

06

## Оптимизация постростовых режимов снижения температуры и давления при выращивании НРНТ-кристаллов алмаза

© Н.И. Алексеев,<sup>1,3</sup> А.П. Бройко,<sup>1</sup> И.В. Клепиков,<sup>2</sup> А.В. Колядин,<sup>2</sup> И.В. Орешко,<sup>1,3</sup> А.В. Соломникова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет ЛЭТИ, 197022 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Научно-производственный комплекс „Алмаз“, 197706 Сестрорецк, Россия

<sup>3</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: NIAlekseyev@yandex.ru

Поступило в Редакцию 27 сентября 2024 г.

В окончательной редакции 27 сентября 2024 г.

Принято к публикации 27 сентября 2024 г.

Рассмотрены возможности минимизации уровня приводящих к растрескиванию механических напряжений в ростовой ячейке и соответственно в алмазе при выращивании по технологии НРНТ за счет выбора оптимальной траектории снижения давления и температуры.

**Ключевые слова:** кубический пресс большого объема, алмазное растрескивание, пластичность чугуна, пластичность твердого катализатора.

DOI: 10.61011/JTF.2025.02.59712.278-24

### Введение

В настоящее время электроника алмаза — стремительно прогрессирующая отрасль силовой и СВЧ электроники [1–3]. Настоящая работа связана с весьма существенной проблемой технологии синтеза алмаза при высоком давлении и высокой температуре (НРНТ — high pressure high temperature), в целом хорошо отработанной — сохранением алмаза по мере ослабления весьма жестких условий его синтеза (давление 5–6 ГПа, температура 1750–1850 К). Ориентация трещин, формирующихся в таких условиях, разнообразна, но не соответствует плоскости спайности (111) в алмазе. При постростовых нагрузках формируются преимущественно вертикальные и горизонтальные трещины (по отношению к положению алмазов в ростовой ячейке). На рис. 1 показаны кристаллы НРНТ-алмаза типа Па с вертикальными трещинами, секущими кристалл от затравки к вершине. Ориентации таких трещин ближе всего к плоскости (110), но их форма — криволинейная, а излом, образующийся по поверхности трещины, волнистый и неровный. В случае „горизонтальных“ трещин их ориентация близка к плоскости (100), но морфология и форма аналогичны „вертикальным“. Как известно, в этих направлениях спайность у алмаза отсутствует, а образующийся излом формируется, вероятно, в результате резкого и направленного давления.

Проблема возникновения трещин актуальна применительно к текущим параметрам технологии НРНТ и тем более при переходе к более высоким давлениям. Такой переход позволяет растить кристаллы большего размера и в более широком диапазоне температур, как это видно из диаграммы синтеза по технологии НРНТ (рис. 2,

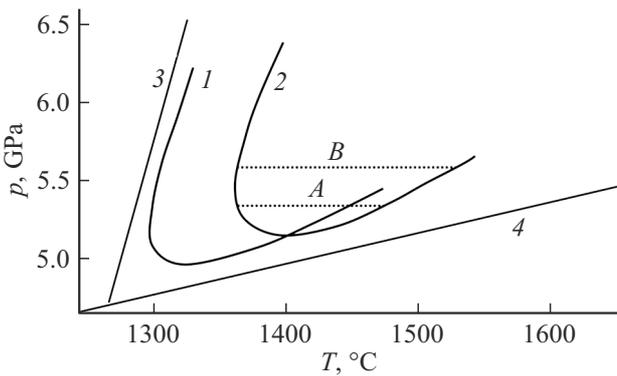
диаграмма представляет собой среднее по результатам экспериментов в работах [4–6]).

Лучшее понимание механизма образования трещин позволит выделить те факторы технологии, которые ему способствуют. Такими факторами могут быть материал контейнера ростовой ячейки, ее арматура и конкретная динамика снижения давления  $p$  и температуры  $T$  со временем. Последний фактор корректируется при необходимости проще всего, тогда как геометрия и выбор иных материалов в устоявшейся технологии весьма затруднены.

В частности, хорошо известной средой передачи давления, обеспечивающей в то же время эффективную термоизоляцию, является пирофиллит (ПФ). Этот материал уникален тем, что при приложении сверхвысокого давления он переходит в вязкую жидкость [7,8], однако, как показывает практический опыт, теряет пластические свойства при многочасовом выдерживании ростовой ячейки алмаза в условиях НРНТ. Потенциальная замена



Рис. 1. Кристаллы с горизонтальной (а) и вертикальной (b) трещинами.



**Рис. 2.** Схематическая  $p$ - $T$  диаграмма роста области кристаллизации алмаза в методе НРНТ. 1, 2 — границы области роста алмаза при различных каталитических составах расплава; 3 — граница расплавления катализатора в эвтектике катализатор–углерод; 4 — граница между областями стабильности алмаза (выше границы) и графита (ниже границы). Повышение рабочего давления с уровня „А“ до уровня „В“ увеличивает допустимый температурный диапазон условий роста алмаза и повышает стабильность процесса.

ПФ на другие материалы, которые в принципе известны, выходит за рамки технических предложений, актуальных в данный момент, однако вклад пластических свойств среды, внешней по отношению к объему катализатора, в разрушение или сохранение алмазов также необходимо уметь оценивать.

Рассмотрение осложняется тем, что пластические и иные свойства каталитической среды, обеспечивающей рост алмаза на алмазную затравку, не известны сколь-либо достоверно. Тем более нет возможности диагностировать сохранность алмазов до достижения нормальных условий.

Особенности процесса, конкретизирующие проводимые в работе рассуждения, относятся к коммерчески значимой технологии производства монокристаллических алмазов значительного размера (до 150 карат, если в ростовой ячейке присутствует единственная алмазная затравка и предполагается выращивание единственного кристалла).

На ранних этапах эксперимента проблема решалась равномерным в целом снижением давлений и температур при наличии дополнительных „технологических полок“, на которых  $p$ ,  $T$  были постоянны, а затем скачкообразно уменьшалась. Однако такое решение, как следует из нашего рассмотрения, далеко от оптимального.

Настоящая работа посвящена попытке найти режимы, обеспечивающие наименьшую механическую нагрузку как на каталитическую среду, так и на ПФ контейнер в сложном нестационарном процессе снижения жестких параметров, существующих к моменту окончания процесса выращивания алмаза (далее для краткости просто снижении).

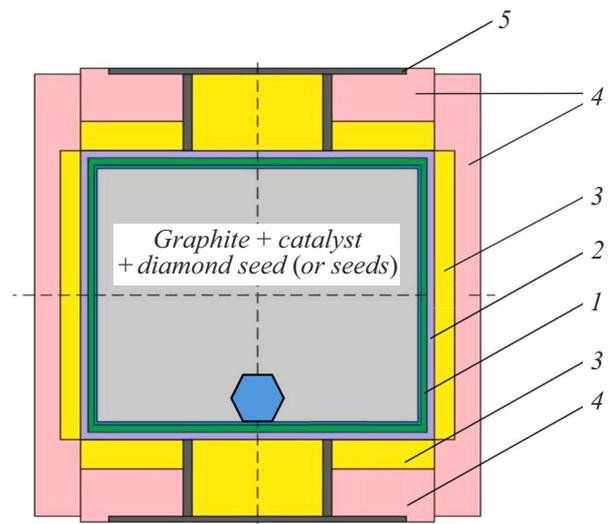
## 1. Некоторые особенности технологии НРНТ и возможные причины растрескивания алмазов

Конкретные условия и параметры моделируемой технологии производства алмазов следующие. При проведении процесса НРНТ сторона кубической ростовой ячейки в кубических прессах высокого давления (Китай) составляла примерно 50 мм, рабочее давление и температура синтеза алмазов — (5.5–6) GPa и (1750–1850) К соответственно. Эти условия роста являются вполне стандартными в производстве, развиваемом НПК „Алмаз“ в г. Сестрорецке.

