тороїд-30», який є найбільш оптимальним для таких досліджень. У початковому стані, після розміщення складеної комірки, відстань

між твердосплавними матрицями становить 8,3 мм, та після завершення осевого навантаження проміжок між матрицями зменшується до $\sim 2,7$ мм. При стисканні АВТ внутрішня і зовнішня гаскети деформуються, створюючи ущільнюючі прошарки, що запобігають можливій розгерметизації комірки, а також стримують екструзію матеріалів з центральної зони комірки, де розташований зразок в капсулі і система нагрівачів (див. рис. 3.4).

Термобаричні експерименти планували здійснювати при тисках 6,5–8,5 ГПа і температурах 1500–2000 °С з тривалістю p, T -дії до 180 с. Метою експериментів було визначення ступеня розчинення $\alpha_t(p, T)$ GaN в металевих розчинниках в залежності від температури і тиску в ізохронних процесах з $t = 180$ с. За фізичних уявлень щодо визначення $\alpha_t(p, T)$, отримання коректних даних очевидно можливе лише за умов створення суттєво однорідного температурного поля в об'ємі контактної пари GaN/розчинник при виконанні експерименту.

У зв'язку з цим, були враховані результати розрахунків температурних полів в реакційному об'ємі комірки апарата типу «тороїд-30» (див. розділ 4), що дозволило оптимізувати її конструкцію таким чином, щоб забезпечити якомога менший максимальний перепад температури в межах об'єму зразків контактної пари ($\Delta T_{\max}$). Зокрема, в разі оптимальної конструкції показано, що при температурі в центрі комірки у 1800 °С значення $\Delta T_{\max}$ не перевищує 36 °С, температура змінюється від 1779 до 1815 °С (див. рис. 4.8, а), що цілком прийнятне для термобаричного експерименту з метою визначення $\alpha_t(p, T)$ для різних контактних систем.

Додатково p, T -параметри термобаричної дії визначали за двома експериментальними процедурами, співставлення результатів яких дозволяло, крім всього, оцінити величину тиску в комірці в умовах високих температур. Перша процедура базувалася на стандартному методі термопарного градування з розміщенням спаю термоелектродів в центрі комірки. При цьому використовували конструкцію комірки, яка була максимально наближена до оптимальної за результатами комп'ютерного моделювання. Інша процедура пов'язана з фіксацією моменту плавлення речовин, для яких відома залежність

температури плавлення від тиску. Детальний опис послідовності виконання відповідного методичного дослідження міститься в [45, 210, 211]. Компіляція отриманих даних визначає калібрувальну криву для температури в центрі комірки АВТ типу «тороїд-30» в залежності від потужності електричного струму в нагрівачі (рис. 5.1).

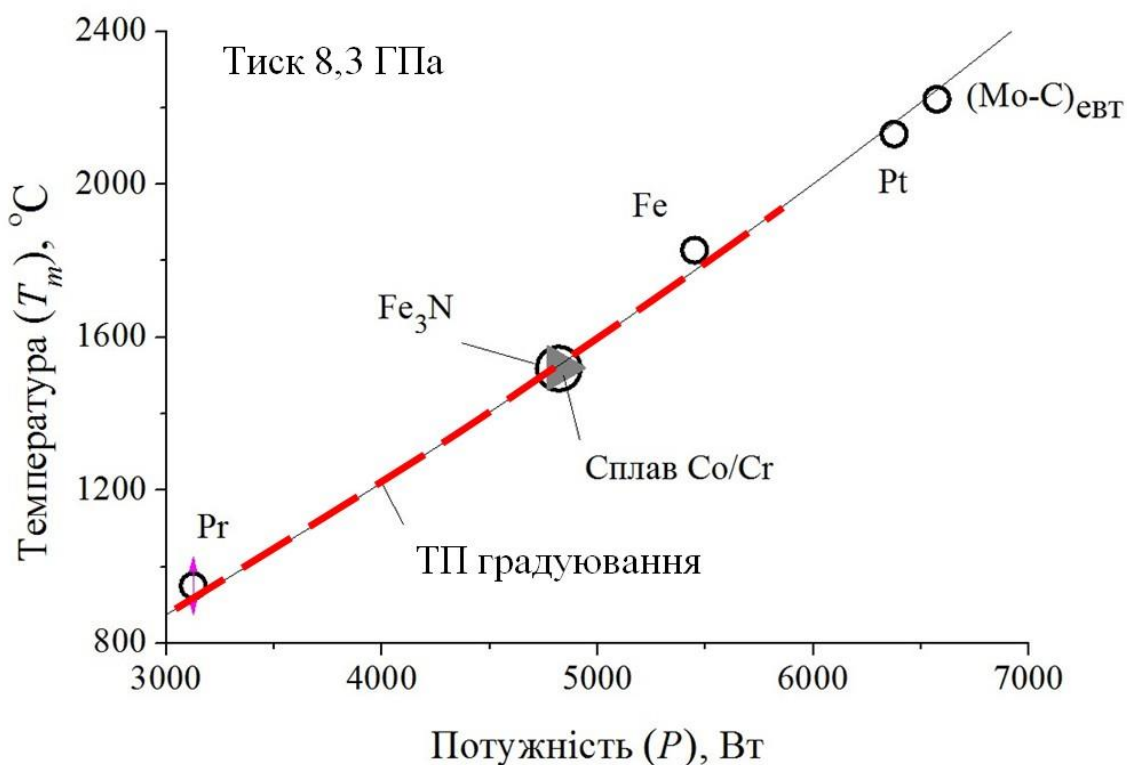


Рис. 5.1. Кореляція даних з температур плавлення Pr, Fe, Pt і (Mo-C)_{евт} при тиску 8,3 ГПа з кривою термопарного градуювання (червона лінія) за даними [45, 210, 211].

Аналітичний вираз апроксимуючої залежності для термопарного градуювання має вигляд полінома $T(P) = 17,18456 + 0,2414P + 1,48784 \cdot 10^{-5}P^2$, де T – температура, °C; P – потужність електричного струму, Вт. Для температур вищих за 1900 °C використовували екстраполяцію, що відповідає знайденій апроксимації. Зазвичай, при проведенні експериментів вихід на певний рівень потужності струму в нагрівнику здійснювали протягом 20 с з подальшою витримкою упродовж 180 с, після чого струм рівномірно зменшували до нуля за 10 с.

Комплексне використання розрахункових і експериментальних даних щодо визначення p, T -умов термобаричної дії в АВТ типу «тороїд-30» дозволило виявити характерні риси поведінки контактної пари GaN/Fe при високому тиску до 8,3 ГПа. Крім того, температурні залежності ступеня розчинення GaN $\alpha_t(p, T)$ вивчені і для більш складних систем, таких як GaN/Fe₂₋₄N і GaN/(Co-Cr)_{евт.} В разі останньої системи продемонстрована тенденція до зменшення $\alpha_t(p, T)$ зі зниженням тиску. Так, при 1600 °С зменшення тиску від 8,3 ГПа до 6,7 ГПа (на 19,3 %) призводить до падіння рівня розчинення GaN на 20 %. В той же час, зміна температури є більш впливовою. За оцінками при тиску у 6,7 ГПа збільшення температури від 1600 °С до 1900 °С (на 18,8 %) приводить до зростання $\alpha_t(p, T)$ на 160 % [210].

В разі контактної пари GaN/Fe встановлено, що помітне розчинення GaN в залізі при тиску у 8,3 ГПа спостерігається вже за температури ~ 1450 °С, яка суттєво нижча за температуру плавлення чистого заліза при високому тиску (наприклад, 1827 °С при 8,3 ГПа або 1782 °С при 6,7 ГПа). Безумовно, цей процес пов'язаний з фундаментальними властивостями квазібінарної системи Fe–GaN, в якій можливі ефекти евтектичного (контактного) плавлення на міжфазних границях GaN/Fe.

Варто відзначити, що залізо, як показали відповідні розрахунки з отриманих даних щодо рівня $\alpha_t(p, T)$, є набагато ефективнішим розчинником азоту, ніж галій. В діапазоні тисків 6–9 ГПа розчинність GaN у залізі перевищує 15 ат. % при температурах 1500–1700 °С. Для досягнення такої розчинності в рідкому галії потрібні температури вищі за 2700 °С. При температурі 1500 °С, яка використовується для кристалізації GaN при тисках 1–2 ГПа в газових реакторах, концентрація азоту в ростовому розчині значно нижча за 1 ат. %.

5.2. Результати досліджень з кристалізації GaN в системі на основі заліза, реалізованих в АВТ типу «тороїд-40»

Вивчення процесів кристалізації GaN з насичених розчинів в системах на

основі заліза здійснювали на базі АВТ типу «тороїд-40», що має значно більший реакційний об'єм у порівнянні з АВТ типу «тороїд-30». Безумовною перевагою АВТ типу «тороїд-40», з точки зору експериментальної архітектури комірки, є суто технічна можливість створювати в такому збільшеному об'ємі будь-яку конфігурацію температурного поля в реакційній зоні, цілеспрямовано змінюючи геометричні параметри деталей, тепло- і електрофізичні властивості матеріалів, що використовують при складанні комірки (див. рис. 3.5). Про це свідчать як попередні результати комп'ютерного моделювання в даній роботі (див. розділ 4), так і відомий досвід, отриманий в процесі розробок технологій вирощування монокристалів алмазу в полі температурного градієнта [1].

На попередньому етапі, як і в разі АВТ типу «тороїд-30», методом скінченних елементів досліджені та оптимізовані різні типи конструкцій комірок, спеціально розроблених на базі АВТ типу «тороїд-40» для проведення експериментів з кристалізації GaN методом температурного градієнта. При цьому були змодельовані поля температури, градієнта температури (скалярне та векторне) і густини джерел джоулевого тепла в комірці.

Експерименти з кристалізації GaN виконували за тиску $\sim 4,5$ ГПа та температур в інтервалі 1500–1600 °С. Тривалість термобаричної дії варіювали від 10 до 21 год. Перенос маси від джерела GaN до зародків різної фізико-хімічної природи (монокристали GaN, підкладки з сапфіру та CsCl) реалізовували за методом T -градієнта. Градієнт температури завжди був спрямований до джерела GaN, розміщеного у верхній частині реакційного об'єму комірки над розчин-розпавною системою. Відносно «холодна» зона, де відбувалась кристалізація, знаходилась на дні капсули з розчин-розпавною системою. В цій зоні розміщували зародкові кристали GaN та сапфірові підкладки (у разі епітаксійного осадження GaN).

Конструкцію комірки для першого дослід з кристалізації GaN вибрали по аналогії до тієї, що застосовують для вирощування алмазу методом температурного градієнта. За результатами комп'ютерного моделювання поле

температури в такій комірці характеризується усередненим значенням осьового градієнта у $13,4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мм}$ (див. рис. 4.17).

Для проведення другого дослід з кристалізації GaN на основі комп'ютерного моделювання була удосконалена конструкція комірки, що забезпечила зменшення усередненого значення осьового градієнта температури в кристалізаційному об'ємі до $8,2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мм}$ (див. рис. 4.19).

Для проведення третього дослід з кристалізації GaN була поставлена задача суттєвого зменшення градієнта температури в ростовому об'ємі, для чого використали тип складання комірки з комбінованими нагрівачами. В цьому разі в результаті комп'ютерного моделювання вдалося знизити градієнт температури до мінімально можливого у $1,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мм}$ (див. рис. 4.27, в).

Метою проведення дослідів було вивчення особливостей процесів нуклеації та росту кристалів GaN з оцінкою можливості отримання перекристалізованого продукту GaN через ростове середовище на основі заліза, що формується в системі $\text{GaN-Fe}_{76}\text{Ga}_{15,5}\text{N}_{8,5}$ в умовах високих тисків і температур.

