## ІНСТИТУТ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ ІМ. В. М. БАКУЛЯ НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

### Коваленко Тетяна Вікторівна

УДК 539.89:549.211

### **ДИСЕРТАЦІЯ**

# Закономірності кристалізації напівпровідникових монокристалів алмазу в ростових системах з магнієм

05.02.01 - матеріалознавство

13 – механічна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело. \_\_\_\_\_\_\_\_\_Т. В. Коваленко

Науковий керівник

Івахненко Сергій Олексійович, чл.-кор. НАН України, доктор технічних наук, професор

#### АНОТАЦІЯ

Коваленко Т.В. Закономірності кристалізації напівпровідникових монокристалів алмазу в ростових системах з магнієм. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – «Матеріалознавство» (132 – «Матеріалознавство»). – Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Накуля НАН України, Київ, 2017.

Роботу присвячено встановленню закономірностей кристалізації та формування дефектно-домішкового складу алмазу в ростових системах з магнієм, встановлення впливу складу сплавів-розчинників та температури вирощування на напівпровідникові властивості та електричний опір легованих бором монокристалів алмазу.

Розглянуто науково-технічні передумови, що стали основою для розробки різних методів отримання кристалів алмазу шляхом розчин-розплавної кристалізації при високих тисках та температурах; розглянуто основні принципи фізичної класифікації алмазів на типи, наведено опис найбільш поширених дефектно-домішкових центрів. Проаналізовано рівноважні діаграми стану вуглецю та магнію. Розглянуто сучасний стан фазової діаграми магній– вуглець при атмосферному та високому тисках та вплив утворення проміжних сполук, що існують в цій системі.

Методичне і апаратне забезпечення вирощування монокристалів алмазу виконано стосовно пресового обладнання типу ДО-043 зусиллям 20 МН. Для створення високого тиску 7,7–8,2 ГПа було використано апарат високого тиску (ABT) типу «тороїд» ТС-20. Для забезпечення лінійності навантажувальної характеристики до тисків 9 ГПа було використано схему навантаження контейнеру з твердосплавними вставками. З метою досягнення максимальної стабільності тиску і температури в конструкції контейнеру ABT було розроблено систему елементів нагріву, які в у всьому *р*, *T*–діапазоні вирощування не взаємодіють з матеріалом ростової комірки протягом часу циклу вирощування монокристалів алмазу. Було розроблено матеріал, який являє собою дисперсійно-композиційну суміш кристалічного графіту та аморфного вуглецю (сажі) і запобігає спонтанному зародкоутворенню в графітових нагрівачах.

Дефектно-домішковий склад монокристалів алмазу визначали спектроскопічними методами, на спектрофотометричній установці фірми «Bruker Optics», що включає ІЧ-Фур'є-спектрометр VERTEX 70v та ІЧ-Фурьемікроскоп HYPERION, а також за допомоги комплексу ІЧ-Фур'є-спектроскопії Nicolet Instrument Corporation – Nexus 3 IU-Φyp'ε-спектрометром Nicolet 6700 та IЧ-мікроскоп Nicolet Continuum. Спектри комбінаційного розсіяння було отримано на двоканальному КР-Фур'є модулі RAM II. Для реєстрації домішкових центрів в кристалах алмазу, пов'язаних з Si, використовували метод фотолюмінесцентної спектроскопії, який є більш чутливим у порівнянні з методом ІЧ-спектроскопії. ФЛ-спектри було отримано на двоканальному OceanOpticsSD2000 з роздільною 1.5 спектрометрі здатністю нм 3 напівпровідниковим лазером та частотою збудження 532,5 нм. Вимірювання проводились при кімнатній температурі та температурі рідкого азоту (77 К).

В системі Mg–C при температурі T=1534-2100 °C та тиску P=7,7-8,5 ГПа методом спонтанної кристалізації було отримано монокристали розміром 50 мкм–1 мм, які відрізнялись формою та кольором від безбарвних до темно-синіх та чорних. Це свідчить про те, що умови кристалізації в ростовому об'ємі значно відрізнялись за температурою. Основні габітусні типи кристалів, отриманих в системі Mg–C методом спонтанної кристалізації – кубічний та кубооктаедричний, серед кристалів кубічного габітусу зустрічаються кристали, сплощені уздовж вісі симетрії четвертого порядку, в рідкісних випадках формувались сплощені кубооктаедричні кристали, що утворюють правильні пластинчасті форми. У кристалів кубічного габітусу чітко виражено мікро- та макроступені росту на поверхні граней висотою 1-3 мкм та шириною до 60 мкм. Високі температурні параметри вирощування обумовили значні лінійні швидкості росту кристалів ~ 5 мм/год.

В системі Mg–C встановлено існування карбіду MgC(II) типу ZnSсфалерит з періодом решітки a=0,5120(2) нм, що утворюється в умовах високих тисків та температур (P=7,7 ГПа, T>1587 °C) та який є стабільним, на відміну від відомих в цій системі карбідів. Показано, що з підвищенням тиску область стабілізації карбіду MgC(II) зміщується в область більш низьких температур. Імовірно, нова фаза високого тиску є високотемпературною поліморфною модифікацією відомого в системі Mg–C карбіду MgC.

За даними рентгеноспектрального та рентгеноструктурного аналізів було уточнено діаграму фазових рівноваг системи Mg–C. За участі фази MgC(II) реалізуються дві нонваріантні рівноваги: перитектична P+A $\rightarrow$ MgC(II) при температурі 1850 °C та перитектоідна MgC(II)+A $\rightarrow$ MgC<sub>2</sub> при 1827 °C. Область стабільної рівноваги алмазу з розплавом з'являється при температурі, що перевищує 1850 °C. Експериментально встановлено, що з підвищенням тиску область стабілізації MgC(II) зміщується в область низьких температур і при тиску 7,9 ГПа становить 1450–1500 °C. Ймовірно, з підвищенням тиску карбід MgC<sub>2</sub> стає більш стабільним та виклинює фазові рівноваги не лише з участю MgC, але й MgC(II), що призводить до розширення області стабільності алмазу.

Експерименти по вирощуванню монокристалів алмазу в системі магнійвуглець методом спонтанної кристалізації дозволили визначити умови кристалізації алмазу в системі та визначити нижню *P*, *T*–границю спонтанного зародкоутворення в цій системі – T=1534 °C та *P*=7,7 ГПа. В результаті аналізу даних ростових експериментів було визначено три основні області, в яких спостерігаються значні відмінності в умовах кристалізації монокристалів.

Висока температура вирощування алмазів в системі Mg–C приводить до високої швидкості росту монокристалічних шарів та всього монокристалу. В ростовій системі Mg–C отримано середню лінійну швидкість росту 0,6–0,8 мм/год, масову – 24–38 мг/год, що в 8–10 разів перевищує швидкості росту монокристалів алмазу в системах з використанням перехідних металів.

Розглянуто закономірності вирощування монокристалів алмазу в розчинрозплавних системах Fe–Mg–C та Fe–Mg–Al–C методами спонтанної кристалізації та температурного градієнта.