Схема ПФ контейнера с находящейся в ней ростовой ячейкой алмаза показана на рис. 3. В процессе синтеза контейнер подвергается давлению твердосплавных пуансонов (не показанных на рис. 3) с размером давящей площадки (50–60) мм. Помимо ростовой ячейки, внутри контейнера находятся доломитовые вкладки для теплоизоляции, нагревательная цепь, состоящая из терморасширенного графита, а также двойная оболочка из оксида магния MgO и стали, содержащая внутри себя ростовой объем.

Схема кубической ростовой ячейки и частично облегчающей ее арматуры приведена на рис. 3 и является вполне стандартной. Иные варианты геометрии и схемы изолирующих слоев вокруг ячейки [9–13] отличаются лишь размерами и материалом слоев, что несущественно для нашего рассмотрения.

Очевидной и в определенном смысле тривиальной причиной растрескивания является различие в величинах теплового расширения (ТЕС) алмаза  $\alpha_{\text{diam}}$  и твердого металлического катализатора  $\alpha_{\text{cat}}$ . Это различие легко учесть в простейшей модели жесткого сфериче-



**Рис. 3.** Схема ПФ контейнера: 1 — слой MgO, 2 — графит, 3 — термоизолирующий слой доломита, 4 — ПФ, 5 — стальные электроды. Внутренность непосредственно ростовой ячейки алмаза выделена серой заливкой и не детализирована.

ского ядра алмаза, помещенного внутрь сферической оболочки материала катализатора. В отсутствие ядра внутренний радиус охлажденного катализатора в виде сферы, не имеющий вначале механических напряжений и не подвергнутый внешнему давлению, уменьшается от величины  $r_{int}$  (равной исходному радиусу алмаза) до меньшего значения  $r'_{int}(1 - \alpha_{cat}\mathcal{P})$ , где  $\mathcal{P}$  — изменение температуры.

При наличии жесткого алмазного ядра с малым ТЕС этот радиус составляет еще меньшую величину  $\bar{r}'_{int} < r'_{int}$ . При этом компонента тензора напряжения  $\sigma_{rr}$  в катализаторе по контуру соприкосновения с алмазом примерно равна  $\bar{E}_{cat}(\bar{r}'_{int} - r_{int}(1 - \alpha_{cat}\mathcal{P}))$ ;  $\bar{E}_{cat}$  — эффективный модуль Юнга катализатора, учитывающий тангенциальное растяжение каталитической сферы и включающий коэффициент Пуассона. В условиях механического равновесия равенство  $\sigma_{rr}$  аналогичной величине для алмаза дает выражение

$$\begin{aligned} \bar{E}_{cat}(\bar{r}'_{int} - r_{int}(1 - \alpha_{cat}\mathcal{P})) \\ = \bar{E}_{diam}(r_{int} - (1 - \alpha_{diam}\mathcal{P}) - r'_{int}). \end{aligned}$$

Находя отсюда  $r'_{int}$ , приходим к соотношению

$$\begin{aligned} (\sigma_{rr})_{r=\bar{r}'_{int}} = \bar{E}_{diam}(r'_{int} - \bar{r}_{int}) = \frac{\bar{E}_{cat}\bar{E}_{diam}(\alpha_{cat} - \alpha_{diam})}{\bar{E}_{cat} + \bar{E}_{diam}}\mathcal{P} \\ \approx \bar{E}_{cat}(\alpha_{cat} - \alpha_{diam})\mathcal{P} \end{aligned}$$

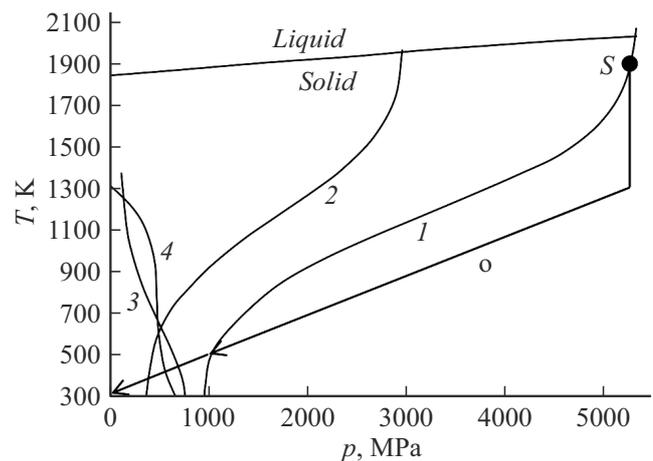
(последнее приближенное равенство учитывает, что  $E_{diam} = 1100 \text{ GPa} \gg E_{cat} = (200-300) \text{ GPa}$ ). Так как разность ТЕС-алмаза и катализатора — порядка самих значений ТЕС, т.е.  $10^{-6}$ , при уменьшении температуры даже на  $10^3 \text{ K}$  радиальное напряжение не должно превышать единиц МПа. То же самое относится к тангенциальному напряжению. Поэтому разность величин ТЕС-алмаза и катализатора вряд ли является причиной растрескивания, и необходимо анализировать другие причины. Среди них многочисленные возможные дефекты, наследуемые от зародышевых кристаллов в методе НРНТ [1]. Другой причиной могут быть ростовые включения атомов, кластеров материала катализатора или его оксидов [14,15]. Однако технология приготовления зародышевых кристаллов в достаточной мере отработана. Кроме того, повлиять на эволюцию структурных дефектов самого алмаза как при росте параметров  $p, T$ , так и при их снижении вряд ли возможно, и эти дефекты могут быть очень разнообразны. Поэтому будем считать, что в момент завершения роста алмаза дефектов не имеет (как и трещин). Тогда рассмотрение естественным образом акцентируется на быстро отвердевающей среде катализатора, в которой алмаз находится в течение всего времени снижения.

## 2. Теоретическая модель

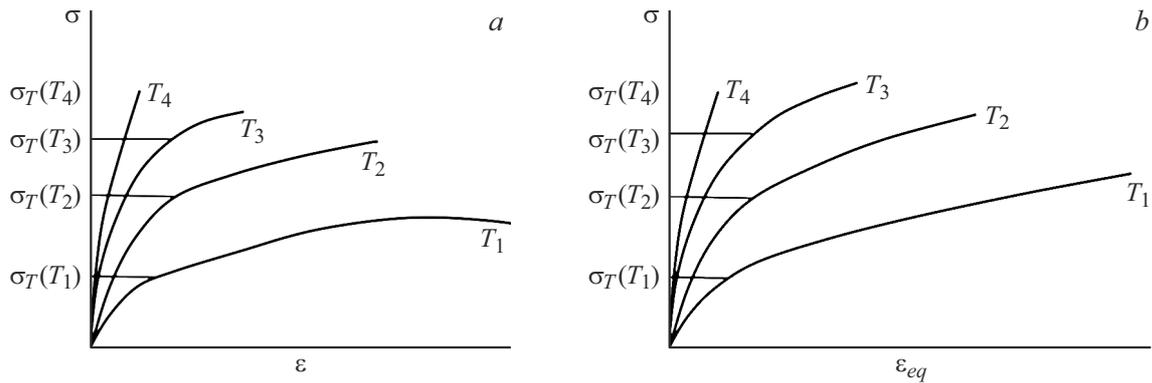
### 2.1. Основные понятия теории пластичности, используемой в модели

Исходя из убыли массы графита, являющегося источником углерода при выращивании алмаза, нетрудно оценить, что к моменту начала снижения температур и давлений доля углерода в катализаторе достигает не менее (5–10) mass%. Поэтому будем соотносить среду катализатора с чугуном, тем более что на этапе снижения параметров  $p$  и  $T$  он полностью утрачивает свою каталитическую роль.