Результати першого експерименту тривалістю 17 год, проведеного за умови осередненого значення осьового градієнта температури у $13,4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мм}$ за концентрації графіту у нижньому і верхньому торцевих нагрівачах відповідно у 13 і 9 %, наведено на рис. 5.3. Отримано стиснений агрегатний ріст кристалів GaN, середня швидкість росту оцінена у $118\text{ мкм}/\text{год}$. Для визначення мікроелементного складу проведено енергодисперсійний аналіз в області кристалізованого продукту, який засвідчив наявність в ньому GaN. Для видалення частин розчин-розплавної системи і виокремлення вирощеного матеріалу GaN з подальшим проведенням більш детальних досліджень обробляли зразок в «королівській воді» (суміш концентрованих кислот – нітратної HNO_3 і хлоридної HCl) (див. рис. 5.3, а–в). За умов проведення експерименту не відбулося росту на окремих зародках, а домінуючою була спонтанна нуклеація зі стисненим ростом кристалів. Індокси Міллера (див. рис. 5.3, г) площин кристалів Дослідження морфології кристалів агрегата GaN виявило особливості їх кристалографічної орієнтації. Кристали, за даними досліджень XRD (скан-омега метод), мають

форму гексагональної призми, причому фронтальна поверхня росту утворена із відповідно базової, призматичної та нахиленої площин (полярна c , неполярна m та напівполярна), індекси Міллера яких наведені на рис. 5.3, z – (0001) , $(10\bar{1}0)$ та $(10\bar{1}1)$. Такий характер росту свідчить про суттєве перенасичення ростової системи.



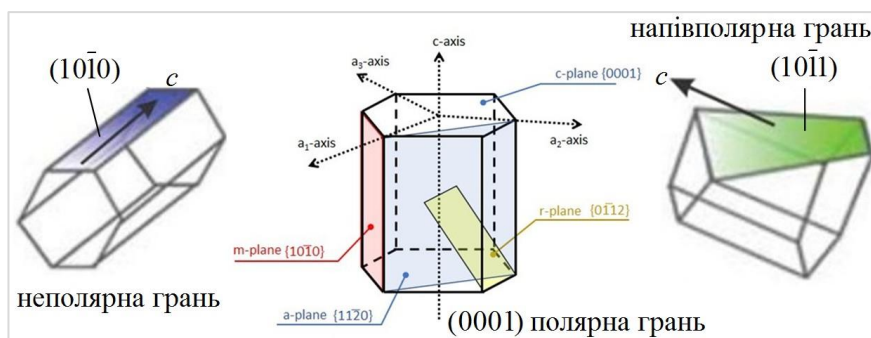
а



б



в



г

Рис. 5.3. Характерні риси кристалізації GaN за умов $\text{grad}T = 13,4 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{мм}$, $T = 1500 \text{ } ^\circ\text{C}$: а – стиснений ріст GaN; б – окремі кристали, що вилучені з агрегата; в – фронтальна ростова поверхня агрегата кристалів GaN; г – індекси Міллера площин кристалів, що знаходяться на поверхні.

Для зменшення величин перенасичення наступний експеримент проведено в меншому градієнті температури $\sim 8,2$ °C/мм тривалістю 21 год за концентрації графіту у нижньому і верхньому торцевих нагрівачах відповідно у 11 і 8 %. Середня швидкість росту оцінена як 85,2 мкм/год. Незважаючи на зменшення величини градієнта температури з 13,4 до 8,2 °C, в експерименті спостерігається гетерогенне зародкоутворення і ріст частково текстурованих квазімонокристалів на всій зародковій поверхні (рис. 5.4). Процес характеризується утворенням пластинчастих кристалів, які формують групи по декілька індивідів, що ростуть від однієї локальної ділянки на гетерофазній поверхні поділу.

Проведені експерименти в ростовій системі $\text{Fe}_{76}\text{Ga}_{15,5}\text{N}_{8,5}$ довели принципову можливість отримання полікристалів GaN перекристалізацією GaN-джерела в розчин-розплаві за допомогою метода температурного градієнта. Однак не вдалось досягти направленого росту GaN на зародках по аналогії з вирощуванням монокристалів алмазу методом температурного градієнта.



Рис. 5.4. Витравлений з розчин-розплавної системи полікристалічний прошарок GaN, отриманий із експерименту за $\text{grad}T = 8,2$ °C/мм: 1 – зародковий кристал GaN, 2 – полікристалічний прошарок GaN.

Наступний експеримент проведено протягом 10 год за усередненого значення осьового градієнта температури $\sim 1,5$ °C, що досягається при

використанні комбінованих нагрівачів з діаметром графітової вставки у 10 мм. Очікувалось, що за таких умов вдасться уникнути спонтанної кристалізації і перейти до росту виключно на зародках. Особливістю експерименту було те, що на дні ростового об'єму розміщали прошарок подрібненого сапфіру (Al_2O_3) товщиною у 0,5 мм з метою ініціації гетерогенного зародкоутворення GaN. Результати експерименту представлені на рис. 5.5.

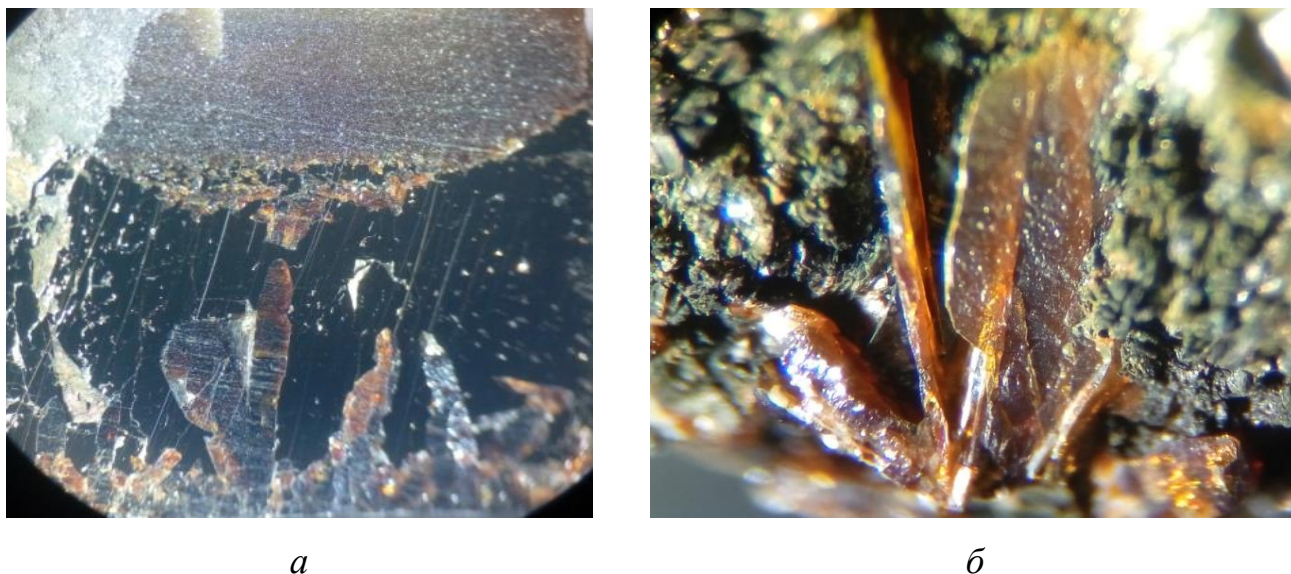
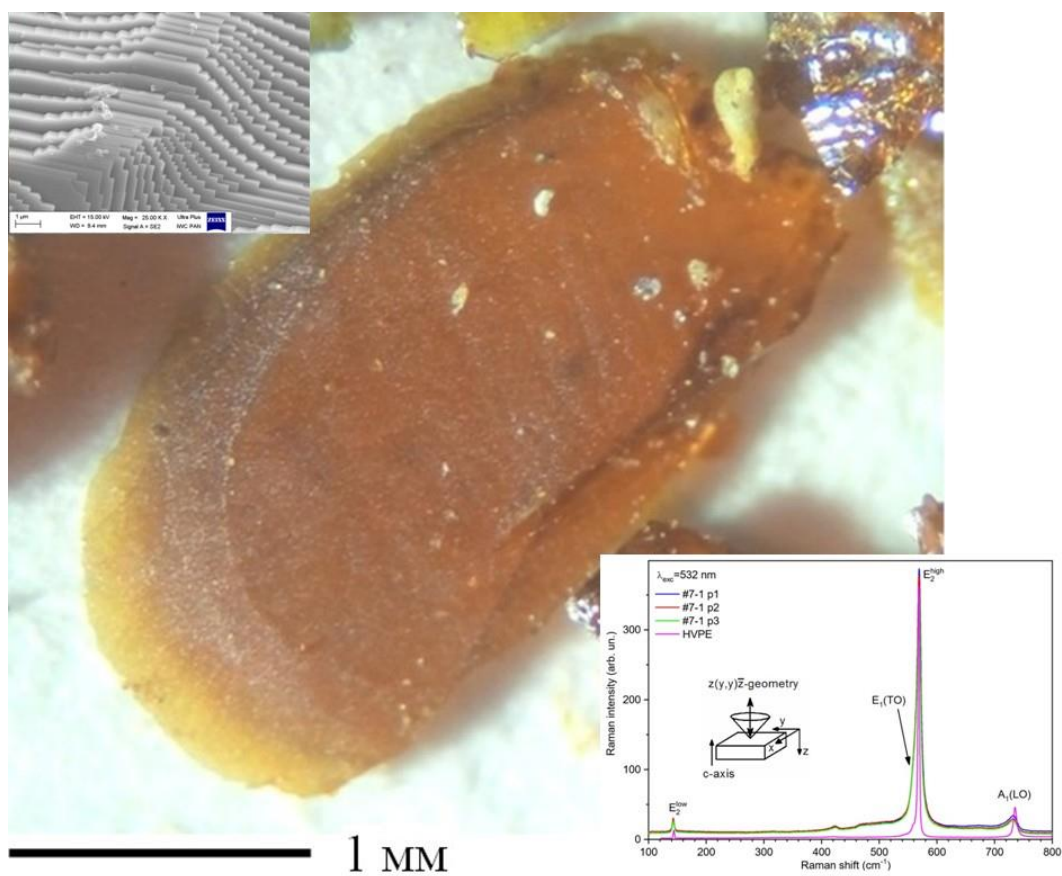


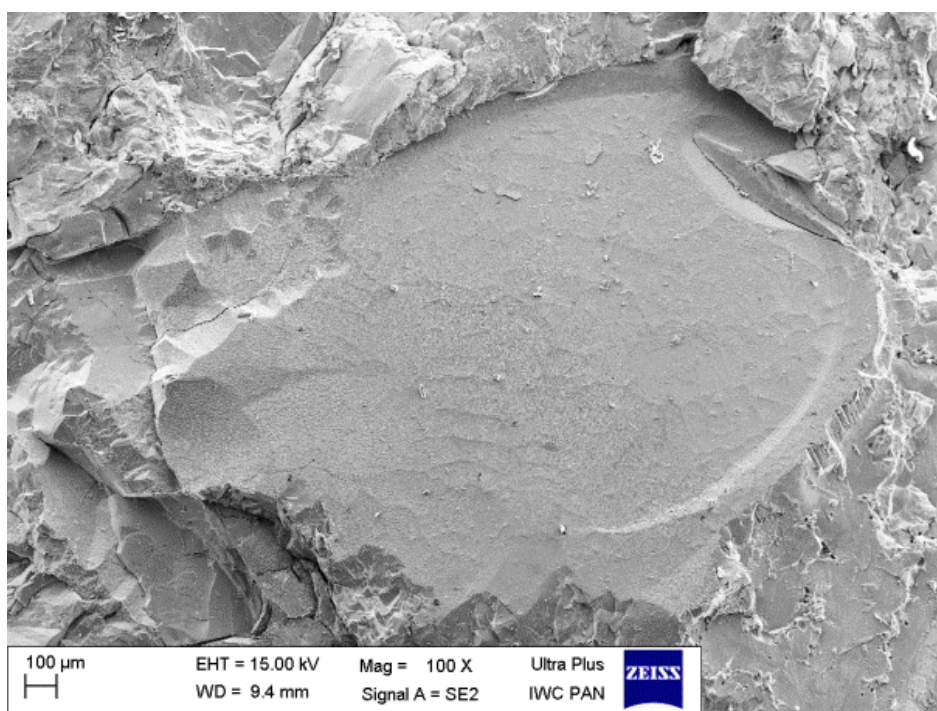
Рис. 5.5 (початок). Вільний ріст монокристалів GaN в друзах за $\text{grad}T=1,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мм}$: *a* – осьовий переріз розчин-розплавної системи (чорна область) з джерелом (сіра область зверху) і вирощені кристали GaN знизу; *б* – кущоподібний ріст друзи з локального зародкового центру; *в* – монокристал-пелюстка GaN із СЕМ-зображенням топології поверхні ($000\bar{1}$) та даними раманівської спектроскопії; *г* – відбиток (репліка) грані кристала GaN на розчин-розплавній системі.