Дослідження спонтанної кристалізації монокристалів алмазу в системі Fe–Mg–C при T=1700–2000 °C та P=7,7 ГПа з використанням сплавурозчиннику Fe–Mg з вмістом магнію 30, 50, 70 ат. % показало, що початок алмазоутворення в цій системі спостерігається при T=1700 °C. Максимальна температура для кристалоутворення, що було визначено для сплаву-розчиннику Fe–30 ат. % Mg – 1900 °C при вмісті магнію в сплаві-розчиннику 50 и 70 ат. % – 2000 °C. Встановлено, що область стабільності алмазу має достатньо широкий інтервал по температурі та концентрації. При тиску 7,7 ГПа для сплавіврозчинників Fe–50 ат. % Mg, Fe–70 ат. % Mg область стабільності алмазу має інтервал 250–300 °C.

В процесі спонтанної кристалізації в системі Fe–Mg–C було отримано кристали розміром від 100 мкм до 1,3 мм; габітус кристалів кубічний (переважно) та кубооктаедричний, спостерігається утворення подовжених форм росту. В системі Fe–Mg–C при вмісті магнію в сплаві-розчиннику 30, 50, 70 ат. % при самих низьких температурах кристалізації фіксується присутність алмазів типа *Ib*, *IIb*, а при збільшенні температури кількість кристалів типу *Ib* зменшується, а типу *IIb* збільшується.

Лінійна швидкість росту спонтанних монокристалів алмазу в системі Fe– Mg–C становить 1–1,2 мм/год та 1,5–2 мм/год для кристалів типу *Ib* и II*b*, відповідно.

В системі Fe–Mg–C вперше отримано сполуку (Fe,Mg)<sub>4</sub>C, що має кубічну сингонію з періодом кристалічної решітки  $a\approx0,38$  нм, який істотно зменшується при збільшенні кількості магнію в ростовій системі; в результаті збільшення розчинності магнію в карбіді Fe<sub>4</sub>C з часом, спостерігається зменшення параметру решітки від часу витримки при постійній температурі.

В розчин-розплавній системі Fe–Mg–C було проведено експерименти по вирощуванню монокристалів алмазу методом температурного градієнта, однак

ріст затравочних кристалів не було отримано внаслідок утворення значної кількості спонтанних кристалів, що пригнічували рост затравки в діапазоні температур 1700–2000 °C та тиску 7,7 ГПа.

Враховуючи встановлений вплив магнію на швидкості росту кристалів, було проведено експерименти по вирощуванню монокристалів алмазу на затравці методом температурного градієнта в системі Fe–Mg–Al–C з різним вмістом магнію.

Методом температурного градієнта було вирощено монокристали алмазу в багатокомпонентній системі Fe–Mg–Al–C при T=1700–1900 °C та P=7,2– 8,2 ГПа; отримано структурно досконалі монокристали алмазу масою 2,5–11 мг. Для кристалів, що було вирощено в цій системі спостерігалось два основних габітусних типи – кубооктаедричний та октаедричній, в деяких випадках спостерігалось формування граней тетрагонтриоктаедру {113} у вигляді притуплюючих смуг на ребрах між гранями кубу та октаедру.

Встановлено, що швидкості росту монокристалів алмазу методом температурного градієнта при градієнті 10 °С/мм складають від 3 до 10 мг/год. Визначені швидкості росту дещо менші порівняно зі швидкостями росту в системі Mg–C, однак вони перевищують швидкості росту в системі Fe–Al–C в 5-8 разів. Лінійні швидкості росту при цьому перевищують швидкості росту в системі Fe–Mg–C (до 9,2 ат. % магнію) в 3,5-5 разів. Зменшення вмісту магнію до 10 ат. % та нижче призводить до зниження швидкостей росту, однак при цьому швидкість росту кристалів в системі Fe–Mg–Al–C перевищує швидкості росту в системі Fe–Al–C в 2,5 рази.

Істотне збільшення швидкостей росту в розчинниках, що містять магній, пояснюється тим, що температури кристалізації, що відповідають області стабільності алмазу на *P*, *T*–діаграмі вуглецю, значно вищі, на 300–600 °C, ніж температури кристалізації алмазу в сплавах-розчинниках на основі перехідних металів; з цієї причини значно підвищується швидкість дифузії вуглецю в розчин-розплаві та швидкість переміщення ступеней росту на гранях кристалу.

Вивчено дефектно-домішковий склад та деякі електрофізичні властивості монокристалів алмазу, що було вирощено в системах з магнієм.

Напівпровідникові кристали алмазу традиційно отримують при додаванні в ростові системи бору або борвмісних сполук. В системах з магнієм напівпровідникові кристали алмазу типу ІІb кристалізуються без додаткового легування ростової системи бором за рахунок використанні вихідного графіту з мінімальною кількістю бору (~(1–4)·10<sup>-5</sup> мас. %).

Встановлено, що при спонтанній кристалізації алмазу в системі Mg–C підвищення температури вирощування призводить до збільшення швидкості дифузії атомів бору на фронті кристалізації та, як наслідок, збільшення кількості домішки нескомпенсованого бору в кристалах, що були вирощені.

При підвищенні температури вирощування на ~200 °С кількість бору в кристалах збільшується в 3 рази: концентрація нескомпенсованого бору  $(N_A - N_D)$ в безбарвних кристалах, що були вирощені при *T*=1770–1829 °С становить (3,4– 6,2)·10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>, скомпенсованого бору ( $N_B$ ) – (2,8–5,4)·10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup> (такі кристали можна віднести до типу IIb); при T=1900–2000 °C кількість бору  $N_A$ - $N_D$ =(6,4– 7,3)·10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>,  $N_B = (5,2-9,6) \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> та  $N_A - N_D = 8,8 \cdot 10^{17} - 1,1 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>,  $N_B = (1,7-1,1) \cdot 10^{18}$ 2,8)·10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>, відповідно (тип кристалів ІІ*b*). Слід відмітити, що збільшення кількості скомпенсованого бору в кристалі призводить до деформації кристалічної гратки, в результаті чого на картинах ІЧ-спектрів власні коливання гратки не спостерігаються або виражено слабо. В кристалах, що були вирощені на затравці з графіту, бор знаходиться лише у вигляді нескомпенсованої домішки в кількості (3-3,5)·10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup>, яка рівномірно розподілена по обсягу шару, що було нарощено. Використання при вирощуванні монокристалів алмазу на затравці з графіту синтетичних графітів призводить до того, що шар, що було нарощено, містить азот у вигляді парамагнітних дефектів, кристал відноситься до типу Іb.

Дефектно-домішковий склад кристалів алмазу, що було вирощено в розчин-розплавній системі Fe–Mg–C при *P*=7,7 ГПа суттєво змінюється в залежності від вмісту магнію в сплаві-розчиннику: концентрація

нескомпенсованого бору підвищується в 1,5–2,6 рази від 0,68 $\cdot$ 10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup> до 2,86 $\cdot$ 10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup> при 30–70 ат. % Мд. Підвищення вмісту магнію до 100 % (розчинник – чистий магній) збільшує концентрацію нескомпенсованого бору в 1,5–4 рази для температур 1700–2000 °C, відповідно, від 3,4 $\cdot$ 10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup> до 1,1 $\cdot$ 10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>.

Ключові слова: монокристали алмазу, спонтанна кристалізація, метод температурного градієнта, дефектно-домішковий склад, напівпровідниковий алмаз, магній, Fe–Mg–C, Fe–Mg–Al–C, бор, кремній.

#### ABSTRACT

Kovalenko T. V. Regularities of semiconductor diamond single crystals crystallization in growth systems with magnesium. – Thesis for a candidate degree in specialty 05.02.01 – «Material science» (123 – «Material science»). – V. M. Bakul Institute of Superhard Materials. – National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, 2017.