Точка начала снижения, т.е. условия роста алмаза ( $p \sim 5.5 \text{ GPa}$ ,  $T \approx 1750-1800 \text{ K}$ ), близка к линиям фазового равновесия жидкость–твердая фаза для железа и переходных металлов группы железа (никель–кобальт, следуя книге [16]). Поэтому отнесем начальную точку траектории снижения на фазовой диаграмме  $p, T$  к твердой фазе катализатора и сопоставим ее с диаграммой чистого вещества — железа, тем более, что состав катализатора неоднороден и его можно лишь приближенно оценить. Тогда при снижении  $p$  и  $T$  от исходных ростовых значений (жирная черная точка  $S$  в правом верхнем углу рис. 4) до нормальных условий (начало координат) траектория снижения проходит на начальном ее участке в области, отвечающей сильно пластическому состоянию. Для его оценки можно исходить из простого варианта теории С.Н. Журкова, определяющей эффективное время  $\tau_{relax}$  пластической деформации (или пластического разрушения, или образования трещин)



**Рис. 4.** Характерные кривые кардинального изменения свойств катализатора на диаграмме  $p, T$  и оптимальная траектория снижения от высоких значений  $p, T$ , присущих синтезу алмаза, до нормальных — линия „о“ (optimal). 1 — линия  $\sigma_T(p, T) = \sigma_{Zh}$ ; 2 — линия  $\sigma_T(p, T) = 0.6\sigma_{Zh}$ ; 3 —  $\sigma_T(p, T) = p$ ; 4 —  $\tau_{relax} = 1 \text{ s}$ ; верхняя прямая — линия раздела фаз; жирная точка  $S$  — стационарные значения параметров  $p, T$  в процессе роста алмазов.



**Рис. 5.** Качественная картина поведения пластических свойств материала типа чугуна при линейном растяжении (а) и при всестороннем сжатии (b) в зависимости от температуры [19]:  $T_1 > T_2 > T_3 > T_4$ ; эквивалентное сжатие  $\epsilon_{eq}$  положено равным  $\epsilon/3$ .

величиной [17]:

$$\tau_{relax} = \tau_0 \exp((U_0 - \gamma\sigma(p, T))/T), \quad (1)$$

где  $\sigma$  — обобщенное напряжение в системе, параметры  $(U_0, \gamma)$  — отвечают перечисленным процессам;  $\gamma$  — активационный объем. Для пластической деформации энергия  $U_0$  близка к 2/3 энергии испарения, „затраченное“ время  $\tau_0$  имеет порядок обратной частоты колебаний атомов в решетке, т. е.  $10^{-13}$  с.

При некотором предельном напряжении, которое обозначим, как напряжение Журкова  $\sigma_{Zh} = U_0/\gamma$ , активационный барьер  $U_0 - \gamma\sigma(p, T)$  обращается в нуль. Если соотнести  $\sigma_{Zh}$  с пределом пластичности материала катализатора  $\sigma_T(p, T)$  (считаемся известным), получим линию  $l$  на плоскости  $p, T$  (рис. 4). Правее этой линии пластическое состояние устанавливается мгновенно, и материал можно считать предельно пластичным.

Для некоторых металлов значение  $\sigma_{Zh}$  можно определить достоверно. Так, в [18] для Ni, Fe, Cu, Pt предлагаются значения  $U_0 = 3.8, 4.4, 3.6, 5.7$  eV соответственно. Значения  $\gamma$  для Ni, Cu, Pt составляют 0.7, 1.6, 5.2 nm<sup>3</sup>. Тогда  $\sigma_{Zh}$  составляют для Ni, Cu, Pt 851.8, 354 и 1726 МПа. Для железа из косвенных данных той же статьи [18]  $\sigma_{Zh} = (865-880)$  МПа.

Исходная информация о функции  $\sigma_T(p, T)$  весьма скудна, хотя при нормальном давлении и температурах до 1000 К зависимости  $\sigma_T(p, T)$  для чугунов и сталей являются вполне стандартной характеристикой: кривые  $\sigma_T(p, T)$  монотонно спадают. Ориентируясь на полученные качественных выводов, и считая, что при температурах до 2000 К  $\sigma_T(p, T)$  стремится к некоторому постоянному значению  $\sigma_T(p = p_n = 1 \text{ atm}, T_\infty)$ , примем гауссову форму кривой спадания

$$\sigma_T(p_n, T) = \sigma_T(p_n, T_\infty) + (\sigma_T(p_n, T) - \sigma_T(p_n, T_\infty))E, \quad (2)$$

$$E = \exp(-(T - T_n)/(T_1 - T_n)^2),$$

где  $T_\infty$  — условный верхней предел температуры, значок „ $i$ “ здесь и далее отвечает нормальным условиям.

Выражение (2) предполагает, что предел пластичности с ростом температуры снижается, уменьшаясь примерно в  $e$  раз; подгоночная температура  $T_1$  положена равной 980 К. Как видно из типичной диаграммы s-s (растяжение strain—напряжение stress, рис. 5, a), подобная формула не содержит всей необходимой информации, так как с ростом температуры убывание  $\sigma_T$  сопровождается ростом „плато пластичности“ по деформации  $\epsilon$ . Поэтому влияние температуры на пластичность неоднозначно.

К сожалению, известные диаграммы s-s для чугунов ограничиваются лишь экспериментами по растяжению—сжатию прутков. Предсказать на их основе поведение пластической среды при всестороннем сжатии ростовой ячейки и одновременно — воздействию на среду изнутри со стороны жестких включений в виде алмаза (или группы алмазов) весьма сложно. В настоящей работе предполагалось, что горизонтальные участки зависимости  $\sigma(\epsilon)$  преобразуются в наклонные (рис. 5, b), и положение их концов (пластическое разрушение) перемещается в сторону больших эквивалентных значений напряжения сжатия  $\epsilon_{eq} \sim \epsilon/3$ . Далее считалось, что при температурах, существенно превышающих комнатную температуру  $T_n$ , показатель  $\sigma_T$  на сжатие качественно характеризует эту величину и при всестороннем сжатии.

Данные о зависимостях  $\sigma_T(p, T)$  (или пропорциональных ей величин типа активности или порога разрушения  $\sigma_{frac}$  (fractioning)) от давления при комнатной температуре  $T_n$  для некоторых чугунов и сталей, собранные в [19], показывают, что кривые  $\sigma_T(p)$  — прямые (или почти прямые) до давления около 1 GPa:

$$\sigma_T(p, T_n) = \sigma_T(p_n, T_n) + \alpha_n(p - p_n). \quad (3)$$

Параметры  $\sigma_T(p_n, T_n), \alpha_n$  при  $T_n = 300$  К положены в расчете равными:  $\sigma_T(p_n, T_n) = 300$  МПа;  $\alpha_n = 0.6$  при температуре  $T_\infty, \alpha_\infty = 0.6$  давления, как и  $\sigma_T(p, T_n)$ , выражены в МПа.

Предел в 1 GPa в формуле (3) явно недостаточен. В исследованиях свойств металлов, стекол и минералов,

проведенных в 30–40-е гг. П.В. Бриджменом [19] и затрагивавших внешние давления до 30 тыс. atm, отмечалось: несмотря на возрастание пластичности материалов, всестороннее равномерное давление не может повышать прочность и пластичность неограниченно. С другой стороны, при давлении выше 2.5 GPa упрочняются не только стали, но также черный чугун, фосфористые бронзы, бериллий и мрамор. При выдавливании прутков под давлением также используются давления выше 1 GPa, и информации об усилении хрупкости нет.