В експерименті, незважаючи на зменшення температурного градієнта, спостерігали утворення суцільного агрегата дрібних кристалів GaN відносно невеликої товщини на поверхні сапфірової підкладки. Кущоподібний "пелюстковий" характер росту GaN починається саме з цього попередньо утвореного агрегата, що видно на поверхні осьового перерізу зразка після

полірування (див. рис. 5.5, *a*). Морфогенетичні особливості кінцевого продукту виявили після травлення кислотою поверхні зламу розчин-розплавної системи.



6



2

Рис. 5.5 (закінчення).

Кристалізація GaN має специфічний характер з утворенням монокристалів-пелюсток (див. рис. 5.5, б) товщиною 0,3–0,4 мм з максимальною довжиною в базисній площині до 2,5–3 мм. Пелюстки GaN ростуть в напрямку джерела. На відміну від агрегатного стисненого росту, ріст кристалів в друзах відбувається вільно, через що кожен індивід легко відокремити від друзи після хімічного витравлення з розчин-розплавної системи. Отримані монокристали мають таблитчастий габітус, головна проста форма якого є моноедр $\{0001\}$ чи $\{100\bar{1}\}$. Проведений рентгеноструктурний аналіз засвідчив, що синтезовані кристали мають вюрцитоподібну структуру. Топологія поверхні грані GaN за результатами СЕМ-дослідження репліки (див. рис. 5.5, г) свідчить, що розвинута поверхня кристала-пелюстки формується пошаровим вбудовуванням зубчастих сходинок. За оцінками, середня швидкість росту N-грані в нормальному напрямку, тобто $[000\bar{1}]$, становить біля 40 мкм/год, в той час як у напрямках нормалі до призматичних площин досягає 250 мкм/год.

Полікристалічні агрегати за своєю природою є монокристалами відносно низької якості. Раманівська спектроскопія та фотолюмінісцентна спектроскопія підтвердили попередні висновки про структуру отриманих кристалів та показали, що матеріал швидше за все є сильно дефектним. Факт вбудовування заліза підтвердити не вдалось, як і спростувати теж.

Компіляція основних даних з кристалізації GaN представлена в табл. 5.1.

5.3. Висновки

1. Проведені експериментальні дослідження розчинності GaN у Fe, а також процесів кристалізації GaN з використанням апаратів високого тиску тороїдального типу підтвердили результативність застосування комп'ютерної симуляції при проектуванні і модифікації комірок.

Таблиця 5.1. p, T, t -умови та характерні риси процесу кристалізації GaN

Середовище кристалізації GaN			
За результатами даної роботи: пересичені розчини в розплавах систем на основі Fe (розчин-розплавна система, ат. %/джерело)			Класичний амонотермальний метод (кислотний) [212]
Fe ₇₆ Ga _{15,5} N _{8,5} /GaN			NH ₃ :NH ₄ I / полікристал GaN
Параметри термобаричної дії			
Тиск, ГПа			
4,5			0,12
Температура в зоні росту, °C			
1500		1600	590
Гradient температури, °C/мм			Перепад температури, °C
13,4	8,2	1,5	60
Тривалість, год			
17	21	10	96
Умови нуклеації і росту GaN			
Епітаксійні елементи (зародки)			
Капсула CsCl+ZrO ₂ GaN (монокристал, порошок)		Сапфір (порошок Al ₂ O ₃)	Монокристал GaN (HVPE)
Стан середовища кристалізації			
Перенасичений розчин Ga і N в розплавах на основі заліза			Перенасичений Ga і N флюїд
Основні риси процесу кристалізації GaN			
Морфогенетична характеристика			
Гетерогенна нуклеація, стиснений хаотичний ріст в агрегатах, ізотропія структур (див. рис. 5.3)	Гетерогенна нуклеація, стиснений ріст в агрегатах, ізотропія структур, часткове текстурування (див. рис. 5.4)	Нуклеація в локальних центрах, вільний кущоподібний ріст кристалів в друзах (див. рис. 5.5)	Епітаксійне осадження шарів GaN на поверхні зародкових кристалів
Швидкість росту, мкм/год			
40–120 (в залежності від p, T -умов та кристалографічних орієнтацій)		GaN пелюстка: 40 (N-грань, $-c$), 250 (m -напрямок)	6,3 (Ga-грань, c) 9,9 (N-грань, $-c$) 1–2,5 технол. [212]

2. При проведенні експериментів з дослідження розчинності GaN у Fe в АВТ типу «тороїд-30» визначено, що залізо є набагато ефективнішим розчинником азоту, ніж галій. В діапазоні тисків 6–9 ГПа розчинність GaN у залізі перевищує 15 ат. % при температурах 1500–1700 °С. Для досягнення такої розчинності азоту в рідкому галії потрібні температури вище 2700 °С. При температурі 1500 °С, яка використовується для кристалізації GaN в газових реакторах під тиском 1–2 ГПа, концентрація азоту в ростовому розчині значно нижча за 1 ат. %.

3. Морфогенетичні особливості формування монокристалів GaN в системі $\text{Fe}_{76}\text{Ga}_{15,5}\text{N}_{8,5}/\text{GaN}$, ріст яких відбувається зі швидкістю, що сягає 40–250 мкм/год в залежності від кристалографічних напрямків, мотивують подальшу оптимізацію конструкції комірки, що забезпечить відповідні теплові умови в ростових об'ємах для отримання монокристалів GaN значних розмірів. Відповідно до сучасних технологій амонотермального вирощування кристалів GaN, яке типово відбувається на протязі 70 діб, середня швидкість росту кристалів становить лише 1–2,5 мкм/год [213].

4. Встановлено, що при значеннях градієнта температури ~ 13 °С/мм має місце агрегатний хаотичний ріст кристалів GaN; при зменшенні градієнта температури до значень ~ 8 °С/мм утворюється текстурований квазімонокристал GaN; при подальшому зменшенні градієнта температури до 1,5 °С/мм спостерігається нестиснений ріст монокристалів GaN пелюсткової форми розміром до 3 мм, які об'єднуються в кущоподібні друзи. Оптимізовано схеми резистивного нагрівання комірки АВТ типу «тороїд-40», які забезпечують зменшення величини градієнта температури і приводять до покращення структурної досконалості кристалів GaN.

5. Показано, що для забезпечення росту монокристалів GaN пелюсткової форми із системи Fe–Ga–N у температурному градієнті оптимальною є схема нагрівання комірки АВТ типу «тороїд-40» з використанням комбінованих торцевих нагрівачів з діаметром графітового диска у 10 мм. Усереднене значення

осьового градієнта температури при цьому становить $1,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мм}$, ізолінії температури мають горизонтальну орієнтацію.

6. Результати вивчення зразків методами раманівської та фотолюмінісцентної спектроскопії засвідчили, що кристали, отримані в системах на основі заліза, за досконалістю структури поступаються продуктам GaN, синтезованим методом HVPE. Питання щодо факту вбудовування домішок заліза в ґратку GaN залишається відкритим. Ці результати можуть стати окремим напрямом подальших досліджень.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Розроблено методику моделювання резистивного нагрівання АВТ, що дає можливість аналізувати тепловий стан комірок для вивчення розчинності нітриду галію у залізі і вирощування кристалів нітриду галію з урахуванням температурних залежностей провідних властивостей елементів АВТ і ефективних значень властивостей композиційних матеріалів. Програмне забезпечення дозволяє проводити сумісний розрахунок полів електропотенціалу, густини джерел джоулевого тепла і температури для геометрично складної конструкції АВТ.

2. Знайдено оптимальне згущення скінченноелементної сітки та вибрано форми елементів при дискретизації складових АВТ. Комбінована дискретизація з використанням трикутних і чотирикутних елементів дозволила зменшити час розв'язання зв'язаної задачі електро- і теплопровідності в порівнянні із дискретизацією на трикутні елементи.

3. Для апарата «тороїд-30» проаналізовано вплив концентрації діоксиду цирконію в осьових нагрівачах комірки на розподіл температури в зразку армко-заліза. Отримано, що для проведення експериментів з вивчення розчинності нітриду галію в залізі оптимальною є схема нагрівання комірки (за інших рівних умов), що відповідає 60 %-вій концентрації ZrO_2 в осьових нагрівачах, товщині стінки трубчастого нагрівача у 1,5 мм, за яких температура в зразку змінюється в інтервалі 1805–1842 °С. Разом з тим, збільшення товщини стінки трубчастого нагрівача веде до незначного (~ 2 °С) збільшення максимального перепаду температури в зразку GaN+Fe за одночасної лінійної зміни температури в центрі зразка від 1580 до 2059 °С, що забезпечує можливість його дослідження в широкому температурному інтервалі без зміни ступеня однорідності теплового стану.

4. Для апарата типу «тороїд-40» досліджено вплив концентрації графіту у нижньому і верхньому торцевих нагрівачах (графіт ГСМ+ ZrO_2) на тепловий стан досліджуваного зразка GaN+Fe. Знайдено, що за умови, коли нижній і верхній

нагрівачі мають однакову концентрацію компонентів, температурний перепад у зразку GaN+Fe – мінімальний, осьовий градієнт температури становить 2–3 °C/мм і ізолінії температури не мають необхідної горизонтальної орієнтації. За умови, коли концентрація графіту у нижньому нагрівачі становить 13, у верхньому 9 % за масою, осьовий і радіальний градієнти температури становлять відповідно 13,4 і 1,97 °C/мм, а коли відповідні концентрації графіту становлять 11 і 8 %, осьовий і радіальний градієнти температури становлять відповідно 8,19 і 0,78 °C/мм.

5. Показано, що в процесі зростання зони кристалізації GaN температура в кристалізаційному об'ємі зменшується незначно (максимально до 5 °C), що не потребує додаткового коригування теплового стану комірки при довготривалих режимах кристалізації GaN у температурному градієнті.

6. При проведенні експериментів з дослідження розчинності GaN у Fe в АВТ типу «тороїд-30» визначено, що залізо є набагато ефективнішим розчинником азоту, ніж галій. В діапазоні тисків 6–9 ГПа розчинність GaN у залізі перевищує 15 ат. % при температурах 1500–1700 °C. Для досягнення такої розчинності азоту в рідкому галії потрібні температури вище 2700 °C. При температурі 1500 °C, яка використовується для кристалізації GaN в газових реакторах під тиском 1–2 ГПа, концентрація азоту в ростовому розчині значно нижча за 1 ат. %.