The work is devoted to solution of important scientific and technical problem, which consists in developing a method of obtaining diamond single crystals in magnesium-based systems and establishing the regularities of the type II*b* single crystals crystallization and defect-impurity composition formation in Mg–C, Fe–Mg–C, Fe–Mg–Al–C systems depending on magnesium content and growth temperature.

Scientific and technological conditions that were the basis for the development of various methods for diamond crystals obtaining by solution-melt crystallization at high pressures and temperatures were considered; the basic principles of natural diamond classification into types, the most common defect-impurity centers were described. The equilibrium phase diagrams of carbon and magnesium were analyzed. The advanced state of the phase diagram of magnesium–carbon system at atmospheric and high pressure and influence intermediate compounds formation were considered.

Diamond single crystals were grown at high pressure apparatus (HPA) type "toroid" TS-20 at 7,7-8,2 GPa. To ensure linear load characteristic to 9 GPa pressure used container with hard-alloy inserts. a system of heating elements which not interact with the growth cell material during diamond single crystals growing cycle in order to achieve maximum stability temperature and pressure in the HPA container was developed. Developed material represent a composite mixture of crystalline graphite and amorphous carbon (soot) and prevents spontaneous nucleation in graphite heaters.

Diamond single crystals defect-impurity content were determined by spectroscopic methods for spectrophotometric installation company «Bruker Optics», including FT-IR spectrometer VERTEX 70v and infrared Fourier-HYPERION microscope, and through a set of FT-IR spectroscopy Nicolet Instrument Corporation - Nexus of FT-IR spectrometer Nicolet 6700 and IR microscope Nicolet Continuµm. Raman spectra were obtained on CD-Fourier dual channel module RAM II. To register impurity centers in diamond crystals associated with Si, photoluminescence spectroscopy method was used. PL spectra were obtained on a dual-channel spectrometer OceanOpticsSD2000 with a resolution of 1.5 nm semiconductor laser and a frequency of 532.5 nm excitation. Measurements were carried out at room temperature and liquid nitrogen temperature (77 K).

In Mg–C system at T=1534-2100 °C and P=7,7-8,5 GPa by spontaneous crystallization crystals of 50 mkm–1 mm, which differ in form and color from colorless to dark blue and black were obtained. This shows that the crystallization conditions in growth volume significantly differ by temperature. The main types of habit of crystal obtained in the Mg–C system by spontaneous crystallization are cubic and cuboctahedron. Among cubic crystals occurs crystals, flattened along the fourth order symmetry axis, rarely flattened cuboctahedron crystals that form are correct plate shape. In a cubic crystals micro- and macrolayers 1-3  $\mu$ m height and 60  $\mu$ m wide clearly expressed on the surface growth faces. High temperature parameters resulted in high linear growth rate of crystal ~ 5 mm/h.

In Mg–C system the MgC(II) carbide ZnS-sphalerite type with the lattice a=0.5120 (2) nm under high pressure and temperature (P=7.7 GPa, T>1587 °C) is formed. This carbide is stable, in contrast to the known carbides in Mg–C system. It

is shown that with increasing pressure region of MgC(II) carbide stabilizing is shifted to lower temperatures. Possibly a new phase is high pressure high temperature polymorphic modifications of known carbide MgC.

Equilibrium diagram of the Mg–C system was updated according to X-ray investigation. With the participation MgC(II) realized two nonvariant equilibrium: peritectic P+A $\rightarrow$ MgC(II) at T=1850 °C and peritectoid MgC(II)+A $\rightarrow$  MgC<sub>2</sub> at T=1827 °C. Field of stable equilibrium diamond with melt appears at temperatures exceeding 1850 °C. Experimentally was established that with increasing pressure MgC(II) stabilize region is shifted to the low temperatures and at a pressure of 7.9 GPa is 1450–1500 °C. Possibly with increasing pressure MgC<sub>2</sub> carbide is more stable and decline phase equilibria involving not only MgC, but MgC(II), which leads diamond stability region increasing.

Experiments of diamond single crystals spontaneous crystallization in magnesium-carbon system allow to determine the conditions of crystallization of diamond in the system and determine the lower *P*, *T*-boundary of spontaneous nucleation in this system (T=1534 °C and P=7.7 GPa). The analysis of data growth experiments were identified three main areas with significant differences in terms of crystallization. High temperature of diamonds growth in the Mg–C system leads to a high growth rate of single-crystal layers. In Mg–C system were received linear growth rate of 0.6-0.8 mm/h, mass growth rate – 24-38 mg/h, which is 8–10 times greater than the growth rate in systems using transition metals.

The regularities of diamond crystal growth by spontaneous crystallization and temperature gradient methods in Fe–Mg–C and Fe–Mg–Al–C solution-melt systems were established.

Diamond spontaneous crystallization in Fe–Mg–C system at T=1700-2000 °C and P=7.7 GPa using solvent-alloy Fe-Mg containing magnesium 30, 50, 70 at. % was investigated. It was found that diamond formation in this system occurs at T = 1700 ° C. The maximum temperature for crystal formation that was defined for solvent-alloy Fe–30 at. % Mg is 1900 °C and for Fe–50 at. % Mg 50 and Fe–70 at. % Mg– 2000 °C. It was established that the diamond stability region has a

broad range of temperature and concentration. At a pressure of 7.7 GPa for solventalloys Fe–50 at. % Mg, Fe–70 at. % Mg diamond stability region should range 250- $300 \,^{\circ}$ C. During spontaneous crystallization in Fe–Mg–C system was obtained crystals 100 µm–1.3 mm in size; crystal habit are cubic (mainly) and cuboctahedron, elongated growth forms were also observed. In Fe–Mg–C system with at the lowest crystallization temperature presence diamond type I*b*, II*b* were observed, then temperature increases the amount of type Ib crystals decreases and type II*b* increases. The linear growth rate is 1-1.2 mm/h and 1.5-2 mm/h for the type I*b* and II*b* crystals, respectively.

In the Fe–Mg–C system first obtained compound (Fe, Mg)<sub>4</sub>C with cubic lattice with period a $\approx$ 0,38 nm, which decreases with increasing amounts of magnesium in growth system; by increasing the solubility of magnesium carbide Fe<sub>4</sub>C over time, decrease the lattice parameters of exposure time at a constant temperature.

In the Fe–Mg–C system experiments for diamond single crystals growth by the temperature gradient method were conducted, but the growth of seed crystal was not obtained by the formation of a significant number of spontaneous crystals that suppressed seed growth at T=1700-2000 °C and P=7.7 GPa.

Established effect of magnesium for increasing of crystal growth rate was used for experiments in diamond single crystals growth by the temperature gradient method in Fe-Mg-Al-C system with different magnesium content. By the temperature gradient method diamond single crystals in a multicomponent system Fe-Mg-Al-C at T=1700-1900 °C and P=7,2-8,2 GPa have been grown; structurally perfect diamond single crystals with weight 2,5-11 mg have been obtained. The main habit types for crystals grown in Fe-Mg-Al-C system are cuboctahedron and octahedron, in some cases the formation {113} faces on the edges between the faces of the cube and octahedron is observed. The growth rate is 3-10 mg/h.