Пластические характеристики при сверхвысоких давлениях могли бы снижаться при приближении к критической точке фазового перехода расплав–металл, т.е. при температуре, выше которой расплав нельзя отвердить ни при каком давлении. Однако оценочное критическое давление для переходных металлов группы железа не ниже 1 млн. atm [20]. Это выше, чем условия традиционной алмазной наковальни, не говоря уже об условиях НРНТ. Исходя из сказанного, предел пластичности задавался в форме (3) при всех  $T$ , в том числе и  $T = T_\infty$ :

$$\sigma_T(p, T_\infty) = \sigma_T(p_n, T_\infty) + \alpha_\infty(p - p_n). \quad (4)$$

Связь крутизны температурных зависимостей от давления при  $T_n$  и условной предельно высокой температуре  $T_\infty$  задавалась в виде

$$\sigma_T(p_n, T_\infty) = \sigma_T(p_n, T_n)/e. \quad (5)$$

В совокупности зависимость  $\sigma_T(p, T)$  задавалась объединением (3)–(5):

$$\sigma_T = \sigma_{n,\infty} + \alpha_\infty(p - p_n) + (\sigma_{n,n} - \sigma_{n,\infty} + (\alpha_n - \alpha_\infty)(p - p_n))E, \quad (6)$$

где функция  $E$  введена в (2).

## 2.2. Характерные линии кардинального изменения свойств каталитического металла на $(p, T)$ -плоскости

Вернемся к качественному обсуждению зависимости  $\sigma_T(p, T) = \sigma_{Zh}$  на линии  $I$  (рис. 4). Пересечение этой линии с линией раздела фаз жидкость–твердое тело при давлении, близком к 5.5 GPa (т.е. рабочему давлению роста алмаза в конкретной установке), достаточно случайно; начало траектории снижения параметров  $p, T$  совершенно не обязательно начинается на линии  $I$ .

Как уже сказано, правее линии  $I$  материал максимально пластичен. Левее линии  $I$  находится область, которую можно назвать областью активированной пластичности, т.е. установление пластичности требует конечного времени. Если пластические свойства на некоторой траектории снижения внутри этой области ослабевают, то мгновенное превышение напряжения над пределом пластичности в более ранний момент времени

может превысить прочностные возможности катализатора. При этом избыточное напряжение передается на алмаз, повышая вероятность его разрушения.

Слева от области активированной пластичности располагается упругая область. В условиях недостатка информации ее правую границу можно задавать разными способами. Можно предположить постоянство отношения  $\sigma_{lin}/\sigma_T$  (например,  $\sigma_{lin}/\sigma_T = 0.6$ ), где  $\sigma_{lin}$  — предел линейности кривой  $s-s$ . Для значительного числа чугунов это соответствует реальности и позволяет построить аналог линии  $I$  (рис. 4) с заменой  $\sigma_{Zh}$  на  $0.6 \cdot \sigma_{Zh}$  (линия 2):

$$0.6 \cdot \sigma_{Zh} = \sigma_T(p, T). \quad (7)$$

Второй способ исходит из того, что на линейном участке зависимости  $s-s$  напряжение пропорционально давлению и на конце линейного участка не слишком сильно от него отличается (кривая 3):

$$p = \sigma_T(p, T). \quad (8)$$

Помимо кривых 2 и 3, область сильно активированной пластичности оценивалась еще одним способом. Определялись параметры  $p, T$ , при которых время задержки пластичности  $\tau_{relax}$  в формуле (1) составляет заданную величину, например, 1 s (рис. 4, кривая 4).

Кривые 2–4 формируют с кривой  $I$  некоторое „ущелье“ в области низких  $p, T$ , которое траектория снижения параметров  $p, T$  обязана пересекать. Так как при приближении к левому краю „ущелья“ пластические свойства катализатора резко снижаются, именно эту область следует считать экстремальной.

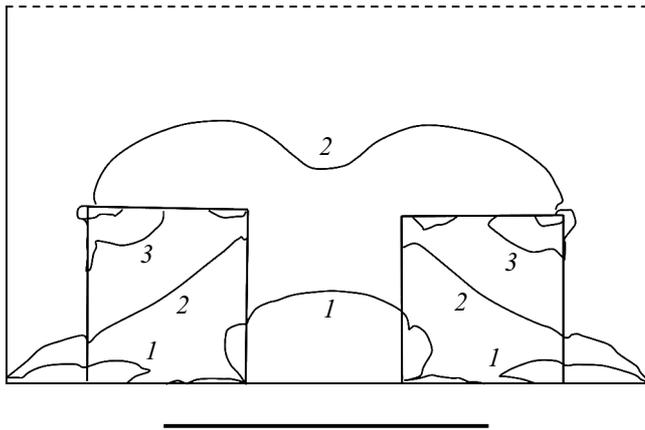
До достижения левого края „ущелья“ оптимальная траектории снижения должна оставлять линию  $I$  сверху от себя. При этом в каждый момент времени катализатор мгновенно приходит к пластическому состоянию, и вероятность разрушения алмаза наименьшая. Однако условие невхождения в область активированной пластичности для оптимальной траектории снижения  $p, T$  может противоречить другим желательным условиям сохранения алмаза. Поэтому необходимо определить количественно, какие траектории внутри такой области подвергают алмаз большей опасности.

Первоначально при оценке такой опасности в качестве параметра, характеризующего вероятность разрушения алмаза, использовалось отношение

$$D = (p/\sigma_T)\Theta(p/\sigma_T - 1), \quad \sigma_T = \sigma_T(p, T)_{(t-\tau_{relax})} \quad (9)$$

мгновенного значения давления к пределу пластичности в более ранний момент времени  $t - \tau_{relax}$ ; ( $\theta(t)$  —  $\theta$ -функция Хевисайда).

Введение параметра  $D$  частично компенсирует скудость информации о пластических свойствах катализатора при сложной деформации и позволяет не строить для каждой точки траектории  $(p, T)$  численное поле деформаций и напряжений (тем более, что такое поле



**Рис. 6.** Поле напряжений  $\sigma_{xx}$  в ростовой ячейке  $40 \times 40$  mm. На дне ячейки расположены два алмаза  $7 \times 7$  mm. Каталитическая среда в ячейке при приложенном давлении 1 GPa полагается близкой к идеально пластичной [21]. В области между алмазами, частично экранированной от внешнего давления, напряжение снижено, внутри алмазов повышено со сторон, обращенных к боковым сторонам контейнера, и распределено по алмазу довольно неравномерно. Рисунок воспроизводит весьма блеклую картинку, полученную в пакете ANSYS 13.0. Масштабная метка под рисунком составляет 20 mm. Изобары напряжений отвечают (МПа): 1 — 425, 2 — 700, 3 — 1800.

всегда описывает уже установившуюся пластичность). Пример расчета поля напряжений в пакете ANSYS.13 приведен на рис. 6.