7. Встановлено, що при значеннях градієнта температури ~ 13 °C/мм має місце агрегатний хаотичний ріст кристалів GaN; при зменшенні градієнта температури до значень ~ 8 °C/мм утворюється текстурований квазімонокристал GaN; при подальшому зменшенні градієнта температури до 1,5 °C/мм спостерігається нестиснений ріст монокристалів GaN пелюсткової форми розміром до 3 мм, які об'єднуються в куцоподібні друзи. Оптимізовано схеми резистивного нагрівання комірки АВТ типу «тороїд-40», які забезпечують зменшення величини градієнта температури і приводять до покращення структурної досконалості кристалів GaN.

8. Показано, що для забезпечення росту монокристалів GaN пелюсткової форми із системи Fe–Ga–N у температурному градієнті оптимальною є схема

нагрівання комірки АВТ типу «тороїд-40» з використанням комбінованих торцевих нагрівачів з діаметром графітового диска у 10 мм. Усереднене значення осьового градієнта температури при цьому становить 1,5 °С/мм, ізолінії температури мають горизонтальну орієнтацію.

9. Морфогенетичні особливості формування монокристалів GaN в системі $\text{Fe}_{76}\text{Ga}_{15,5}\text{N}_{8,5}/\text{GaN}$, ріст яких відбувається зі швидкістю, що сягає 40–250 мкм/год в залежності від кристалографічних напрямків, мотивують подальшу оптимізацію конструкції комірки, що забезпечить відповідні теплові умови в ростових об'ємах для отримання монокристалів GaN значних розмірів.

10. Проведені експериментальні дослідження розчинності GaN у Fe, а також процесів кристалізації GaN з використанням апаратів високого тиску тороїдального типу підтвердили результативність застосування комп'ютерної симуляції при проектуванні і модифікації комірок.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1.Ивахненко С.А., Новиков Н.В. Выращивание крупных монокристаллов алмаза в области термодинамической стабильности. *Сверхтвердые материалы. Получение и применение: Моногр. в 6-ти т. / Под общ. ред. Н.В. Новикова. Киев: ИСМ им. В.Н.Бакуля, ИПЦ «АЛКОН» НАНУ, 2003. Т. 1. Синтез алмаза и подобных материалов. Гл. 6. С. 179–198.*
- 2.Борисов О.В. Основи твердотільної електроніки: навч. посіб. К. Освіта України. 2011. 462 с.
- 3.Ігнатюк А.В., Кобак М.М. Твердотільні підсилювачі с-діапазону Матеріали ІХ-ї науково-практичної конференції «Перспективні напрямки сучасної електроніки», НТУУ КПІ, ФЕЛ, 13-14 травня 2015. С. 116–121.
- 4.Morkoç H. Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies: *J. Appl. Phys.* 1994. P. 1363.
- 5.Hill A. Growth, Characterization, and Thermodynamics of III-Nitride Semiconductors. PhD thesis. *Arizona State University*. 2011.
- 6.Поплавко Ю.М., Ільченко В.І., Воронов С.А., Якименко Ю.І. Фізичне матеріалознавство. Частина IV. Напівпровідники: Навчальний посібник. Київ, видавництво «Політехніка» Національного Технічного університету України. 2010. 342 с.
- 7.Szweda R. Gallium Nitride & Related Wide Bandgap Materials & Devices: A Market & Technology Overview 1996-2001. *Elsevier Trends Division. Oxford*. 1997.
- 8.S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1995 Vol. 34, 7A, L797.
- 9.Кембриджський центр вивчення нітриду галію.
<http://www.gan.msm.cam.ac.uk/>
10. Maruska H. P., Tietjen J. J. The preparation and properties of vapor-deposited single-crystalline GaN *Appl. Phys. Letters*. 1969. Vol. 15. P. 327-329.

11. 7th International workshop on crystal growth technology. Germany, 2017 Status, perspectives, and trends on bulk growth of gallium nitride Boćkowski M. Institute of High Pressure Physics Polish Academy of Sciences. P. 23.
12. Imade M., Hirabayashi Y., Konishi Y., Ukegawa H., Miyoshi N., Yoshimura M., Mori Y. Growth of Large GaN Single Crystals on High-Quality GaN Seed by Carbon-Added Na Flux Method. *Appl. Phys. Express*. 2010. Vol. 3, N. 7, P. 075501.
13. Imade M., Maruyama M., Yoshimura M., & Mori Y. Growth of bulk GaN crystals by the Na-flux point seed technique. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2014. 53(5S1). P. 05FA06.
14. Steigerwald T. G., Alt N. S. A., Hertweck B. & Schluecker E. Feasibility of density and viscosity measurements under ammonothermal conditions. *J. Cryst. Growth*. 2014. Vol. 403. P. 59–65.
15. Pimputkar S. & Nakamura S. Decomposition of supercritical ammonia and modeling of supercritical ammonia–nitrogen–hydrogen solutions with applicability toward ammonothermal conditions. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2016. Vol. 107, P. 17–30.
16. Zhang S., Hintze F., Schnick W. & Niewa R. Intermediates in Ammonothermal GaN Crystal Growth under Ammonoacidic Conditions. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2013. Vol. 31, P. 5387–5399.
17. Pendurti S., Chen Q.-S. & Prasad V. Modeling ammonothermal growth of GaN single crystals: The role of transport. *J. Cryst. Growth*. 2006. Vol. 296, N. 2, P. 150–158.
18. Koukitu A., Hama S., Taki T. & Seki H. Thermodynamic Analysis of Hydride Vapor Phase Epitaxy of GaN. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 37, (Part 1, No. 3A). P. 762–765.
19. Fujito K., Kubo S., Nagaoka H., Mochizuki T., Namita H. & Nagao S. Bulk GaN crystals grown by HVPE. *J. Cryst. Growth*. 2009. Vol. 311, N. 10, P. 3011–3014.

20. Fujikura H., Yoshida T., Shibata M., & Otoki Y. Recent progress of high-quality GaN substrates by HVPE method *Gallium Nitride Materials and Devices XII. Proc. of SPIE*. 2017. Vol. 10104.– P. 1010403-1
21. Li Z.-Y. The opportunity for bulk GaN power device. *Technology and application. International Symposium on VLSI Technology. Systems and Application Taiwan (VLSI-TSA)*. 2016. P. 107.
22. Letts E., Key D., Hashimoto T. Reduction of crack density in ammonothermal bulk GaN growth. *J. Cryst. Growth*. 2016. Vol. 456, P. 27–32.
23. Łucznik B., Pastuszka B., Grzegory I., Boćkowski M., Kamler G., Litwin-Staszewska E., Porowski S. Deposition of thick GaN layers by HVPE on the pressure grown GaN substrates. *J. Cryst. Growth*. 2005. Vol. 281, N. 1, P. 38–46.
24. Gian W., Skowronski M., Rohrer G. S. Structural Defects and Their Relationship to Nucleation of GaN Thin Films. *MRS Proceedings*. 1996. Vol. 423. P. 475–486.
25. Doerner M. F., Nix, W. D. Stresses and deformation processes in thin films on substrates. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 1988. Vol. 14, N. 3, P. 225–268.
26. Ager J. W., Conti G., Romano L. T., Kisielowski C. Stress Gradients In Heteroepitaxial Gallium Nitride Films. *MRS Proceedings*. 1997. Vol. 482. P 61–66.
27. Pengelly R. S., Wood S. M., Milligan J. W., Sheppard S. T., Pribble W. L. A Review of GaN on SiC *High Electron-Mobility Power Transistors and MMICs. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*. 2012. Vol. 60, N 6, P. 1764–1783.
28. Rodriguez M., Zhang, Y., Maksimovic, D. (). High-Frequency PWM Buck Converters Using GaN-on-SiC HEMTs. *IEEE Transactions on Power Electronics*. 2014. Vol. 29, N. 5, P. 2462–2473.
29. Kong H.-S., Ibbetson, J., Edmond, J. Status of GaN/SiC-based LEDs and their application in solid state lighting. *Physica Status Solidi*. 2014. Vol. 11, N. 3-4, P. 621–623.

30. Popovici G., Kim W., Botchkarev A., Tang H., Solomon J., Morkoç H. Impurity Contamination of GaN Epitaxial Films From the Sapphire, SiC and ZnO Substrates. *MRS Proceedings*. 1997. Vol. 468, P. 3-6.
31. Yan Z., Liu G., Khan J. M., Balandin A. A. Graphene quilts for thermal management of high-power GaN transistors. *Nature Communications*. 2012. Vol. 3, N. 1, P. 1-8.
32. Millan J., Godignon P., Perpina X., Perez-Tomas A., Rebollo, J. A Survey of Wide Bandgap Power Semiconductor Devices. *IEEE Transactions on Power Electronics*. 2014. Vol. 29, N. 5, P. 2155–2163.
33. Sun X. Y., Bommena R., Burckel, D., Frauenglass A., Fairchild M. N., Brueck S. R. J., Garrett G. A., Wraback M., Hersee, S. D. Defect reduction mechanisms in the nanoheteroepitaxy of GaN on SiC. *J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 95, N. 3, P. 1450–1454.
34. Liu L., Edgar, J. H. Substrates for gallium nitride epitaxy. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2002. Vol. 37, N. 3, P. 61–127.
35. Zang K. Y., Wang Y. D., Chua S. J. Wang, L. S. Nanoscale lateral epitaxial overgrowth of GaN on Si (111). *Appl. Phys. Letters*. 2005 Vol. 87 N. 19. P. 193106.
36. Chang S., Chang M. Yang, Y. Enhanced Responsivity of GaN Metal–Semiconductor–Metal (MSM) Photodetectors on GaN Substrate. *IEEE Photonics Journal*. 2017. Vol. 9, N. 2, P. 6801707.
37. Gupta C., Lund C., Chan S. H., Agarwal A., Liu J., Enatsu Y., Keller S., Mishra, U. K. In Situ Oxide, GaN Interlayer-Based Vertical Trench MOSFET (OG-FET) on Bulk GaN substrates. *IEEE Electron Device Letters*. 2017. Vol. 38, N. 3, P. 353–355.
38. Bockowski M. High nitrogen pressure solution growth of GaN. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2014. Vol. 53, N. 10, P. 100203.
39. Karpinski J.; Jun J.; Porowski S. Equilibrium pressure of N₂ over GaN and high pressure solution growth of GaN. *J. Cryst. Growth*. 1984. Vol. 66, P. 1– 10.

40. Utsumi W., Saitoh H., Kaneko H., Watanuki T., Aoki K., Shimomura O. Congruent melting of gallium nitride at 6 GPa and its application to single-crystal growth. *Nature Materials*. 2003. Vol. 2, P. 735-738.
41. Harafuji K., Tsuchiya T., Kawamura K. Molecular dynamics simulation for evaluating melting point of wurtzite-type GaN crystal. *J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 96. P. 2501– 2512.
42. Porowski S.; Sadovyi B.; Gierlotka S.; Rzoska S. J.; Grzegory I.; Petrusha I.; Turkevich V.; Stratiichuk D. The challenge of decomposition and melting of gallium nitride under high pressure and high temperature. *J. Phys. Chem. Solids*. 2015. Vol. 85, P. 138– 143.
43. Porowski S., Sadovyi B., Karbovnyk I., Gierlotka S., Rzoska S. J., Petrusha I., Stratiichuk D., Turkevich V., Grzegory I. Melting of tetrahedrally bonded semiconductors: “anomaly” of the phase diagram of GaN? *J. Cryst. Growth*. 2019. Vol. 505, P. 5-9.
44. Piechota J., Krukowski S., Sadovyi B., Sadovyi P., Porowski S., and Grzegory I. Melting versus Decomposition of GaN: Ab Initio Molecular Dynamics Study and Comparison to Experimental Data. *Chem. Mater.* 2023. Vol. 35, N. 18, P. 7694–7707.
45. Petrusha I.A., Sadovyi B.S., Sadovyi P.S., Osipov A.S., Rumiantseva Yu.Yu., Balabanov P.A., Klimczyk P., Sadova Yu.I., Savitskyi O.V., Hordieiev S.O., Sakal T.O. Investigation of GaN behavior in contact with Fe, Fe₂₋₄N and Co/Cr at high pressures and high temperatures. *Інструментальне матеріалознавство*. 2021. Вип. 24, С. 312–325.
46. Turkevych V.Z., Rumiantseva Yu.Yu., Sadova Yu.I., Kushch O.V., Hladkyi I.O., Turkevych D. V. Thermodynamic calculations of the Fe–Ga–N melting diagram in the context of gallium nitride crystallization under high temperatures and pressures. *J. Superhard Mater.* 2022. Vol. 44, no. 2. P. 73–78. Заяць М.С., Генцарь П.О., Вуйчик М.В., Янчук І.Б. Влив легування кремнієм на оптичні властивості плівок GaN вирощених на підкладках Al₂O₃ *Фізика і хімія твердого тіла*. 2010. Т. 11, № 1, С. 58–61.