A significant increase of growth rate in magnesium-based systems can be explained by the higher crystallization temperature (at 300–600 °C) corresponding diamond stability region on *P*, *T*-diagram of carbon than the crystallization

temperature in growth systems with transition metals; for this reason increases the rate of diffusion of carbon in solution and moving rate of growth steps on the faces.

Impurity-defect content and some electrical properties of diamond single crystals grown in magnesium-based systems were studied. Semiconductor diamond crystals traditionally obtained by adding to the growth system boron or boron-containing compounds. In magnesium-based systems with semiconductor type II*b* diamonds crystallize without boron doping by using the graphite source with a trace amount of boron (~  $10^{-5}$  wt. %).

It was found that at diamond spontaneous crystallization in the Mg–C system increasing of growing temperature leads to increase growth rate of diffusion of boron atoms on the front of crystallization and, consequently, increase the number of uncompensated boron impurities in the grown crystals.

When the growth temperature increase at ~ 200 °C, the amount of boron in crystals increased in 3 times: the concentration of uncompensated boron  $(N_A-N_D)$  of colorless crystals grown at T=1770–1829 °C is  $(3,4-6,2)\cdot10^{17}$  cm<sup>-3</sup>, compensated boron  $(N_B) - (2,8-5,4)\cdot10^{17}$  cm<sup>-3</sup>; at T=1900–2000 °C amount of uncompensated boron  $N_A-N_D = (6,4-7,3)\cdot10^{17}$  cm<sup>-3</sup>,  $N_B = (5,2-9,6)\cdot10^{17}$  cm<sup>-3</sup> and  $N_A-N_D=8,8\cdot10^{17}$  cm<sup>-3</sup> –1,1·10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>,  $N_B=(1,7-2,8)\cdot10^{18}$  cm<sup>-3</sup>, respectively (II*b* type crystals). It should be noted that the increase in the number compensated boron leads to deformation of the crystal lattice, resulting in pictures IR spectra lattice eigenmodes does not occur or is weak. In the crystals grown on seed, boron is only in the uncompensated form in quantity  $(3-3,5)\cdot10^{16}$  cm<sup>-3</sup>.

Defect-impurity content of diamond crystals that have been grown in a Fe– Mg–C system at P=7.7 GPa varies depending on the content of magnesium alloysolvent, uncompensated boron concentration increases in 1.5–2,6 times from  $0,68 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> to 2,86  $\cdot 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> at 30–70 at. % Mg. Increasing magnesium content up to 100% (pure magnesium) increases the concentration of uncompensated boron in 1,5–4 times for temperature 1700–2000 °C, respectively, from 3,4  $\cdot 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> to 1,1  $\cdot 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>. Keywords: diamond crystals, spontaneous crystallization temperature gradient method, system growth, defect-impurity composition semiconducting diamond, magnesium, Fe-Mg-C, Fe-Mg-Al-C, boron, silicon.

**Keywords:** diamond single crystals, spontaneous crystallization, temperature gradient method, defect-impurity content, semiconductor diamond, magnesium, Fe–Mg–C, Fe–Mg–Al–C, boron, silicon.

### СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ Основні наукові результати

1. Demina S. E. Computer modeling of diamond single crystal growth by the temperature gradient method in carbon-solvent system / S. E. Demina, V. V. Kalaev, V. V. Lysakovskyi, M. A. Serga, T. V. Kovalenko, S. A. Ivahnenko // Journal of Crystal Growth. -2009. - V. 311, No 3. - P. 680-683.

T. V. Kovalenko. Defect-and-impurity state of diamond single crystals grown in the Fe–Mg–Al–C system / T. V. Kovalenko, S. A. Ivakhnenko, V. V. Lysakovsky, S. A. Gordeev, A. V. Burchenya // Journal of superhard materials. – 2017. – № 2. – P. 83–87.

3. Коваленко Т. В. Дослідження спонтанної кристалізації алмаза в системах на основі магнію / Т. В. Коваленко, С. О. Івахненко, Н. М. Білявина, О. О. Шульженко // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент-техника и технология изготовления и применения: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2007. – Вып. 10. – С. 280–284.

4. Коваленко Т. В. Особенности синтеза алмаза в системах на основе магния / Т. В. Коваленко, С. А. Ивахненко, М. А. Серга, В. В. Лысаковский // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент-техника и технология изготовления и применения: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – Вып. 11. – С. 171–174.

5. Коваленко Т. В. Особенности выращивания монокристаллов алмаза в системах на основе магния при температуре до 2000 °C / Т. В. Коваленко, С. А. Ивахненко, Н. Н. Белявина, О. А. Заневский, В. В. Лысаковский, М. А. Серга // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент-

техника и технология изготовления и применения: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2010. – Вып. 13. – С. 255–259.

6. Коваленко Т. В. Расчет температурных полей в ячейке аппарата высокого давления для выращивания монокристаллов алмаза при температурах до 2000 °C / Т. В. Коваленко, А. Н. Катруша, С. А. Ивахненко, Т. А. Цысарь // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент-техника и технология изготовления и применения: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – Вып. 14. – С. 218–221.

7. Коваленко Т. В. Si–V центр в монокристаллах алмаза, выращенных в системах на основе магния / Т. В. Коваленко, С. А. Ивахненко, А. Н. Катруша, В. В. Лысаковский // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент–техника и технология изготовления и применения: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2012. – Вып. 15. – С. 268–171.

 Коваленко Т. В. Свойства алмазов, выращенных на затравке в системе магний–углерод / Т. В. Коваленко, С. А. Ивахненко // Сверхтвердые материалы.
 – 2013. – № 3. – С. 3–10.

9. Коваленко Т. В. Борсодержащие примесные центры в алмазах, выращенных в системе магний—углерод / Т. В. Коваленко, С. А. Ивахненко, А. М. Куцай // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструменттехника и технология изготовления и применения: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2015. – Вып. 18. – С. 220–224.

 Новіков М. В. Патент України на корисну модель № 81410. Пристрій для створення високого тиску / М. В. Новіков, П. А. Балабанов, О. С. Осіпов, І. А. Петруша, Т. В. Коваленко // Бюл. 12 від 25.06.2013.

#### Апробація матеріалів дисертації

11. Коваленко Т. В. Дослідження спонтанної кристалізації алмаза в системах на основі магнію / Т. В. Коваленко, М. А. Серга, В. В. Лисаковський // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та

експериментальної фізики ЕВРИКА–2007: Збірник тез, 22–24 травня 2007 р, м. Львів. – С. D 6.

12. Kovalenko T. V. Carbide formation in Mg–C system under high pressure /
T. V. Kovalenko, M. A. Serga, V. V. Lysakovskyi // International Conference
"Crystal Materials'2007" (ICCM'2007). – 2007. – Kharkov, Ukraine. – P. 101.

13. Kovalenko T. V. High-pressure cell for diamond single crystals growth at the temperatures up to 2000 °C / T. V. Kovalenko, S. A. Ivakhnenko, V. V. Lysakovskyi, A. N. Katrusha, M. A. Serga, O. A. Zanevsky, A. P. Chepugov // International Conference "Crystal Materials'2010" (ICCM'2010). – 2010. –Kharkov, Ukraine. – P. 163.