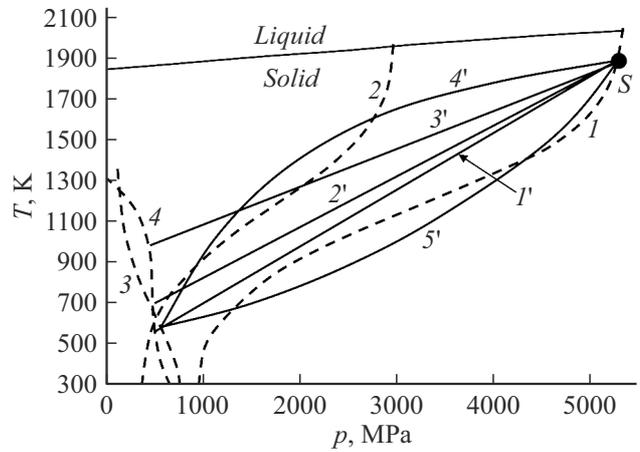
Изменение параметра  $D(t)$  для нескольких траекторий снижения от начальной точки  $S$  на кривой  $I$  (рис. 4) до достижения упругой области катализатора рассчитывалось при одном и том же времени снижения 20 min. Траектории снижения на плоскости  $p, T$  приведены на рис. 7, изменение параметра  $D$  — на рис. 8. На кривых  $I' - 3'$  на рис. 9 давление равномерно во времени снижалось от начального (start) значения  $p_s = 5250$  МПа до конечного (final)  $p_f = 514$  МПа, отвечающего границе упругой области.

Начальная температура  $T_s$  составляла 1888.2 K, а конечная варьировалась:  $T_f = 516.5$  на кривой  $I'$ , 700 на  $2'$ , 1000 K на  $3'$ . Температура на этих трех кривых ( $I - 3$ ), как и давление, снижалась во времени равномерно. На кривой  $5'$  температура снижалась до  $T_f = 516.5$  K сначала ускоренно по отношению к  $p$ , затем — замедленно; на кривой  $4'$  — наоборот. Номера кривых на рис. 7, 8 те же, что на кривых рис. 5.

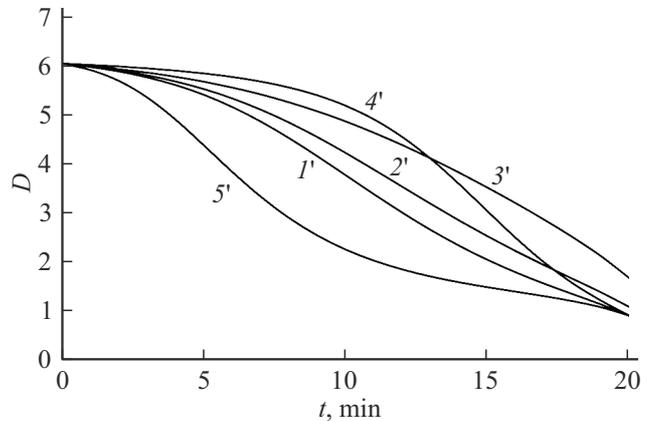
На рис. 9 построено изменение времени релаксации для кривых  $I - 3$ . Видно, что почти до самой границы упругой области задержка в развитии пластического состояния мала и становится существенной лишь в конце траектории, когда внешнее давление уменьшается в (5–6) раз. Более значимым оказывается изменение статических пластических свойств. При этом наиболее опасна траектория пологого снижения по температуре (кривые  $3', 4'$ ), на рис. 7, 8), когда рост пластических

свойств за счет уменьшения температуры не успевает компенсировать ослабления тех же свойств за счет снижения давления  $p$  (рис. 5).

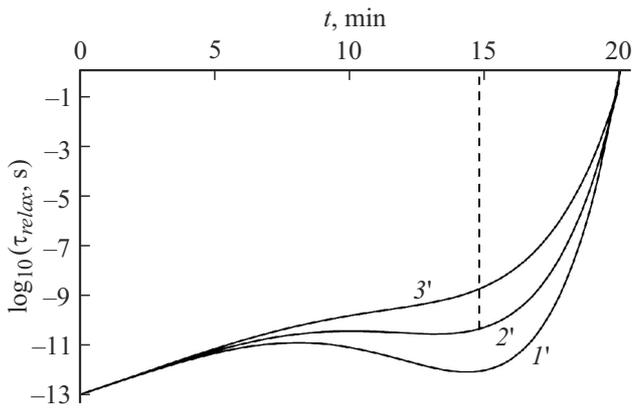
Параметр  $D$  максимален в начале траектории (т.е. в ранние моменты времени), и именно на этом участке, прежде всего, необходимо медленно снижать давление и гораздо быстрее температуру. Однако и область приближения к границе области упругости может представлять опасность. Будем сравнивать механические напряжения не с пределом пластичности, а пределом разрушения  $\sigma_{fract}$ , что, вероятно, более корректно. Если перестроить кривые  $I' - 5'$  (рис. 8), как отношения  $D'$  давления к  $\sigma_{fract}$ , то они количественно совпадут с кривыми  $D$  лишь при пропорциональном изменении предела пластичности  $\sigma_T$  и предела разрушения  $\sigma_{fract}$ .



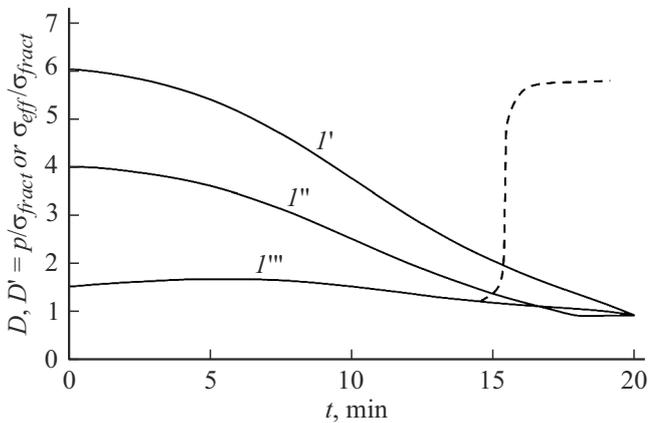
**Рис. 7.** Траектории снижения давления и температуры до границы упругой области, лежащие в области активированной пластичности (кривая  $I$ ). Вдоль кривых  $I' - 3'$  температура и давление линейно спадают с течением времени за 20 min. На кривых  $4', 5'$  давление снижается линейно, температура — по законам  $T = T_s + (T_f - T_s)[(p - p_s)/(p_f - p_s)]^2$  и  $T = T_f + (T_s - T_f)[(p - p_f)/(p_s - p_f)]^2$  соответственно.



**Рис. 8.** Изменение параметра разрушения  $D$  с течением времени. Кривые  $I' - 5'$  соответствуют кривым уменьшения параметров  $p, T$  на рис. 5 с теми же номерами.



**Рис. 9.** Изменение времени релаксации для кривых 1'–3'. Они соответствуют кривым уменьшения  $p$ ,  $T$ , показанным на рис. 6 с теми же номерами. Штриховая линия — условное начало сильного влияния трещин контейнера на пластическое состояние катализатора.



**Рис. 10.** Изменение параметров разрушения  $D$  и  $D'$  на этапе активированной пластичности. Кривая 1' соответствует  $I'$  на рис. 6, 7. На кривых 1'' и 1''', отвечающих тому же процессу, параметр  $D'$  определен как  $D' = p/\sigma_{\text{fract}}$ ;  $\sigma_{\text{fract}}/\sigma_T = \text{const} = 1.5$  на кривой 1'' и линейно меняется по закону  $\sigma_{\text{fract}}/\sigma_T = (\sigma_{\text{fract}}/\sigma_T)_s - [(\sigma_{\text{fract}}/\sigma_T)_s - (\sigma_{\text{fract}}/\sigma_T)_f] \times (T - T_s)/(T_f - T_s)$  на 1''' от стартового значения —  $(\sigma_{\text{fract}}/\sigma_T)_s = 4$  до конечного  $(\sigma_{\text{fract}}/\sigma_T)_f = 1$  по мере охлаждения катализатора. Рост эффективного напряжения, связанный с наличием трещин контейнера в условиях сниженной пластичности, обозначен штриховой линией.