47. Заяць М.С., Генцарь П.О., Вуйчик М.В., Янчук І.Б. Влив легування кремнієм на оптичні властивості плівок GaN вирощених на підкладках Al₂O₃ *Фізика і хімія твердого тіла*. 2010. Т. 11, № 1, С. 58–61.

48. Иванцов В.А., Суховеев В.А., Николаев В.И., Никитина И.П., Дмитриев В.А. Исследование физических свойств объемных монокристаллов нитрида галлия. *Физика твердого тела*. 1997. Т. 39, № 5. С. 858–860.

49. Leszczynski M., Teisseyre H., Suski T., Grzegory I., Bockowski M., Jun J., Porowski S., Pakula K., Baranowski J. M., Foxon C. T., Cheng T. S. Lattice parameters of gallium nitride *J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 69, N. 1, P. 73-75.

50. Агекян В.Ф., Борисов Е.В., Серов А.Ю., Философов Н.Г. Оптические свойства объемных монокристаллов нитрида галлия, выращенных методом хлорид-гидридной газофазной эпитаксия. *Физика твердого тела*. 2017. Т. 97, №. 12, С. 40–43.

51. Агекян В.Ф., Борисов Е.В., Воробьев Л.Е., Мелентьев Г.А. Оптические и электрические свойства микроструктур на основе GaN: Si с широким диапазоном уровней легирования *Физика твердого тела*. 2015. Т. 57, №. 4, С. 768–744.

52. Зубрилов А.С., Мельник Ю.В., Николаев А.Е., Якобсон М.А., Нельсон Д.К., Дмитриев В.А. Некоторые оптические свойства объемных кристаллов нитрида галлия, выращенных газофазным методом в хлоридной системе. *Физика и техника полупроводников*. 1999. Т. 33, № 10, С. 1173–1178.

53. Цисарь М.А. Исследование анизотропии поверхности поликристаллического покрытия нитрида галлия на туннельном микроскопе, оснащенный острием из алмаза, легированного бором *Сверхтвердые материалы*. 2016. № 3. С. 37–47.

54. Porowski S. Growth and properties of single crystalline GaN substrates and homoepitaxial layers. *Materials Science and Engineering: B*. 1997. Vol. 44, N. 1-3, P. 407–413.

55. Grzegory I., Bockowski M., Lucznik B., Wroblewski M., Krukowski S., Weyher J., Nowak G., Suski T., Leszczynski M., Teisseyre H., Suski T., Litwin-

Staszewska E., Porowski S. GaN Crystals: Growth and Doping Under Pressure. *MRS Proceedings*. 1997. Vol. 482, P. 115–126.

56. Leszczynski M., Grzegory I., Teisseyre H., Suski T., Bockowski M., Jun J., Baranowski J.M., Porowski S., Domagala J. The microstructure of gallium nitride monocrystals grown at high pressure. *J. Cryst. Growth*. 1996. Vol. 169, N. 2, 235–242.

57. Балабанов П. А. Аппараты одноосного сжатия для создания давлений более 10 ГПа. Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. Киев, 2011. Вып. 14. С. 229–235.

58. Шульженко А. А. О механизме образования синтетических алмазов. Сверхтвердые материалы для пром-ти. К.: ИСМ АН УССР, 1973. С. 3-6.

59. Boyd F. R., England J. L. Apparatus for phase-equilibrium measurements at pressure up to 50 kilobars and temperatures up to 1750 °C. *J. Geophys. Res.* 1960. Vol 65, P. 741–748.

60. Liu X., O'Neill H. St. C. Partial melting of spinel lherzolite in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ ± K₂O at 1.1GPa, *J. Petrol.* 2004. Vol. 45, P. 1339–1368.

61. Spandler C., Yaxley G., Green D. H., Rosenthal A. Phase relations and melting of anhydrous K-bearing eclogite from 1200–1600°C and 3–5GPa. *J. Petrol.* 2008. Vol. 49, P. 771–795.

62. Bridgman P. W. Explorations toward the Limit of Utilizable Pressures. *J. Appl. Phys.* 1941. Vol. 12, P. 461–469.

63. Masaki B. A., Yamazaki T. Bridgman Anvil with a Sintered Diamond Core for Phase Transformation Studies at High Pressures and High Temperatures. *Proc. Japan Acad.* 1991. Vol. 67. Ser. B. P. 61–65.

64. Циклис Д.С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. М.: Химия. 1976. 281 с.

65. Edmond J.M., Patterson M. S. Strength of solid pressure media and implications for high pressure apparatus. *Contrib. Miner. Petr.* 1971. Vol. 30, N. 2, P. 141–160.

66. Lees L. J. Pressure generation in the tetrahedral anvil apparatus. *Sci. Instr.* 1965. Vol. 42, N. 10, P. 771–776.
67. Lee K., Mozaki H. Some Properties of Pyrophyllite as a Pressure Medium. *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* 1973. Vol. 51, N. 4, P. 189–194.
68. Применение аппарата высокого давления "Belt-40" для выращивания монокристаллов алмаза на затравках Н.В. Новиков, П.А. Балабанов, В.В. Лысаковский, С.Н. Шевчук *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.* Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2012. Вип. 15. С. 227-231.
69. Bovenkirk H.P., Bundy F.P., Hall H.T., Strong H.M. Preparation of diamond. *Nature*. 1959. Vol. 184, P. 1094-1098.
70. Сверхтвердые материалы. Получение и применение: В 6 т. Под общ. ред. Н. В. Новикова; отв. ред. А. А. Шульженко. К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, ИПЦ «АЛКОН» НАН Украины, 2003. Т. 1: Синтез алмаза и подобных материалов. 320 с.
71. Pat. 4290741 USA, 103 B 30 B 11/32. Device for building up high pressure A. K. Kolchin, V. I. Veprintsev, L. I. Klachko. – Publ. 22.09.81.
72. . Khvostantsev L. G, Vereshchagin L. F., Novikov A. P. High Temp.–High Press. 1977. 9, 637.
73. Tsiok O. B., Khvostantsev L. G., Phase Transitions in Cerium at High Pressures (up to 15 GPa) and High Temperatures. *J. Exper. Theor. Phys.* 2001. Vol. 93. P. 1245–1249.
74. Пат. 7325 Україна, МПК 2В 01 J 3/06. Пристрій для створення високого тиску і температури Шульженко О. О., Гетьман А. Ф. – Опубл. – 29.09.95.
75. Методические особенности достижения давления 9 ГПа с использованием аппаратуры высокого давления типа «тороид» ТС13,5. Доценко В. М., Виноградов С. А., Коваленко Т. В., Заневский О. А., Ивахненко С. А. *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и*

технология его изготовления: Сб. науч. тр. Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2015. Вып. 18. С. 192-195.

76. Аппарат высокого давления с увеличенным реакционным объемом для спекания композитов на основе кубического нитрида бора А.И. Боримский, С.Б. Полотняк, кандидаты технических наук; И.А. Боримский, В.Н. Крикун, инженеры *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления: Сб. науч. тр.* Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2015. Вып. 18. С. 195-203

77. К вопросу об увеличении объема камеры сжатия в многопуансонных аппаратах высокого давления Г.С. Бобровничай, канд. техн. наук *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления: Сб. науч. тр.* Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2015. Вып. 18. С. 184-192.

78. Pat. 1360281 Great Britain, 2 B 01 J 3/00. Apparatus for developing high pressures and high temperatures L. F. Vereschagin, V. N. Bakul, A. A. Semerchan et al. Publ. 17.07.74.

79. Pat. 3732043 USA, B 30 B 11/32. High pressure and high temperature device V. N. Bakul, A. I. Prikhna, A. A. Shulzhenko. – Publ. 08.05.73.

80. А. с. 674277 СССР. Устройство для создания высокого давления и высокой температуры А. И. Прихна, А. И. Боримский, П. А. Нагорный. Зарег. 22.03.79.

81. Вплив геометричних параметрів пуансонів кубічного апарата на їх напружено–деформований та граничний стани при створенні високого тиску С. Б. Полотняк, канд. техн. наук, І. О. Боримський, В. М. Крикун *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления: Сб. науч. тр.* Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2017. Вып. 20. С. 289-298.

82. Durham W. B., Getting I. C., Weidner D. J. The deformation-DIA: A new apparatus for high temperature triaxial deformation to pressures up to 15 GPa *Rev. of sci. instruments.* 2003. Vol. 74, N 6, P. 3002–3011.

83. Kawazoe T., Yamada I. High pressure synthesis at 10 GPa and 1400 K using a small cubic anvil apparatus with a multi-anvil 6–6 system. *High Pres. Res.* 2012. Vol. 32, N 3, P. 347–353.
84. Nishiyama N., Wang Y., Sanehira T., Irifume T. Development of the Multi-anvil Assembly 6–6 for DIA and D–DIA type high-pressure apparatuses. *High Pres. Res.* 2008. Vol. 28, N 3, P. 307–314.
85. Двухступенчатый аппарат для создания давлений мегабарного диапазона и высоких температур А. И. Боримский, А. А. Лещук, В. Н. Крикун и др. Тр. 5-й междунар. Самсоновск. конф. «Материаловедение тугоплавких соединений». Киев, 24–25 мая 2016 г.: К.: ИПМ им. И.Н. Францевича НАН Украины, 2016. С. 32.
86. Frost D.J., Poe B. T., Tronnes R. G., Liebske C., Duba A., Rubie D.C. A new large-volume multianvil system *Phys. of the Earth and Planet. Int.* 2004. Vol. 143 – 144. P. 507–514.
87. Tetsuo I., Futoshi I., Toru S.. A novel large-volume Kawai-type apparatus and its application to the synthesis of sintered bodies of nano-polycrystalline diamond *Phys. of the Earth and Planet. Int.* 2014. Vol. 228. P. 255–261.
88. Walker D., Carpenter M.A., Hitch C.M.. Some simplifications to multianvil devices for high pressure experiments *Amer. Mineralog.* 1990. Vol. 75. N 9 – 10. P. 1020–1028.
89. Liebermann, R. C. Multi-anvil, high pressure apparatus: a half-century of development and progress. *High Pressure Research.* 2011. Vol. 31, N. 4, P. 493–532.
90. Hall H.T Anvil guide device for multiple-anvil high pressure apparatus. *Rev. Sci. Instrum.* 1962. Vol. 33, N. 11, P. 1278–1280.
91. Hall H. T. High pressure apparatus – Ram-in-tie-bar multianvil presses. *Rev. Phys. Chem. Jpn.* 1967. Vol. 37, N. 2, P. 63–71.
92. Новіков М. В., Лисаковський В. В., Заневський О. О., Івахненко С. О. Інноваційна привабливість структурно досконалих монокристалів алмазу для їх цілеспрямованого використання в новітніх технологіях XXI сторіччя *Наука та інновації.* 2015. Т. 11, № 1. С. 49–52.