14. Т.В. Рентгеноструктурные исследования Коваленко сплавоврастворителей углерода на основе магния, полученных при высоких давлениях температурах / Т. В. Коваленко, С. А. Ивахненко, В. В. Лысаковский, И М. А. Серга, А. П. Чепугов // Фазовые превращения и прочность кристаллов: Международной VI (16 - 19)ноября сб. тезисов конференции 2010, Черноголовка), РФ, Черноголовка, 2010, – С. 218.

15. Kovalenko T. Diamond crystallization in Mg-based systems in the thermodynamic stability region / T. Kovalenko, S. Ivakhnenko // EMRS 2013 Fall Meeting, Poland, Warsaw, 16–20 September 2013. – P. 121.

16. Коваленко Т. В. Кристаллизация алмаза типа IIa+IIb с высокими скоростями роста в системах на основе магния / Т. В. Коваленко, С. А. Ивахненко, О. А. Заневский // Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докладов Международной научной конференции (15–18 октября 2013 года, Минск). В 3 т. Т. 3 / ГНПО «ГНПЦ НАН Беларуси по материаловедению». Минск: Ковчег, 2013. – С. 207–209.

17. Kovalenko T. V. Phase transformations in magnesium–carbon system at pressure up to 8,5 GPa / T. V. Kovalenko, S. O. Ivakhnenko // The XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Lviv, Ukraine, 12–15 September 2015. – P. 76.

18. Коваленко Т. В. Фазовые превращения в системе Fe–Mg–C при высоких давлениях / Т. В. Коваленко, С. А. Ивахненко, Н. Н. Белявина, А. М. Куцай, А. Г. Гонтарь // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент–техника и технология изготовления и применения: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2016. – Вып. 19. – С. 327–334.

19. Коваленко Т. В. Электрофизические свойства полупроводниковых алмазов, выращенных в системе магний-углерод / Т. В. Коваленко, Л. А. Романко, С. А. Ивахненко // Материалы и покрытия в экстремальных условиях (МЕЕ-2016) : Сб. науч. трудов – К., 2016. – С. 58.

20. Бурченя А. В. Избирательное вхождение бора в алмаз при НРНТ кристаллизации / А. В. Бурченя, Т. В. Коваленко // Надтверді, композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування: тези доповідей дев'ятої конференції молодих вчених та спеціалістів, 25–27 жовтня 2016 р., м. Київ. – С. 92.

21. Kovalenko T. Diamond single crystals with semiconducting properties grown in Mg–C system / T. Kovalenko, S. Ivakhnenko, O. Gontar, O. Kutsay, L. Romanko // EMRS 2016 Fall Meeting, Poland, Warsaw, 19–22 September 2016. – P. 121.

ВСТУП	19
РОЗДІЛ 1. МАГНІЙ ЯК КОМПОНЕНТ РОСТОВИХ СИСТЕМ ПРИ	
РОЗЧИН-РОЗПЛАВНІЙ КРИСТАЛІЗАЦІЇ АЛМАЗУ	25
1. 1. Лінія рівноваги графіт–алмаз і фізична класифікація алмазу	25
1. 2. Фазова діаграма системи магній-вуглець	32
1. 3. Вплив високих тисків і температур на кристалічну структуру	
сполук у системі Mg–С	39
1. 4. Умови кристалізації алмазу в сплавах-розчинниках в області	
термодинамічної стабільності	43
1. 5. Особливості росту кристалів алмазу на затравці	47
1. 6. Висновки і постановка задач дослідження	50
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПРОВЕДЕННЯ	
ДОСЛІДЖЕНЬ	53
2. 1. Апаратура високого тиску для експериментів по вирощуванню	
алмазів	53
2. 2. Вимірювання тисків і температур	54
2. 3. Ростові комірки для вирощування монокристалів алмазу в системах	
на основі магнію	56
2. 4. Матеріали ізоляції реакційного об'єму комірок і нагрівальні	
елементи ростових комірок	58
2. 5. Розрахунки температурних полів у комірці для вирощування	
монокристалів алмазу	65
2. 6. Вилучення алмазів із продукту розчин-розплавної	
кристалізації	71
2. 7. Рентгеноспектральний і рентгенофазовий аналіз	72
2. 8. Спектроскопічні дослідження	74
2. 9. Висновки по розділу	76
РОЗДІЛ З. ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ АЛМАЗУ В	
СИСТЕМІ Мg–С В ОБЛАСТІ ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ	77
3. 1. Спонтанна кристалізація амазу	77
3. 1. 1. Умови спонтанної кристалізації	77

3. 1. 2. Фазовий аналіз продуктів кристалізації	85
3. 2. Нова фаза високого тиску MgC(II) у системі Mg-С	92
3. 3. Стабільність фази MgC(II) у системі Mg–C при 7,7 ГПа	96
3. 4 Вирощування монокристалів алмазу із графіту на затравці	99
3. 5. Швидкості росту кристалів алмазу	107
3. 6. Висновки по розділу	108
РОЗДІЛ 4. ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ АЛМАЗУ В	110
СИСТЕМАХ Fe-Mg-C i Fe-Mg-Al-C	110
4. 1. Спонтанна кристалізація алмазу в системі Fe-Mg-C	110
4. 2. Нова фаза високого тиску (Fe,Mg) <sub>4</sub> C в системі Fe-Mg-C	115
4. 3. Можливість вирощування монокристалів алмазу методом	
температурного градієнта	118
4. 4. Особливості росту, габітус кристалів алмазу, що були вирощені у	
системі Fe-Mg-Al-C	122
4. 5. Закономірності зміни швидкостей росту монокристалів алмазу в	
ростових системах з магнієм	123
4. 6. Висновки по розділу	125
РОЗДІЛ 5. ДЕФЕКТНО-ДОМІШКОВИЙ СКЛАД МОНОКРИСТАЛІВ	107
АЛМАЗУ, ЩО БУЛИ ВИРОЩЕНІ У СИСТЕМАХ З МАГНІЄМ	127
5. 1. Входження домішки бору в монокристали, що були вирощені в	
системі Mg-С	127
5. 2. Вплив вмісту магнію в системі Fe-Mg-C на кількість бору в	
кристалах	138
5. 3. Дефектно-домішковий склад монокристалів алмазу, що були	
отримані у системі Fe–Mg–Al–C	142
5. 4. Вплив кількості бору в кристалах на напівпровідникові властивості	145
5. 5. Входження кремнію в монокристали алмазу	151
5. 6. Можливість одержання монокристалів алмазу типу ІІ <i>b</i>	154
5. 7. Висновки по розділу	156
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	158
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	160
ДОДАТОК	180

#### ВСТУП

Актуальність роботи. Перші роботи з дослідження кристалізації алмазу в розчин-розплавних системах на основі магнію виконані О. О. Шульженком із співробітниками в 70-х роках минулого сторіччя. Ці дослідження мають незаперечний пріоритет і дотепер вражають продемонстрованими високим рівнем ідейного підходу й експериментальної майстерності, які протягом близько 20 років були неперевершеними. За останні роки кількість робіт, присвячених вивчению закономірностей кристалізації алмазу в області термодинамічної стабільності в ростових системах з магнієм (Mg-Ni, Mg-Cu, Mg-Si, Mg-Ge, Mg-Zn, Fe-Mg-Zn, Mg-Cu-Ni, Mg-Ag-Ni), значно зросла. Такі дослідження виконані в Японії, Росії, Китаї, Бразилії, однак відсутність системного підходу до вивчення процесів формування домішкового складу, а також обмежені можливості по створенню необхідних значень тиску (7,7-8,5 ГПа) і температур (2000-2200 °С) не дозволили підійти до вивчення дуже важливого аспекту входження бору в кристалічну ґратку алмазу й одержання напівпровідників. Інтерес до напівпровідникових алмазів обумовлений, насамперед, тим, що вони повинні зберігати свої властивості до температури ~300 °С і можуть бути дуже перспективні для створення активних елементів електронної техніки.