Если предел разрушения убывает с понижением температуры быстрее, чем предел пластичности (как это имеет место на рис. 5, *b*), то форма кривых гораздо более пологая по сравнению с кривыми  $D'(t)$  (рис. 10, кривая 3'''), и риск разрушения катализатора сохраняется на всей траектории охлаждения и сброса давления.

Литературные данные по соотношению  $\sigma_{\text{fract}}$  и  $\sigma_T$  весьма разрозненны. Поэтому, основываясь на немногих известных данных и считая начальное  $p_s$  и конечное  $p_f$  давления фиксированными, мы полагали, что между стартовой и финальной температурами  $T_s$  и  $T_f$   $\sigma_{\text{fract}}/\sigma_T$

линейно меняется по мере охлаждения катализатора по закону

$$\sigma_{\text{fract}}/\sigma_T = (\sigma_{\text{fract}}/\sigma_T)_s - [(\sigma_{\text{fract}}/\sigma_T)_s - (\sigma_{\text{fract}}/\sigma_T)_f] \times (T - T_s)/(T_f - T_s)$$

от стартового значения  $(\sigma_{\text{fract}}/\sigma_T)_s = 4$  до финального  $(\sigma_{\text{fract}}/\sigma_T)_f = 1$ .

Интуитивно понятно, что для практики скорость снижения как давления, так и температуры желательно существенно уменьшить при давлении в диапазоне  $p = (0-6-1)$  ГПа, где задержка в наступлении пластичности становится большой (порядка минут); например, потратить на прохождение участка  $(1 \rightarrow 0.6)$  ГПа 1 h. Этот результат вытекает и из других соображений, рассмотренных ниже в разд. 3.

При более низком давлении поведение катализатора становится упругим. Как показано ниже, влияние на уровень напряжений могут оказать теперь лишь нестационарные градиенты температуры  $\text{Grad}T$ , связанные с резким уменьшением средней температуры  $\bar{T}$  в ростовой ячейке, но их нетрудно снизить. Оценим величину  $\text{Grad}T$ .

Элементами цепи нагрева ростовой ячейки являются графитовый нагреватель и пуансоны (не показаны на рис. 3), элементами тепловой задачи — изолирующий слой MgO и ростовая ячейка. При этом графитовый нагреватель можно сразу исключить из рассмотрения тепловой задачи, как и токоподводящую цепь сквозь пуансоны, имеющую большое поперечное сечение. Мощность, подводимая к ПФ контейнеру, выделяется тогда почти полностью в ростовой ячейке и тонкой оболочке MgO, имеющей более низкую теплопроводность, чем ячейка. Поэтому задержка в установлении стационарного распределения температуры в ячейке  $\tau_{\text{delay}}$  определяется теплоемкостью  $c_{\text{cat}}$ , плотностью  $\rho_{\text{cat}}$  и теплопроводностью  $\alpha_{\text{cat}}$  одного лишь каталитического материала ячейки. По порядку величины

$$\tau_{\text{delay}} \approx r_{\text{cell}}^2 \rho_{\text{cat}} c_{\text{cat}} / 2\alpha_{\text{cat}}, \tag{10}$$

а нестационарный перепад температуры между центром ячейки и точкой выделения тепла (графитовым нагревателем) составляет

$$\delta T \sim \tau_{\text{delay}} (d\bar{T}/dt). \tag{11}$$

Параметры  $c_{\text{cat}}$ ,  $\rho_{\text{cat}}$ , и  $\alpha_{\text{cat}}$  металлического катализатора (железа) при нормальных условиях приняты равными  $0.50 \text{ W}/(\text{cm}\cdot\text{K})$ ,  $7.5 \text{ g}/\text{cm}^3$  и  $0.9 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ ; половина  $r_{\text{cell}}$  стороны ячейки  $2r_{\text{cell}}$  составляет  $r_{\text{cell}} = 3 \text{ cm}$ . С учетом изменения этих параметров в зависимости от  $p$ , и  $T$  время  $\tau_{\text{delay}} \sim 1 \text{ min}$ , а величина  $\delta T \sim 50 \text{ K}$  при равномерном уменьшении температуры от 2000 до 500 K за 40 min. Это примерно соответствует стационарному технологическому перепаду температур в ячейке в процессе выращивания алмаза. При несколько меньшей

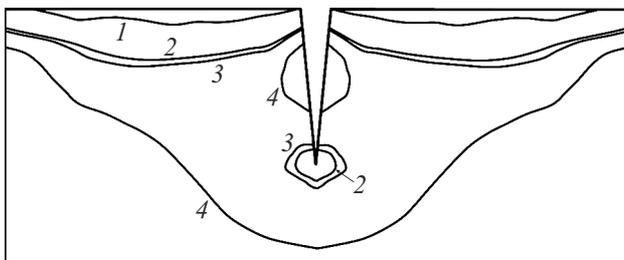
скорости снижения  $T$  в 10 K/min (1000 K за 1.5 h) нестационарные температурные эффекты несущественны и не способны вызвать существенные напряжения в алмазе.

Расчет поля таких напряжений  $\sigma_{xx}$  в алмазе и катализаторе, возникающих за счет разности в модулях Юнга и ТЕС-алмаза и катализатора в рамках упругой задачи (пакет ELCUT 5.2), показал, что возникшее напряжение весьма незначительно превышает величину внешнего давления (примерно на 30% при внешнем давлении 1 GPa и вертикальном перепаде температур 50 K), хотя действительно сконцентрировано в основном на алмазе.

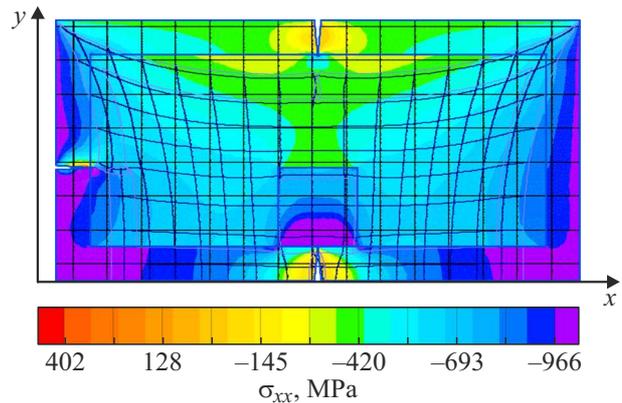
### 2.3. Влияние пластических свойств контейнера и связанные с ним ограничения на траекторию снижения параметров $p, T$

Таким образом, ни „задержанная пластичность“, ни градиенты температуры даже на „опасном“ участке ниже 1 GPa не приводят к чрезмерным напряжениям в алмазе и не должны вызывать его разрушение. Однако приведенное выше рассмотрение не затрагивало прочностных свойств ПФ контейнера, заключающего в себе ростовую ячейку. Сохранность контейнера практически не имеет значения для целостности алмаза, пока материал катализатора пластичен. Как видно из рис. 4, это справедливо до давления  $\sim 1$  GPa. Но при более низком давлении, т.е. в упругой области поведения катализатора, он полностью передает на алмаз сверхнапряжения, возникающие во внешней ячейке. Это актуально, если ПФ контейнер не пластичен и „заранее“ приобрел трещины при давлении выше 1.0 GPa.

Типичная картина поля разрывающего напряжения  $\sigma_{xx}$ , создаваемого треугольной трещиной в упругом материале глубиной 5 mm и шириной в верхней части 3 mm, показана на рис. 11. Видно, что разрывающее напряжение на дне трещины простирается вглубь катализатора по крайней мере на глубину трещины, а эффективная ширина напряжения превосходит поперечную ширину трещины примерно на порядок.