93. Liu X., Chen J., Tang J., He Q., Li S., Peng F., He D., Zhang L., Fei Y. A large volume cubic press with a pressure-generating capability up to about 10 GPa. *High Press. Res.* 2012. Vol. 32, P. 1–16.
94. Wang H., He D., Tan N., Wang W., Wang J. Note: An anvil-preformed gasket system to extend the pressure range for large volume cubic presses. *Rev. Sci. Instrum.* 2010. Vol. 81. Art. 116102.
95. Han Q., Ma H., Zhou L., Zhang C., Tian X., Li J., Li R. Finite element design of double bevel anvils of large volume cubic high pressure apparatus. *Rev. Sci. Instrum.* 2007. Vol. 78. art. 113906.
96. Новиков Н. В., Балабанов П. А., Лысаковский В. В. Многопуансонные аппараты высокого давления с гидростатическим приводом. *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.* Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2014. Вып. 17. С. 191–204.
97. Zhang Q., Li R., Gu X., Qin J., Jia X., Ma H. Thermal analysis of the growth process of synthetic diamond in the large volume cubic press apparatus with large deformation of high pressure cell. *J. Cryst. Growth* 2015. Vol. 420. 80–83.
98. Платен Б. Многопоршневой аппарат высокого давления и высоких температур. *Современная техника сверхвысоких давлений.* М.: Мир. 1962. С. 191–216.
99. Lundblad H. Swedish synthetic diamond scooped the world 37 years ago. *Indiaqua.* 1990. N 55/1. P. 17–23.
100. Kawai N. A static high pressure apparatus with tapering multi-pistons forming a sphere I. *Proc. Jpn. Acad.* 1966. Vol. 42 N. 4. P. 385–388.
101. Kawai N., Endo S. and Ito K. Split sphere high-pressure vessel and phase equilibrium relation in the system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--Fe}_2\text{SiO}_4$. *Phys. Earth Planet. Inter.* 1970. Vol. 3 P. 172–175.
102. Kawai N. and Endo S. Generation of ultrahigh hydrostatic pressures by a split sphere apparatus. *Rev. Sci. Instrum.* 1970. Vol. 41 N 8 P. 1178–1181.

103. Zeitlin J. B. Die technic des ultrahochdrucks. *VDI Zeitschrift*. 1962. Vol. 104. P. 1–29.
104. Bundy F. P. Ultra high pressure apparatus. *Phys. Reports*. 1988. N 3, P. 133–176.
105. Будяк А. А. О моделировании электрического поля при пропускании тока через реакционную смесь. *Сверхт. материалы*. 1979. № 2. С. 14–18.
106. Будяк А. А. Определение тепловой мощности электрического тока в аппаратах высокого давления методом электроаналогий. *Сверхтв. материалы*. 1981. № 4. С. 5–8.
107. Будяк А. А. О приближенном расчете поля температур в АВД. *Сверхтв. материалы*. 1982. № 2. С. 13–17.
108. Будяк А. А. О влиянии теплоизоляции реакционного объема на температурное поле аппарата высокого давления. *ФТВД*. 1984. Вып. 16. С. 74–77.
109. Волкогон В. М., Островская Н. Ф., Будяк А. А. Температурное поле АВД и его влияние на структурообразование материала из вюрцитного нитрида бора. *Порошковая металлургия*. 1987. № 5. С. 40–46.
110. Новиков Н. В., Левитас В. И., Шульженко С. И. и др. Моделирование электрических, температурных полей и полей термонапряжённых состояний в АВД методом конечных элементов. *Сверхтв. материалы*. 1983. № 3. С. 3–8.
111. Левитас В. И., Шестаков С. И., Лещук А. А. Конечноэлементное моделирование электрических и температурных полей в аппаратах высокого давления. *ФТВД*. 1984, №16. С. 39–45.
112. Новиков Н. В. Моделирование процесса синтеза алмаза в реакционной зоне аппарата высокого давления. *ДАН УССР. Сер. А*. 1988. №7. С. 40–43.
113. Новиков Н. В., Левитас В. И., Золотарев Р. А. и др. Тестирование пакетов программ, предназначенных для решения задач термомеханики. *Докл. АН УССР. Сер. А*. 1985. № 4. С. 30–35.
114. Leshchuk A. A., Novikov N. V., Maydanyuk A. P. Thermomechanical state of a HPA reaction cell at the graphite-to-diamond phase transition. *High Pressure Science and Technology. Proc. Joint XV AIRAPT & XXXIII EHPRG Int. Conf.*,

Warsaw, Poland, Sept. 11–15, 1995. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1996. P. 225–227.

115. Novikov N.V., Levitas V.I., Leshchuk A.A., Idesman A.V. Mathematical modeling of diamond synthesis process. *High Pres. Res.* 1991. Vol. 7. P. 195–197.

116. Новіков М. В., Боримський О. І., Лещук О. О. та ін. Моделювання термомеханічного стану елементів апарата високого тиску для синтезу алмазів. *Сверхтв. материалы.* 2004. № 4. С. 3–15.

117. Лещук О. О., Антонюк О. П., Пріхна Т. О., Мошіль В. Є. Моделювання полів температури та температурних напружень в апаратах високого тиску для обробки зразків високотемпературних надпровідників. *Сверхтв. материалы.* 2004. № 1. С. 3–11.

118. Новиков Н. В., Лещук А. А. Термомеханические аспекты процесса спонтанной кристаллизации алмаза. *Механіка руйнування матеріалів і міцність конструкцій* (выпуск 2): В 3 т. Під заг. ред. В. В. Панасюка. Львів: Каменяр, 1999. Т. 1. С. 104–108.]

119. Лещук А. А. Компьютерное моделирование областей кристаллизации алмаза в аппаратах высокого давления. *Прикл. механика.* 2001. 37, № 7. С. 121–127

120. Лещук А. А., Новиков Н. В. Компьютерное моделирование физико-механических процессов в реакционной ячейке аппаратов высокого давления при синтезе алмазов. *Пробл. прочности.* 2001. № 3. С. 108–128.

121. Новиков Н.В., Лещук А.А., Боримский А.И. Компьютерное моделирование зон кристаллизации алмазов различного габитуса в АД цилиндрического типа. *Сверхтв. материалы.* 2002. № 2. С. 3–14.

122. Новіков М. В., Лещук О. О., Боримський О. І. Комп'ютерне моделювання зон кристалізації алмазів різного габітусу в апаратах високого тиску типу ковадла із заглибленнями. *Наук. вісті НТУУ "КПІ".* 2002. № 2. С. 68–75.

123. Levitas V. I., Idesman A. V., Leshchuk A. A. Numerical modeling of thermomechanical processes in high pressure apparatus applied for superhard materials

synthesis. *High Pressure Science and Technology: Proc. XIth AIRAPT Int. Conf.*: In 4 vol. Kiev: Naukova Dumka, 1989. Vol. 4. P. 38–40.

124. Левитас В. И., Лещук А. А. Численное моделирование процесса синтеза алмаза с учетом взаимного влияния протекающих в АВД физико-механических процессов. *Сверхтвердые материалы в народном хозяйстве*. Киев: ИСМ АН УССР, 1989. С. 7–10.

125. Боримский И.А., Лещук А.А. Исследование полей температуры в аппаратах высокого давления типа “наковальни с углублениями” при синтезе кубического нитрида бора. *Сверхтв. материалы*. 2003. № 5. С. 26–32.

126. Лещук А. А. Расчет распределений температуры в реакционной ячейке АВД при кристаллизации нитрида галлия. Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов. Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины. 2000. С. 158-171.

127. Панасюк Т. С., Лещук А. А., Лысаковский В. В. и др. Компьютерное моделирование условий кристаллизации алмаза в аппаратах высокого давления большого объема. *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.* Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2013. Вып. 16. С. 251–257.

128. Leshchuk A.A., Novikov N.V., Levitas V.I. Computer simulation of physical and mechanical processes running in the reaction cells of high-pressure installations in the course of synthesis of diamonds. *Strength Mater.* 2001. Vol. 33, no. 3. P. 277–292.

129. Leshchuk A. A. Computer-aided modeling of diamond crystallization regions in high-pressure apparatus *Int. Appl. Mechanics*. 2001. 37, No. 7. P. 941–947.

130. Lyeshchuk O. Computational modeling of superhard materials synthesis. *Comp. Mater. Sci.* 2010. Vol. 49, no. 1S. P. S85–S94.

131. Lyeshchuk O.O., Polotniak S.B., Novikov M.V. Thermomechanical approach to the modeling of HP–HT material processing. *J. Phys. Conf. Ser.* 2012. Vol. 377, art. 012095.

132. Панасюк Т. С. Закономірності впливу конфігурації і складу елементів комірки шестипуансонного апарата високого тиску для вирощування монокристалів алмазу на її тепловий стан: дис. кандидата тех. наук: 05.02.01. Панасюк Тетяна Сергіївна. Київ, 2018. 154 с.

133. Бурченя А. В. Спрямоване керування параметрами росту для одержання структурно досконалих монокристалів алмазу типу Ib масою від 5 до 10 каратів в шестипуансонних пресах: дис. кандидата техн. наук: 05.02.01. Андрій Віталійович Бурченя. Київ, 2019. 196 с.

134. Лисаковський В.В. Наукові засади високопродуктивного спрямованого вирощування структурно досконалих монокристалів алмазу типів Ib і Pa. Дисерт. докт.. техн.. наук по спеціальності 05.02.01. Лисаковський Валентин Володимирович. Київ. 2021. 334 с.

135. Панасюк Т. С., Лещук О. О., Присяжнюк П. М. Комп'ютерне моделювання температурних полів в шестипуансонному апараті високого тиску при зміні складу композитного нагрівача. Вісн. ЖДТУ. Сер. Техн. науки. 2017. № 2. С. 119–123.

136. Лещук А. А., Лысаковский В. В., Серга М. А., Гордеев С. А., Псярнецкая Т. А., Нагорный В. В., Панасюк Т. С., Каленчук В. А. Моделирование температурных полей при изменении системы нагрева в АД типа «тороид». *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2014. Вып. 17. С. 284–291.*

137. Панасюк Т.С., Лещук А.А., Лысаковский В.В., Ивахненко С.А., Каленчук В.А. Моделирование температурных полей в шестипуансонном аппарате высокого давления при изменении температуры окружающей среды. *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2015. Вып. 18, С. 208–211.*

138. Kawashima Y., Vagi T.. Temperature distribution in a cylindrical furnace for high-pressure use *Rev. Sci. Instrum.* 1988. Vol. 59, Issue 7, P. 1186– 1188.

139. Schilling, F. and Wunder, B. Temperature distribution in piston-cylinder assemblies: Numerical simulations and laboratory experiments. *European Journal of Mineralogy*. 2004. Vol 16, P. 7–14.
140. Hernlund J., Leinenweber K., Locke D., Tyburczy J. A. A numerical model for steady-state temperature distributions in solid medium high-pressure cell assemblies. *American Mineralogist*. 2006. Vol. 91, N. 2-3, P. 295–305.
141. Stoyanov E., Haussermann U. Large-volume multianvil cells designed for chemical synthesis at high pressures. *High Press. Res.* Vol. 30, N. 1, P. 175–189.
142. Zhan-Chang L., Xiao-Peng J., Guo-Feng H., Mei-Hua H. FEM simulations and experimental studies of the temperature field in a large diamond crystal growth cell. *Chin. Phys. B*. 2013. Vol. 22. Art. 014701.
143. Gu X., Li R., Tian Y. Finite element simulation of the temperature field in the large volume cubic high pressure apparatus cavity. *J. Cryst. Growth*. 2014. Vol. 390, P. 109–113.
144. Лысаковский В. В., Новиков Н. В., Нагорный В. В., Панасюк Т.С., Каленчук В. А., Гуцу О. С., Дуфу В., Шенлинь В. Кинетика роста монокристаллов алмаза в шестипуансонном аппарате высокого давления. *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.* Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2014. Вып. 17. С. 209–212
145. 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 Моделирование температурных полей при изменении системы нагрева в АВТ типа «тороид» *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.* Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2014. – Вып. 17. С. 284–291.
146. Zhang Q., Li R., Gu X., Qin J., Jia X., Ma H. Thermal analysis of the growth process of synthetic diamond in the large volume cubic press apparatus with large deformation of high pressure cell. *J. Cryst. Growth* 2015. Vol. 420, P. 80–83.