Розроблені в ІНМ НАН України в останні роки методичні підходи по вирощуванню алмазу при екстремальних значеннях *P*, *T*–умов, а також створена база для проведення досліджень по формуванню дефектнодомішкового складу монокристалів дозволили провести науково-дослідну роботу із цілеспрямованого вивчення закономірностей кристалізації алмазу та входження домішок азоту й бору в алмаз при його вирощуванні в системах, що містять магній як компонент розчинника – Mg–C, Fe–Mg–C, Fe–Mg–Al–C при тисках до 8,5 ГПа і температурах до 2200 °C.

Постановка даної дослідницької роботи обумовлена також тим, що в результаті її виконання передбачається одержати вихідну інформацію для

розробки нових технологій з метою застосування їх у промисловому виробництві.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами й темами. Робота виконана в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України в рамках науково-дослідних робіт 1.6.7.1342 (тема 1342) «Дослідження складу розчинників та програмування Р,Т–умов спрямованої кристалізації алмазу типів ІІа-ІІb для застосування в електроніці та лазерній техніці» (№ державної реєстрації 0106U004174), ІІІ–101–10 (тема 1348) «Дослідження особливостей кристалічної решітки, домішок та включень в природних та синтетичних алмазах на основі сучасних методів нанотестування» (№ державної реєстрації 0110U003329).

**Мета роботи.** Встановити закономірності кристалізації напівпровідникових монокристалів алмазу при спонтанній кристалізації та вирощуванні на затравці в ростових системах Mg–C, Fe–Mg–C, Fe–Mg–Al–C.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні основні задачі.

1. Розробити методичні основи та створити експериментальну ростову комірку для дослідження кристалізації алмазу в ростових системах з магнієм при тисках до 8,5 ГПа та температурах до 2200 °C.

2. Вибрати методи дослідження компонентів ростових систем та алмазів після проведення циклів вирощування при високих тисках та температурах.

3. Експериментальними методами дослідити особливості фазової *p*, *T*, *c* – діаграми Mg–C в діапазоні концентрацій, обмежених значеннями існування карбідів магнію при тисках 7,0–8,5 ГПа та температурах 1350–2200 °C.

4. Дослідити умови кристалізації монокристалів алмазу:

в системі Mg–С при вмісті магнію від 34 до 50 ат. % при тиску
 7,7 ГПа та температурі 1700–2000 °С;

в системі Fe–Mg–C з вмістом магнію в сплаві-розчиннику Fe–Mg
 30, 50, 70 ат. % при тиску 7,7 ГПа та температурі 1700–2000 °C;

– в системі Fe–Mg–Al–C з вмістом магнію та алюмінію в сплавірозчиннику 10–60 ат. % та 7–8 ат. %, відповідно. 5. Вивчити закономірності формування дефектно-домішкового складу та входження бору в напівпровідникові алмази типу ІІ*b*, а також габітус та електрофізичні властивості таких монокристалів.

6. Розробити дослідно-промисловий спосіб вирощування структурно досконалих монокристалів алмазу типу ІІ*а* та ІІ*b* масою до 0,06 карат.

**Об'єкт дослідження** – процес вирощування монокристалів алмазу типу ІІ*b* в розчин-розплавних системах з магнієм, а також залізом та алюмінієм.

**Предмет** дослідження – закономірності кристалізації напівпровідникових монокристалів алмазу типу ІІ*b* в системах Mg–C, Fe–Mg–C, Fe–Mg–Al–C в залежності від тиску, температури та складу сплавіврозчинників без додаткового легування ростової системи бором.

Методи досліджень. Для створення високого тиску до 8,5 ГПа та температури до 2250 °C при вирощування монокристалів алмазу використовували АВД типу «тороїд». Дефектно-домішковий склад кристалів визначали методами ІЧ-, раманівської- та фотолюмінесцентної спектроскопії. Дослідження морфології вирощених кристалів було виконано методами оптичної та електроної мікроскопії; фазовій та елементний склад сплавіврозчинників контролювали методами рентгенофазового та рентгеноспектрального аналізів.

#### Наукова новизна.

1. Вперше встановлено утворення в системі Mg–C нової фази високого тиску MgC(II) при p = 7,5-7,9 ГПа і T=1550-1850 °C з кристалічною граткою типу ZnS-сфалерит, a = 0,5120(2) нм, яка є поліморфною модифікацією стабільної при високих тисках та температурах сполуки MgC та показано, що за її участі реалізуються дві нонваріантні рівноваги: перитектична P + A  $\rightarrow$  MgC(II) при T=1850 °C та перитектоїдна MgC(II) + A  $\rightarrow$  MgC<sub>2</sub> при T = 1827 °C.

 Вперше в сплавах Fe–Mg в діапазоні концентрацій 30–70 ат. % Mg з вуглецем при *p*=7,7 ГПа та *T*=1700–2000 °C встановлено утворення сполуки (Fe,Mg)<sub>4</sub>C кубічної сингонії з періодом ґратки *a* ≈ 0,38 нм. 3. Вперше встановлено, що легування магнієм ростових систем Fe–C та Fe–Al–C при тиску 7,7 ГПа та температурі вирощування 1700–2000 °C приводить до зростання швидкості росту кристалів в 3,5–5 та 2,5–8 рази, відповідно, в залежності від вмісту магнію в сплаві-розчиннику.

4. Вперше встановлено, що в ростових системах Mg–C та Fe–Mg–C при вирощуванні монокристалів алмазу в області термодинамічної стабільності і використанні джерела вуглецю з мінімальним вмістом неконтрольованої домішки бору ( $\leq 10^{-5}$  мас. %) можливо отримувати напівпровідникові алмази без додаткового легування ростової системи бором, що відбувається завдяки зростанню кількості нескомпенсованого бору в кристалах за рахунок підвищення температури від 1770 до 2000 °C (система Mg–C) або збільшенню кількості магнію від 30 до 70 ат. % (система Fe–Mg–C).

 Вперше встановлено, що при легуванні ростової системи Fe–Al–C магнієм ≥30 ат. % спостерігається кристалізація напівпровідникових монокристалів алмазу типу IIb.

#### Практична цінність одержаних результатів.

1. Розроблено методи одержання монокристалів алмазу шляхом спонтанної кристалізації та вирощування на затравці в розчин-розплавних системах Mg–C, Fe–Mg–C, Fe–Mg–Al–C при тиску до 8,5 ГПа та температурах до 2200 °C; вивчено особливості отримання монокристалів в цих системах.

2. Вивчення особливостей росту кристалів алмазу в ростовій системі Fe– 8 ат. % Al з магнієм при p=7,5 ГПа та T=1700-1800 °C методом температурного градієнта дозволяє значно підвищити швидкості росту структурно досконалих монокристалів типу П*a* та П*b*, що відкриває перспективу для розробки нових високопродуктивних технологій виробництва таких алмазів.