**Рис. 11.** Компонента тензора напряжений  $\sigma_{xx}$  в упругом материале катализатора с модулем Юнга 200 GPa, имитируемым твердым железом, при нагрузке 1 GPa на верхнюю часть материала (пакет ELCUT 5.2). Точки на изобарах компоненты  $\sigma_{xx}$  отвечают значениям ( $10^8$  Pa): 1 — 3.6; 2 — 2.15; 3 — 1.9; 4 — 0.4.



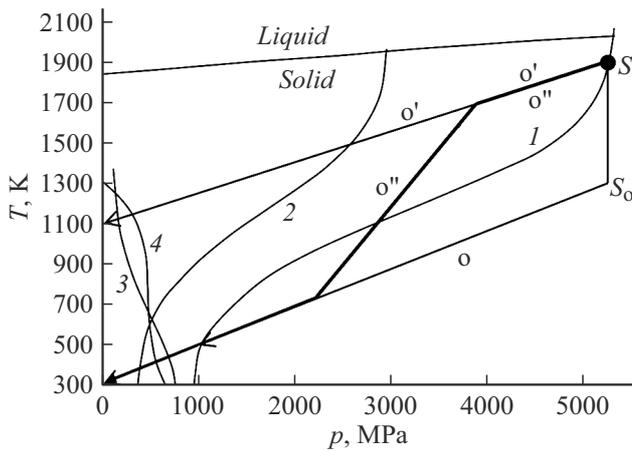
**Рис. 12.** Поле напряжений  $\sigma_{xx}$ , инициированное тремя трещинами в контейнере — сверху, слева и снизу под алмазом при всесторонней нагрузке 1 GPa (темно-синий цвет, пакет ELCUT 5.2).

На рис. 12 построено поле напряжений  $\sigma_{xx}$ , инициированное тремя трещинами в ПФ контейнере — сверху, слева, и снизу (т.е. непосредственно под алмазом) при всесторонней нагрузке 1 GPa. Модуль Юнга и коэффициент Пуассона контейнера выбраны равными 300 GPa и 0.25. Алмаз имеет размеры  $7 \times 7$ , высота ростовой ячейки составляет 20 mm, ее толщина — 3 mm. Видно, что максимальное разрывное напряжение, возникающее в алмазе, сосредоточено в его нижней части, т.е. над трещиной.

Пусть стоит задача обеспечить наименьшую вероятность появления трещин в контейнере на этапе снижения температуры и давления в предположении, что на временах роста алмаза таких трещин еще не возникло. Так как о прочностных свойствах ПФ, полностью обезвоженного и потерявшего пластические свойства, почти ничего не известно, будем исходить из требования, что объем твердой ПФ оболочки вместе с его содержимым не меняется. Тогда уменьшение объема катализатора внутри ПФ приводит к снижению давления на него изнутри. Соответственно в динамике параметров, оптимальной для сохранения контейнера, внешнее давление должно падать в том же темпе. Уменьшение же внутреннего давления  $p_{int}$ , связанное с охлаждением, как следует из термодинамики, составляет

$$dp_{int}/dT \approx (\partial p/\partial T)_v = -(\partial p/\partial V)_T(\partial V/\partial T)_p = 3\alpha_{cat}/\zeta, \quad (12)$$

где  $\zeta$  — изотермическая сжимаемость катализатора. Для твердого железа при нормальных условиях  $dp_{int}/dT \approx (\partial p/\partial T)_v = -(\partial p/\partial V)_T(\partial V/\partial T)_p = 3\alpha_{cat}/\zeta$ ,  $\zeta = 0.6 \cdot 10^{-6}$  1/atm, и скорость снижения внутреннего давления равна  $dp_{int}/dT \sim 50$  atm/K, т.е. снижение давления составляет примерно  $10^5$  atm при общем охлаждении в  $\sim 2000$  K за все время. Это лишь вдвое больше отношения средних скоростей уменьшения давления и температуры.



**Рис. 13.** Траектории снижения параметров  $p, T$ , обеспечивающие минимальную вероятность возникновения сверхнапряжений в катализаторе ( $o$ ) и сохранность ПФ контейнера ( $o'$ ) соответственно.

Поэтому траектория снижения, оптимальная для сохранности ПФ, почти целиком лежит в области активированной пластичности (траектория  $o'$  на рис. 13) и имеет весьма малый наклон. Напротив, выход на траекторию снижения, оптимальную для сохранности катализатора, требует прохождения начального участка охлаждения без снижения давления (участок  $S \rightarrow S_0$ ); при этом риск разрушения контейнера максимален.

### 3. Эксперимент и его сопоставление с результатами моделирования

Таким образом, требования к сохранности катализатора и ПФ контейнера согласуются весьма плохо. Если контейнер не разрушен и разрушающие воздействия на алмаз связаны с пластической средой катализатора, то задача снижения вероятности разрушения решается, как следует из сказанного выше, весьма просто. Если контейнер разрушен, то часть алмазов находится в дополнительном поле напряжений, превышающих давление в некоторое число  $M > 1$  раз. Это напряжение превышает предел пластичности при текущих  $(p, T)$ , который, начиная с некоторого момента, устанавливается очень медленно (штриховая линия на рис. 9). Поэтому в течение всего времени с момента резкого роста необходимого  $\tau_{relax}$  и до перехода в линейный режим (при давлении порядка  $p_{lin}/(1 + M)$ ) параметр разрушения  $D'$  резко увеличен по сравнению с другими моментами времени (штриховая линия на рис. 10).

Будем описывать совокупную вероятность разрушения алмаза за счет недостатка пластических свойств катализатора и разрушения контейнера интегральным параметром разрушения  $\langle D' \rangle$ . Запишем его в духе тео-

рии Журкова в форме, обобщающей формулу (1), т. е.

$$\begin{aligned} \langle D' \rangle \sim & \left( 1 - \int_0^{t_1} \omega_{cont}^{destr}(t') dt' \right) \\ & \times \int_0^{t_1} \exp\left( \frac{\gamma(p - \sigma_{fract}(p(t), T(t)))}{T(t)} \right) dt \\ & + \int_0^{t_1} \omega_{cont}^{destr}(t') dt' \int_{t'}^{t_1} \exp\left( \frac{\gamma(Mp - \sigma_{fract}(p(t), T(t)))}{T(t)} \right) dt \end{aligned} \quad (13)$$

как сумму вероятностей растрескивания катализатора при неразрушенном за все время контейнере и повышенной вероятности такого растрескивания, начиная с момента разрушения контейнера. В формуле (13)  $t_1$  — время снижения параметров  $p, T$  от исходной точки  $S$  (рис. 4, 13) до границы области упругости. Так как второе слагаемое становится значимым только вблизи „ущелья“ (рис. 4), входящее в показатель экспоненты эффективное напряжение принято равным величине  $Mp$ . Параметр  $M$  необходимо подбирать. Вторым подбираемый параметр  $p_{cont}^{destr}$  — „давление разрушения контейнера“ — связывался с вероятностью разрушения контейнера  $\omega_{cont}^{destr}$ :

$$\omega_{cont}^{destr} = (\delta p / p_{cont}^{destr})(1 - \theta(\delta p / p_{cont}^{destr})) + \theta(\delta p / p_{cont}^{destr}), \quad (14)$$

выраженной через избыточное давление  $\delta p$ . Эта вероятность рассчитывалась численным интегрированием производной  $dp_{int}/dT$  в (12) по траектории снижения параметров  $(p, T)$ .