147. Lia R., Zheng G., Liu Y., Wang M., Chen P., Chen M., Zhang Q. Finite element design of a temperature field for high-pressure diamond synthesis. *Diamond Relat. Mater.* 2016. Vol. 69, P. 133-137.
148. Panasyuk T.S., Lyeshchuk O.O., Lusakovs'kyi V.V., Kalenchuk V.A., Zanevs'kyi O.O. Modeling of temperature fields in the growth volume of the high-pressure cell of the six-punch high pressure apparatus in growing of diamond crystals by *T*-gradient method. *J. Superhard Mater.* 2017. Vol. 39, no. 6. P. 390–396.
149. Li Y., Wang C., Chen N., Chen L., Guo L., Jia X., Ma H. Significant improvement of multi-seed method of diamond synthesis by adjusting the lateral cooling water temperature. *Cryst. Eng. Comm.* 2017. Vol. 19. P. 6681–6685.
150. Li R., Ding M., Shi T. Finite element design for the HPHT synthesis of diamond. *J. Cryst. Growth.* 2018. Vol. 491. P. 111–115.
151. Dutka V. A., Maystrenko A. L., Borymskyi O. I., Kulich V. G., Kosenchuk T. O. Modeling the temperature field in a high-pressure apparatus during the sintering of large-sized products based on boron carbide. *J. Superhard Mater.* 2020. Vol. 42, N. 4, P. 240–250.
152. Савіцький О.В., Лисаковський В.В., Серга М.А. Питома електропровідність композиційних нагрівачів на основі графіту для HPHT вирощування алмазу. *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.* Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2017. Вып. 20. С. 348–351.
153. Шелудяк Ю.Е., Кашпоров Л.Я., Малинин Л.А., Цалков В.Н. Теплофизические свойства компонентов горючих систем. Москва: НПО “Информ ТЭИ”, 1992.
154. Казанцев Е.И. Промышленные печи. Справочное руководство для расчетов и проектирования. 2-е изд., доп. и перераб. Москва: Металлургия, 1975.
155. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: Справ. Москва: Металлургия, 1989.
156. Чиркин В.С. Теплофизические свойства материалов. Справ. Москва: ФИЗМАТГИЗ, 1959.

157. Охотин А.С. Теплопроводность твердых тел: Справ. Москва: Энергоатомиздат, 1984.
158. Лариков Л.Н. Тепловые свойства металлов и сплавов. Справ. Киев: Наук. думка, 1985.
159. Сорокин В.Г., Волосникова А.В., Вяткин С.А., Гервасьев М.А., Гредитор М.А., Крылова К.М., Кубачек В.В., Мирмельштейн В.А. Марочник сталей и сплавов. Москва: Машиностроение, 1989.
160. Шишков М.М. Марочник сталей и сплавов: Справ. Изд. 3-е, доп. Донецк: Юго-Восток, 2002.
161. Туманов В.И. Свойства сплавов системы карбид вольфрама – кобальт: Справ. Москва: Металлургия, 1971.
162. Соседов В.П. Свойства конструкционных материалов на основе углерода: Справ. Москва: Металлургия, 1975.
163. Савицький О.В., Лисаковський В.В., Бовсунівський О.В. Властивості графіту за високих тисків та високих температур. *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. науч. тр.* Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2019. Вып. 22. С. 299–303.
164. Савицький О.В., Лисаковський В.В. Електропровідність графітових деталей резистивного нагрівання, виготовлених шляхом пресування. *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.* Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2018. Вып. 21. С. 295–300.
165. Мармер Э.Н. Углеродистые материалы. Москва: Металлургия, 1973.
166. Solfiti E., Berto F. A review on thermophysical properties of flexible graphite. *Procedia Struct. Integrity*. 2020. Vol. 26. P. 187–198.
167. Afanasov I.M., Savchenko D.V., Ionov S.G., Rusakov D.A., Seleznev A.N., Avdeev V.V. Thermal conductivity and mechanical properties of expanded graphite. *Inorg. Mater.* 2009. Vol. 45, no. 5. P. 486–490.

168. Shibata H., Waseda Y., Ohta H., Kiyomi K., Shimoyama K., Fujito K., Nagaoka H., Kagamitani Y., Simura R., Fukuda T. High thermal conductivity of gallium nitride (GaN) crystals grown by HVPE process. *Mater. Trans.* 2007. Vol. 48, no. 10. P. 2782–2786.
169. Самсонов Г.В. Физико-химические свойства окислов: Справ. Москва: Металлургия, 1978.
170. Гутман М.Б. Материалы для электротермических установок: Справ. пособие. Москва: Энергоатомиздат, 1987.
171. Кржижановский Р.Е., Штерн З.Ю. Теплофизические свойства неметаллических материалов (окислы): Справ. книга. Ленинград: Энергия, 1973.
172. He C., Hu C., Zhang T., Qi Y., Chen X. Lattice dynamics and thermal conductivity of cesium chloride via first-principles investigation. *Solid State Commun.* 2017. Vol. 254. P. 31–36.
173. Бибик Е.Е., Быкова Л.М., Вавилов В.Г., Изотова С.Г., Марков А.М., Москвин А.В., Пинчук О.А., Редько А.В., Саушкин Б.П., Скрипкин М.Ю., Четвериков А.А. Новый справочник химика и технолога: Общие сведения. Строение вещества. Физические свойства важнейших веществ. Ароматические соединения. Химия фотографических процессов. Номенклатура органических соединений. Техника лабораторных работ. Основы технологии. Интеллектуальная собственность. Санкт-Петербург: НПО "Профессионал", 2006.
174. Gerlichi D., Andersson P. Temperature and pressure effects on the thermal conductivity and heat capacity of CsCl, CsBr and CsI. *Solid State Phys.* 1982. Vol. 15. P. 5211–5222.
175. Исследование теплофизических свойств материалов реакционного сосуда и их влияния на работоспособность кристаллов алмаза и свойств примесей в них: Отчет о НИР. Т. 1. Исследование теплофизических свойств материалов реакционного сосуда. Киев: Ин-т сверхтв. материалов АН УССР, 1978.
176. Chen W., Decker D.L. Pressure dependence of the thermal conductivity of pyrophyllite to 40 kbar. *J. Appl. Phys.* 1992. Vol. 71, no. 6. P. 2624–2627.
177. Самсонов Г.В. Нитриды. Киев: Наук. думка, 1969.

178. Заводинский В.Г. О механизме ионной проводимости в стабилизированном кубическом диоксиде циркония. *Физика твердого тела*. 2004. Т. 46, вып. 3. С. 441–445.
179. Хорошун Л.П., Маслов Б.П. Методы автоматизированного расчета физико-механических постоянных композиционных материалов. Киев: Наук. думка, 1980.
180. Шермергор Т.Д. Теория упругости микронеоднородных сред. Москва: Наука, 1977.
181. Цибенко О.С., Крищук М.Г. Імітаційне моделювання електротермомеханічних процесів в деформованих середовищах. Частина 1. Початково-крайові задачі електротермомеханіки. Навчальний посібник. НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2021.
182. Юдаев Б.Н. Теплопередача. М.: Высшая школа, 1981.
183. Михеев М.А., Михеева И.М. Основы теплопередачи Изд. 2-е стереотип. М. «Энергия», 1977.
184. Крейт Ф., Блэк У. Основы теплопередачи. М.: Мир, 1983.
185. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. 3-е изд., испр. и доп. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1966.
186. Зенкевич О. Метод конечных элементов в технике. М.: Мир, 1975.
187. Митчелл Э., Уэйт Р. Метод конечных элементов для уравнений с частными производными. М.: Мир, 1981.
188. Зенкевич О., Морган К. Конечные элементы и аппроксимация. М.: Мир, 1986.
189. Стренг Г., Фикс Дж. Теория метода конечных элементов. М.: Мир, 1977.
190. Бруйка В.А. Инженерный анализ в Ansys Workbench: Уч. пособ. Ч. 1. Самар. гос. техн. ун-т. 2008.
191. Молчанов А.М Построение сеток в задачах авиационной и космической техники М. 2013.

192. Иванов Д.В., Доль А.В. Введение в ANSYS workbench Саратов: Амирит, 2016.
193. Жидков А.В. Применение системы ANSYS к решению задач геометрического и конечно-элементного моделирования Учебно-методический материал по программе повышения квалификации «Информационные системы в математике и механике». Нижний Новгород, 2006.
194. Федорова Н.Н., Вальгер С.А., Данилов М.Н., Захарова Ю.В. Основы работы в ANSYS 17. М.: ДМК Пресс, 2017.
195. Любимов А.К., Шабарова Л.В. Методы построения расчетных сеток в пакете ANSYS ICEM CFD: Электронное методическое пособие. Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2011.
196. Будяк А.А. О влиянии теплообмена между аппаратом высокого давления и окружающей средой на температурное поле в реакционном объеме. *Влияние высокого давления на структуру и свойства материалов: Сб. науч. тр.* Киев: Ин-т сверхтв. материалов АН УССР, 1983. С. 21–26.
197. Людвіченко О.П., Анісін О.М., Лещук О.О., Щидловський В.І. Скінченноеlementний аналіз електрорезистивного нагрівання апарата високого тиску для дослідження розчинності GaN у Fe. *Mech. Adv. Technol.* 2021. Vol. 5, no. 3. С. 302–306.
198. Людвіченко О.П., Лещук О.О. Визначення умов резистивного нагрівання комірки високого тиску для кристалізації GaN із розчин-розплавної системи Fe–Ga–N. *Надтверді, композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування: Тез. доп. Дванадцятій конф. молодих вчених та спеціалістів, 19–20 жовт. 2023 р., м. Київ.* Київ: ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, 2023. С. 6–9.
199. 1 Liudvichenko O.P., Lyeshchuk O.O., Petrusa I.A. Effect of the concentration of components and the size of heaters on the thermal state of a high-pressure cell to study the solubility of gallium nitride in iron. *J. Superhard Mater.* 2023. Vol. 45, no. 2. P. 83–92.

200. Людвіченко О.П., Гордєєв С.О., Лещук О.О., Петруша І.А. Тепловий стан комірки високого тиску при кристалізації GaN. *Матеріали Шк.-конф. молодих вчен. «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології (СМФХТ–2021)»*. Ужгород: ФОП Сабов А. М., 2021. С. 151–152.

201. Людвіченко О.П., Лещук О.О., Петруша І.А. Дослідження теплового стану комірки апарата високого тиску типу «тороїд» для вивчення розчинності нітриду галію у залізі. *Якість, стандартизація, контроль: теорія та практика: Матеріали 22-ї Міжнар. наук.-практ. конф. 04–05 жовт. 2022 р.* Київ: АТМ України, 2022. С. 30–32.

202. Людвіченко О.П., Лещук О.О., Гордєєв С.О. Моделювання теплового стану комірки апарата високого тиску при вирощуванні кристалів нітриду галію *Технічна Інженерія*. 2023. № 1 (91). С. 57–66.

203. Людвіченко О.П., Гордєєв С.О., Лещук О.О. Тепловий стан комірки АВТ типу «тороїд» при вирощуванні кристалів нітриду галію. *Сучасні питання виробництва та ремонту в промисловості і на транспорті: Матеріали 23-го Міжнар. наук.-техн. семінару, 15–16 берез. 2023 р.* Київ: АТМ України, 2023. С. 68–71.