3. Конструкції ростових комірок та дослідно-промисловий спосіб вирощування структурно досконалих монокристалів алмазу типу ІІ*а* та ІІ*b* масою до 0,06 карат пройшли дослідно-виробничі випробування на ТОВ «Алькор-Д» (м. Київ) та отримали позитивну оцінку для наступного впровадження.

Особистий внесок здобувача полягає в виконанні експериментальних робіт по вирощуванню монокристалів алмазу в системах Mg–C, Fe–Mg–C, Fe– Mg–Al–C, аналізі отриманих експериментальних даних; розробці комірки високого тиску для вирощування алмазів, автором було проведено підготовку зразків металів-розчинників для досліджень методами рентгенофазового та рентгеноспектрального аналізів та зразків алмазу для визначення дефектнодомішкового складу методом раманівської-, фотолюмінісцентної та IЧспектроскопії. Автором розраховано якісний та кількісний склад домішок в кристалах алмазу, що було вирощено, та зроблено висновки щодо встановлення залежностей дефектно-домішкового складу кристалів від складу сплавіврозчиників та умов вирощування.

дисертаційної роботи, Постановку задач аналіз отриманих закономірностей та формулювання основних висновків було проведено разом з науковим керівником д. т. н., чл.-кор. НАНУ С. О. Івахненком. Дослідження методами електронної мікроскопії та ІЧ-спектроскопії було виконано в Центрі колективного користування науковими приладами ІНМ НАНУ. Фазовий аналіз зразків сплавів-розчинників та компонентів ростового середовища проведено спільно з к. ф.-м. н. Н. М. Білявіною в науково-дослідній лабораторії «Фізика металів і кераміки» Київського національного університету ім. Т. Шевченка. дефектно-домішкового складу кристалів алмазу методами Дослідження раманівської-, фотолюмінісцентної спектроскопії було виконано спільно з професором О. Солдатовим (Lulea University of Technology, Швеція). Електрофізичні характеристики монокристалів алмазу було визначено спільно з к. т. н. Л. О. Романко.

Автор дисертації вдячна співробітникам ІНМ НАНУ к. ф.-м. н. О. Г. Гонтарю, д. ф.-м. н. В. М. Ткачу, проф., чл.-кор. НАНУ О. О. Шульженку, д. т. н. О. М. Куцаю за плідне обговорення одержаних результатів.

Апробація результатів роботи. Основні результати роботи було представлено на наукових вітчизняних та міжнародних конференціях: Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика», м. Львів (2007 р.), міжнародна конференція «Crystal materials» (м. Харків, 2007, 2010 рр.), Шоста міжнародна конференція «Фазовые превращения прочность И кристаллов» (м. Черноголовка, РФ, 2010 р.), міжнародна конференція «Актуальные проблемы физики твердого тела» (м. Мінськ, Білорусь, 2013 р.), XX міжнародний семінар фізики та хімії твердого тіла (м. Львів, 2015 р.), міжнародна конференція «Е-MRS Fall Meeting» (м. Варшава, Польща, 2013, 2016 рр.), конференція «Надтверді, композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування» (с. Морське, АР Крим, 2008, 2012 рр., м. Київ, 2016 р), «Породоруйнівний та металообробний інструмент – техніка та технологія його виготовлення та застосування» (с. Морське, АР Крим, 2007–2010, 2012 рр., м. Трускавець, 2015–2016 рр.).

Дисертаційна робота в повному обсязі доповідалась та схвалена на розширеному засіданні наукового семінару відділу «Інструментального матеріалознавства» Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, 2017 р., та на науковому семінарі відділу «Іонно-плазмової обробки матеріалів» ІВТТМТ ННЦ «Харківського фізико-технічного інституту», 2017 р.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 21 друковану працю, серед яких 2 статті у виданнях, що належать до наукометричних баз, 7 статей у фахових виданнях, 1 патент на корисну модель, 11 публікацій за матеріалами міжнародних конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з анотації, вступу, 5 розділів, висновків, списку літератури із 171 найменувань, 1 додатка, загальний обсяг 181 сторінка з 83 рисунками, 26 таблицями.

# МАГНІЙ ЯК КОМПОНЕНТ РОСТОВИХ СИСТЕМ ПРИ РОЗЧИН-РОЗПЛАВНІЙ КРИСТАЛІЗАЦІЇ АЛМАЗУ

#### 1. 1. Лінія рівноваги графіт-алмаз і фізична класифікація алмазу

Лінію рівноваги графіт-алмаз уперше було розраховано О. І. Лейпунським [1]. У цій роботі вперше було показано, що перетворення графіт–алмаз можливо за рахунок застосування металів-розчинників при високих тисках і температурах; також вперше було розраховано енергію такого перетворення. Виходячи з того, що при атмосферному тиску алмаз є термодинамічно нестійкою модифікацією вуглецю по відношенню до графіту [2], на підставі даних по різниці термодинамічних потенціалів графіту й алмазу при температурах до 1400 К, які були отримані експериментально [1], було отримано вираз, що описує лінію рівноваги у вигляді

$$P = 0.55 + 2.64 \cdot 10^{-3} T (\text{K}), (\Gamma \Pi a)$$
(1.1)

Більш точно лінію рівноваги графіт–алмаз було розраховано Р. Берманом і Ф. Сімоном [3] та було представлено у вигляді

$$P = 1,44 + T(^{\circ}C)/371, (\Gamma\Pi a)$$
(1.2)

Вираз (1. 2) вперше одержав експериментальне підтвердження в роботах Банді та Бовенкерка [4, 5], а також у роботі [6].

При підвищенні тиску до значень, що відповідають області термодинамічної стабільності, алмаз утворюється із графіту тільки при перевищенні тиску  $\Delta P$  щодо рівноважного значення, що відповідає лінії рівноваги графіт–алмаз на *P*, *T*–діаграмі [7]; величина  $\Delta P$  забезпечує пересичення, необхідне для кристалізації алмазу, у ростовій системі метал-вуглець.

Уточнення лінії рівноваги було виконано С. Кеннеді й Дж. Кеннеді [6], які представили її у вигляді:

$$P = 1.94 + T (^{\circ}C)/400, (\Gamma\Pi a)$$
(1.3)

Лінії рівноваги, розраховані в роботах [1, 3, 6] представлені на рис. 1. 1.



Рис. 1. 1. Лінії рівноваги графіт–алмаз, відповідно до досліджень О. І. Лейпунського [1], Р. Бермана і Ф. Сімона [3], С. і Дж. Кеннеді [6].

О. І. Лейпунский уперше припустив [1], що в присутності розплавів металів, зокрема VIII групи Періодичної системи, мінімальний тиск утворення алмазу повинен суттєво знижуватися в порівнянні з тиском, необхідним для прямого перетворення графітової структури в алмазну. Це припущення згодом було використано для розробки промислових технологій отримання алмазів [8, 9]. Мінімальний тиск розчин-розплавної перекристалізації графіту в алмаз, визначений експериментально, складає 5–5,5 ГПа, що більш ніж у два рази менше, чим необхідно для твердофазного переходу графіту в алмаз [4, 10].

На рис. 1. 2 наведено фазову діаграму вуглецю, яка була представлена Банді, виходячи з аналізу розвитку сучасних експериментальних і теоретичних методів [11].