Исходя из (13) и (14), задавались две целевые функции расчета — доля алмазов с трещинами  $\omega$ , отвечающая конкретному эксперименту (т.е. закладке алмазных затравок и траектории снижения  $p, T$ ), и доля неразрушенных контейнеров. Это позволило построить зависимость  $p_{cont}^{destr}(M)$  и сравнить ее с фактической долей разрушенных контейнеров (доля эта весьма мала и составляет около 20%). Сравнивая затем  $\omega$  с параметром  $\langle D' \rangle$ , имеющим, очевидно, тот же физический смысл, находилось значение  $M$ , при котором кривая  $\omega(\langle D' \rangle)$  имела бы наименьшую дисперсию и в то же время была наиболее близка к прямой. Так как подогнать под прямую можно практически любой массив экспериментальных точек, минимизация суммы наименьших квадратов при каждом пробном значении  $M$  проводилась подгонкой под семейство квадратичных зависимостей, проходящих через „нуль“, и выборе наиболее „прямой“ из них. Оцененное таким образом значение  $M$  составило величину 1.8. Существенно, что массивы экспериментальных точек, полученных при неразрушенном контейнере, ложатся на ту же прямую, что и точки, отвечающие разрушенному контейнеру. Это значит, что выбор всего двух явных параметров —  $p_{cont}^{destr}$  и  $M$  — достаточно удачен.

В любом случае, „идеальная“ траектория снижения  $\sigma''$  (рис. 13) должна проходить между прямой  $\sigma'$  (нижней границей неразрушения контейнера) и границей области активированной пластичности (траектория  $I$  на том же рисунке). Скорость движения по этой траектории должна быть переменной. Действительно, интегральный параметр разрушения явно стремится к бесконечности при бесконечном замедлении снижения (статическое разрушение). В то же время скорость установления пластичности катализатора непосредственно перед входением в область „ущелья“ на рис. 4, 13 (или левее штриховой линии на рис. 9, 10) велика, а контейнер пластическими свойствами не обладает. Поэтому медленное проведение процесса выше давления в 1–1.5 GPa ничего не дает для сохранения системы „катализатор–контейнер“ в целости, и желательно проводить этот участок снижения быстро (менее чем за 1 h) в диапазоне траекторий (например,  $\sigma''$ ). Напротив, установление пластичности катализатора в области „ущелья“ на рис. 4, 13 (или правее штриховой линии на рис. 9, 10) происходит медленно, независимо от состояния контейнера. Поэтому проходить диапазон 1.5 → 0.6 GPa желательно со скоростью, минимально приемлемой из коммерческих соображений.

Скорость прохождения упругой области параметров ( $p$ ,  $T$ ) ниже (0.8–0.6 GPa), как следует из сказанного выше, не критична. Для сведения к минимуму нестационарных эффектов температурного сжатия достаточно принять время снижения на этом участке равным 1 h.

Еще лучший результат может дать использование контейнера не из пиррофиллита, (хотя технологически этот материал хорошо отработан и привычен), а из синтетических композитных материалов. В этом случае проблему сохранности контейнера можно не принимать в расчет, а оптимальной траекторией снижения считать траекторию  $I$  на рис. 13.

## Выводы и заключение

При использовании пиррофиллита в качестве среды передачи давления на ростовую ячейку алмаза оптимальная траектория снижения давления и температуры определяется компромиссом между неразрушением пиррофиллитового контейнера и минимизацией уровня напряжения в пластической среде катализатора. Первый фактор существен при высоком давлении и диктует сравнительно более быстрое снижение давления, нежели температуры, по крайней мере в начале траектории снижения на плоскости ( $p$ ,  $T$ ).

Второй фактор наиболее существен в области перехода от пластического состояния каталитической среды к упругому ее состоянию при давлении порядка 1 GPa; от температуры эта переходная область зависит весьма слабо.

Компромисс достигается на траекториях типа (показанных на рис. 13) при дополнительном условии медленного прохождения переходной области давлений.

При использовании среды передачи давления, обладающей пластическими свойствами, оптимальная траектория предусматривает в области начальных, высоких давлений более быстрое снижение температуры, нежели давления. Требование медленного прохождения области изменения пластических свойств среды катализатора (область порядка 1 GPa) остается при этом в силе.

## Финансирование работы

Исследование проводилось в рамках проекта № FSEE-2024-0005 (государственное задание Министерства науки и высшего образования Российской Федерации No 075-00003-24-00).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Р.А. Хмельницкий, Н.Х. Талипов, Г.В. Чучева. *Синтетический алмаз для электроники и оптики* (ИКАР, М., 2017); S. Shikata. *Diamond & Related Mater.*, **65**, 168 (2016).
- [2] Н.И. Алексеев, В.В. Лучинин. *Электроника алмаза* (Изд-во СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, СПб, 2020)
- [3] S. Koizumi, H. Umezawa, J. Pernot, M. Suzuki (eds). *Power Electronics Device Applications of Diamond Semiconductors* (Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, 2019)
- [4] R. Li, M. Ding, T. Shi. *J. Crystal Growth*, **491**, 111 (2018). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2017.12.021
- [5] X. Liu, X. Jia, X. Guo, Z. Zhang, H. Ma. *Crystal Growth & Design*, **10** (7), 2895 (2010). DOI: 10.1021/cg901168s
- [6] X. Liu, X. Jia, C. Fang, H. Ma. *Cryst. Eng. Comm.*, **18**, 8506 (2016). DOI: 10.1039/c6ce02034h
- [7] Л.А. Гордиенко, Ю.А. Детчуев, В.И. Заднепровский, С.В. Колодиева, О.П. Комаров, В.А. Лаптев, Д.Г. Малова, Н.И. Петрова, Л.Н. Романов, М.И. Самойлович, Н.Г. Санжарлинский, В.И. Хаджи, Л.И. Цинобер, Л.М. Штеренлихт. *Синтез минералов* (Недра, М., 1987), т. 1.
- [8] Электронный ресурс. Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Пиррофиллит> (раздел описания физических свойств)
- [9] Q.G. Han, H.A. Ma, G.F. Huang. *Rev. Sci. Instrum.*, **80**, 043505 (2009).
- [10] Qi-Gang Han, Q.C. mBan, P.W. Zhu. *J. Cryst. Growth*, **422**, 29 (2015).
- [11] Rui Li, B. Xu, Q. Zhang, X. Gu, G. Zheng, H. Ma, X. Jia. *High Pressure Res.*, **36** (4), 575 (2016). DOI: 10.1080/08957959.1238915
- [12] Y. Li, Y. Li, L. Chen, L. Guo, Z. Hea, L. Xia, G. Wang, P. Zhang. *Y. No. J. Cryst. Growth*, **515**, 66 (2019). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2019.03.016
- [13] G. Song, D. Ma, X. Zhou, L. Wang, Z. Wei, C. Xu, S. Wang. *High Pressure Res.*, **41**, 132 (2021).

- [14] S. Eaton-Magaña, J.E. Shigley, C.M. Breeding. *Gems & Gemology*, **53** (3), 262 (2017). DOI: 10.5741/GEMS.53.3.262
- [15] J.E. Shigley, S.F. McClure, C.M. Breeding, A. Hsi-tien Shen, S.M. Muhlmeister. *G&G*, **40** (2), 128 (2004). DOI: dx.doi.org/10.5741/GEMS.40.2.128
- [16] Е.Ю. Тонков. *Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении* (Наука, М., 1979)
- [17] В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Е.Е. Томашевский. *УФН*, **106** (2), 193 (1972). DOI: 10.3367/UFNr.0106.197202a.0193
- [18] А.И. Слуцкер. *ФТТ*, **46** (9), 1606 (2004).
- [19] Л.Б. Потапова. *Механика материалов при сложном напряженном состоянии. Как прогнозируют предельные напряжения?* (Машиностроение-1, М., 2005)
- [20] В.В. Прут. *ЖТФ*, **78** (5), 138 (2008).
- [21] X. Хан. *Теория упругости: Основы линейной теории и ее применения*, пер. с нем. (Мир, М., 1988)