204. Людвіченко О.П., Гордєєв С.О., Лещук О.О. Вплив концентрації графіту в нагрівачах на тепловий стан апарата високого тиску типу "тороїд" при вирощуванні кристалів нітриду галію. *Modern problems of science, education and society. Proceedings of the 2nd International scientific and practical conference. SPC "Sci-conf.com.ua". Kyiv, Ukraine. 2023. Pp. 21-27.*

205. Людвіченко О.П., Гордєєв С.О., Лещук О.О. Дослідження впливу нової фази на розподіл температури в комірці апарата високого тиску при кристалізації нітриду галію. *Scientific Research and Innovation: Proc. 2nd Int. Sci. and Pract. Internet Conf., Apr. 3–4, 2023.* Dnipro: FOP Marenichenko V. V., 2023. P. 238–240.

206. Людвіченко О.П., Гордєєв С.О., Лещук О.О. Вплив синтезованої фази нітриду галію на перепад температури в ростовому об'ємі апарата високого тиску. *IX Міжнародна науково-практична конференція «Теоретичні і експериментальні*

дослідження в сучасних технологіях матеріалознавства та машинобудування». Луцьк. Вежа-Друк. 2023. С. 117–120.

207. Людвіченко О. П., Лещук О. О., Гордєєв С. О. Моделювання теплового стану комірки апарата високого тиску при вирощуванні кристалів нітриду галію. *Технічна інженерія*. 2023. № 1 (91). С. 57–66.

208. Людвіченко О.П., Лещук О.О., Гордєєв С.О., Петруша І. А. Дослідження теплового стану комірки апарата високого тиску з використанням комбінованих нагрівачів при вирощуванні кристалів нітриду галію *Інструментальне матеріалознавство*. 2023. Прийнято до друку.

209. Людвіченко О.П., Лещук О.О., Гордєєв С.О., Петруша І.А. Моделювання теплового стану модернізованої комірки апарата високого тиску при вирощуванні кристалів нітриду галію. *Якість, стандартизація, контроль: теорія та практика: Матеріали 23-ї Міжнар. наук.-практ. конф.* 27–28 верес. 2023 р. Київ: АТМ України, 2023. С. 51–53.

210. Монокристали нітриду галію GaN: отримання під високим тиском, структура, властивості: звіт про реалізацію проекту НФДУ за заявкою № 2020.02/0078. Рукопис, № держреєстрації 0120U104975 / К.: ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України, 2023. 181 с.

211. Балабанов П. А., Klimczyk P., Sygan S. Применение импульсного тока высокой частоты для нагрева аппарата высокого давления «тороид–30». *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения*. ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, Киев. 2016. Вып. 19, С. 181–184.

212. Bao Q., Hashimoto T., Sato F., Hazu K., Saito M., Kagamitani Y., Ishinabe T., Kayano R, Tomida D, Qiao K., Chichibu S. F., Ishiguroa T. and Yokoyama C. (2013). Acidic ammonothermal growth of GaN crystals using GaN powder as a nutrient. *Cryst. Eng. Comm*, 15(26), 5382. doi:10.1039/c3ce40448j.

213. Grabianska, K., Kucharski, R., Puchalski, A., Sochacki, T., & Bockowski, M. (2020). Recent progress in basic ammonothermal GaN crystal growth. *Journal of Crystal Growth*, 125804. doi:10.1016/j.jcrysgro.2020.125804.

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації у виданнях, що входять до міжнародних науково-метричних баз

1. Liudvichenko O.P., Lyeshchuk O.O., Petrusha I.A. Effect of the concentration of components and the size of heaters on the thermal state of a high-pressure cell to study the solubility of gallium nitride in iron. *J. Superhard Mater.* 2023. Vol. 45, no. 2. P. 83–92. DOI: 10.3103/S1063457623020077, Q3

Автором розраховано температурне поле в комірці АВТ типу «тороїд-30», досліджено вплив зміни концентрації діоксиду цирконію в осевих нагрівачах і товщини стінки трубчастого нагрівача на тепловий стан комірки при дослідженні розчинності нітриду галію в залізі.

Публікації у фахових виданнях України

2. Людвіченко О.П., Анісін О.М., Лещук О.О., Щидловський В.І. Скінченноеlementний аналіз електрорезистивного нагрівання апарата високого тиску для дослідження розчинності GaN у Fe. *Mech. Adv. Technol.* 2021. Vol. 5, no. 3. С. 302–306. DOI: <https://doi.org/10.20535/2521-1943.2021.5.3.240310>

Автором досліджено тепловий стан комірки АВТ типу «тороїд-30», що використовують для визначення розчинності нітриду галію у залізі, знайдено згущення скінченноеlementної сітки, що забезпечує задовільну точність рішення.

3. Людвіченко О.П., Анісін О.М., Лещук О.О., Петруша І.А. Моделювання теплового стану апарата високого тиску при дослідженні розчинності нітриду галію в залізі. *Інструментальне матеріалознавство: Зб. наук. праць*. Київ: ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, 2021. Вип. 24. С. 325–334. DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-325-334

Автором розраховано температурне поле в комірці АВТ типу «тороїд-30» при дослідженні розчинності нітриду галію в залізі.

4. Людвіченко О.П., Лещук О.О., Гордєєв С.О. Моделювання теплового стану комірки апарата високого тиску при вирощуванні кристалів нітриду галію. *Технічна інженерія*. 2023. № 1. С. 57–66. DOI: <https://doi.org/10.26642/ten-2023->

1(91)-57-66

Автором розраховано температурне поле в комірці АВТ типу «тороїд-40» при кристалізації нітриду галію із розчин-розплавної системи Fe–Ga–N, досліджено вплив зміни концентрації складу торцевих нагрівачів на тепловий стан комірки високого тиску і вплив кристалізованої фази GaN на розподіл температури в реакційному об'ємі.

5. Людвіченко О.П., Лещук О.О., Гордєєв С.О., Петруша І.А. Дослідження теплового стану комірки апарата високого тиску з використанням комбінованих нагрівачів при вирощуванні кристалів нітриду галію. *Інструментальне матеріалознавство: Зб. наук. праць*. Київ: ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, 2023. Вип. 26. С. 245–252. DOI: 10.33839/2708-731X-25-1-245-252

Автором розраховані поля: температури, градієнта температури (скалярне і векторне) і густини джерел джоулевого тепла для модернізованої комірки АВТ типу «тороїд-40», що забезпечує мінімальний температурний градієнт в ростовому об'ємі при кристалізації нітриду галію із розчин-розплавної системи Fe–Ga–N.

Публікації апробаційного характеру

6. Людвіченко О.П., Гордєєв С.О., Лещук О.О., Петруша І.А. Тепловий стан комірки високого тиску при кристалізації GaN. *Матеріали Шк.-конф. молодих вчен. «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології (СМФХТ – 2021)»*. Ужгород: ФОП Сабов А. М., 2021. С. 151–152.

Автором визначено концентраційний склад композитних резистивних елементів, що забезпечують бажаний тепловий стан комірки АВТ типу «тороїд-30» при дослідженнях розчинності нітриду галію у залізі.

7. Людвіченко О.П., Лещук О.О., Петруша І.А. Дослідження теплового стану комірки апарата високого тиску типу «тороїд» для вивчення розчинності нітриду галію у залізі. *Якість, стандартизація, контроль: теорія та практика: Матеріали 22-ї Міжнар. наук.-практ. конф. 04–05 жовт. 2022 р.* Київ: АТМ України, 2022. С. 30–32.

Автором досліджено тепловий стан комірки АВТ типу «тороїд-30», що

використовують для визначення розчинності нітриду галію у залізі і проаналізовано вплив концентрації діоксиду цирконію в осьових композитних нагрівачах на розподіл температури в досліджуваному зразку армко-заліза.

8. Людвіченко О.П., Гордєєв С.О., Лещук О.О. Тепловий стан комірки АВТ типу «тороїд» при вирощуванні кристалів нітриду галію. *Сучасні питання виробництва та ремонту в промисловості і на транспорті: Матеріали 23-го Міжнар. наук.-техн. семінару, 15–16 берез. 2023 р. Київ: АТМ України, 2023. С.68–71.*

Автором розраховано температурне поле в комірці АВТ типу «тороїд-40» при кристалізації нітриду галію із розчин-розплавної системи Fe–Ga–N і визначена концентрація графіту у верхньому і нижньому торцевих нагрівачах, які забезпечують необхідний температурний градієнт і топологію температурного поля.

9 Людвіченко О.П., Гордєєв С.О., Лещук О.О. Дослідження впливу нової фази на розподіл температури в комірці апарата високого тиску при кристалізації нітриду галію. *Scientific Research and Innovation: Proc. 2nd Int. Sci. and Pract. Internet Conf., Apr. 3–4, 2023. Dnipro: FOP Marenichenko V. V., 2023. P. 238–240.*

Автором розраховано температурне поле в комірці АВТ типу «тороїд-40» за умови зростання нової фази в ростовому об'ємі.

10. Людвіченко О.П., Гордєєв С.О., Лещук О.О. Вплив концентрації графіту в нагрівачах на тепловий стан апарата високого тиску типу "тороїд" при вирощуванні кристалів нітриду галію. *Modern problems of science, education and society. Proceedings of the 2nd International scientific and practical conference. SPC "Sci-conf.com.ua". Kyiv, Ukraine. 2023. P. 21-27.*

Автором розраховано температурне поле в комірці АВТ типу «тороїд-40» при кристалізації нітриду галію із розчин-розплавної системи Fe–Ga–N і визначено можливий діапазон зміни температури в ростовому об'ємі за рахунок зміни концентрації графіту в торцевих композитних нагрівачах.

11. Людвіченко О.П., Гордєєв С.О., Лещук О.О. Вплив синтезованої фази нітриду галію на перепад температури в ростовому об'ємі апарата високого тиску.

IX Міжнар. наук.-практ. конф. «Теоретичні і експериментальні дослідження в сучасних технологіях матеріалознавства та машинобудування»: Матеріали конф. (тези), 30 трав. – 1 черв. 2023 р., м. Луцьк. Луцьк: Вежа-Друк, 2023. С. 117–119.

Автором розраховано температурне поле в ростовому об'ємі комірки «тороїд-40» при кристалізації нітриду галію із розчин-розплавної системи Fe–Ga–N і досліджено вплив зростання зони кристалізації GaN на максимальний перепад температури.

12. Людвіченко О.П., Лещук О.О., Гордєєв С.О., Петруша І.А. Моделювання теплового стану модернізованої комірки апарата високого тиску при вирощуванні кристалів нітриду галію. *Якість, стандартизація, контроль: теорія та практика: Матеріали 23-ї Міжнар. наук.-практ. конф., 27–28 верес. 2023 р. Київ: АТМ України, 2023. С. 51–53.*

Автором розраховані поля температури і градієнта температури модернізованої комірки АВТ типу «тороїд-40», що забезпечує мінімальний температурний градієнт при кристалізації нітриду галію із розчин-розплавної системи Fe–Ga–N.

13. Людвіченко О.П., Лещук О.О. Визначення умов резистивного нагрівання комірки високого тиску для кристалізації GaN із розчин-розплавної системи Fe–Ga–N. *Надтверді, композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування: Тез. доп. Дванадцятій конф. молодих вчених та спеціалістів, 19–20 жовт. 2023р., м. Київ. Київ: ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, 2023. С. 6–9.*

Автором узагальнено проведену роботу по моделюванню теплового стану комірки АВТ типу «тороїд-30» і «тороїд-40» призначених для дослідження розчинності Fe у GaN і кристалізації нітриду галію із розчин-розплаву Fe–Ga–N, відповідно.