Рис. 1. 2. Фазова *P*, *T*-діаграма вуглецю [11]: суцільні лінії показують границі рівноваги фаз; А – область комерційного виробництва алмазу; В – граничні *P*, *T*-значення миттєвого (менш 1 мс) твердофазного переходу графіталмаз; С – граничні *P*, *T*-значення миттєвого переходу графіталмаз; D – зворотній перехід гексагональний графіт-гексагональний алмаз при ударному навантаженні; Е – верхня границя переходу гексагональний графіт-гексагональний алмаз; пунктирна лінія BFG – лінія переходу графіт/гексагональний алмаз – кубічний алмаз; пунктирна лінія HIJ вказує на область тисків при кімнатній температурі, при якій графіт змінює свої фізичні властивості.

З позиції фізики твердого тіла властивості алмазу визначаються не лише його структурою, а і його дефектно-домішковим складом [12, 13]; відмінності в

кількості й типі домішок і структурі алмазів визначаються спектроскопічними методами [14]. В алмазах було виявлено близько 300 оптично активних центрів [15], яким відповідають більше 2000 смуг у спектрах поглинання, спектрах люмінесценції й катодолюмінесценції [16]. Домішки та дефекти в алмазі належать до глибоких центрів і їх оптична активність обумовлена, як правило, переходами між дефектно-домішковими центрами [17]; внаслідок високої симетрії Fd3m в алмазі відсутнє власне однофононне поглинання, однак власні або домішкові дефекти приводять до локального зниження симетрії й появі однофононного поглинання.

Фізична класифікація алмазів заснована на відмінностях у структурі й дефектно-домішковому складі алмазів; виділяють наступні типи алмазів.

*Тип Ia.* До алмазів цього типу відносять природні алмази з вмістом азоту до 0,5 ат. %. Вони становлять більшість (до 98 %) алмазів, що видобуваються [18]. Алмази цієї підгрупи містять азот у вигляді непарамагнітних агрегатних дефектів A, B1, B2, які проявляються в спектрах однофононного ІЧ-поглинання незалежними системами смуг [19].

Загальноприйняту модель **А-дефекту** було запропоновано Є. В. Соболєвим в 1967 році [20]. Модель дефекту представляє собою два атоми азоту, що заміщають сусідні атоми вуглецю в кристалічній ґратці алмазу (рис. 1. 3, а).

На спектрах IЧ-поглинання цей дефект характеризується системою смуг при 1282, 1215, 1100 та 484 см<sup>-1</sup> з головним піком 1282 см<sup>-1</sup> (рис. 1. 3, б).

Модель **В1-дефекту** представляє чотири атоми азоту й вакансію [21]. В ІЧ-спектрі В1-дефект проявляється у вигляді системи смуг поглинання 1132, 1175, 1100, 1010 та 780 см<sup>-1</sup> з головним піком 1175 см<sup>-1</sup> (рис. 1. 4).

**В2-дефект** являє собою двовимірний комплекс міжвузлових атомів вуглецю (рис. 1. 5) поблизу агрегацій домішкових атомів азоту. Цей дефект лежить у площині куба (100) й належить до дефектів, що легко виявляються, та може безпосередньо спостерігатися в просвічуючому електронному мікроскопі [17], або в катодолюмінесценції.



Рис. 1. 3. Модель А-дефекту:

а – модель А-дефекту; сірі кружки – атоми вуглецю, чорні – азоту; б – спектр ІЧ-поглинання кристала алмазу з А-дефектом, що проявляється системою смуг при 1282, 1215, 1100 та 484 см<sup>-1</sup> [17].



Рис. 1. 4. Модель В1-дефекту:

а – модель В1-дефекту; сірі кружки – атоми вуглецю, чорні – атоми азоту, білий – вакансія; б – спектр ІЧ-поглинання кристала алмазу з В1-дефектом, що проявляється системою смуг при 1132, 1175, 1100, 1010 та 780 см<sup>-1</sup> [17].

Спочатку ці центри розглядалися як азотні утворення, однак пізніше було запропоновано розглядати ці дефекти у вигляді двовимірних кластерів міжвузлових атомів вуглецю [22, 23]; міжвузлові вуглецеві атоми з'являються при формуванні дефектів В1, утворюючи згодом центри В2. В2-центри є власними дефектами. Атоми азоту можуть входити, однак не є обов'язковим структурним елементом. Розмір дефекту змінюється в межах від 5 нм до 10 мкм. В ІЧ-області дефект В2 проявляється смугами поглинання з максимумами 1370 та 1430 см<sup>-1</sup>. Головна смуга 1370 см<sup>-1</sup> (рис. 1. 6).



Рис. 1. 5. Модель дефекту В2, відповідно до моделі Хамбла [23].



Рис. 1. 6. Спектр IЧ-поглинання кристала алмазу з В2-дефектом, що проявляється смугами поглинання з максимумами 1370 і 1430 см<sup>-1</sup> [17].

*Тип Ib.* Кристали цього типу містять одиночні парамагнітні атоми азоту в положенні заміщення (донори) у кількості 0,05 ат. % (С-дефект) [24, 25]. В ІЧспектрі С-дефект проявляється у вигляді системи смуг: 1345, 1135 і 1100 см<sup>-1</sup> (рис. 1. 7). Алмази типу *Ib* серед природних алмазів зустрічаються вкрай рідко (менш 1 % у родовищах), до цього типу відноситься більшість кристалів алмазу, вирощених при високих тисках і температурах у металевих розчинрозплавах [26].



Рис. 1. 7. Модель С-дефекту: а – модель С-дефекту [27];

б – ІЧ-спектр кристала алмазу з С-дефектом, що проявляється смугами поглинання з максимумами 1345, 1135 і 1100 см<sup>-1</sup> [17].

*Тип IIа.* До цього типу відносяться кристали алмазу з концентрацією домішки азоту менш 10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>. Головною особливістю кристалів типу IIa є відсутність ІЧ-поглинання в однофононній області, їм притаманно тільки поглинання, що відповідає алмазній ґратці (рис. 1. 8). Такі кристали зазвичай безбарвні, однак досить рідкі в природі й становлять не більш ніж 1-2 % від загальної кількості кристалів у родовищі [28].

*Тип IIb.* До цього типу відносяться алмази з домішкою бору, вони рідко зустрічаються в природі. Бор може знаходитись як в одиночному, так і скомпенсованому стані [29]. Одиночний дефект, пов'язаний з атомом бору проявляється в IЧ-спектрах системою смуг 2460, 2810, 2936 см<sup>-1</sup>. Лінія 2810 см<sup>-1</sup> найбільш сильна. Дефект BN (D) представляє собою два атоми B і N, що знаходяться в сусідніх вузлах гратки, виявляється в IЧ-спектрах появою смуг 1332, 1290, 1250 см<sup>-1</sup> (рис. 1. 8).



Рис. 1. 8. ІЧ-спектри кристалів алмазу типу ІІ [30]:

IIa – «безазотні» кристали, у спектрі проявляється тільки власне поглинання алмазної ґратки;

IIb – кристали алмазу з домішкою бору, з характерною системою смуг при 2460, 2810, 2936 см<sup>-1</sup>.

#### 1. 2. Фазова діаграма системи магній-вуглець

Магній є активним металом, він легко окислюється на повітрі, при нагріванні він енергійно взаємодіє з галогенами, сіркою, азотом, фосфором, вуглецем, кремнієм при руйнуванні оксидної плівки на його поверхні; густина 1,744 г/см<sup>3</sup>, плавиться при 651 °C, кипить при 1110 °C [31]; при 0,1 МПа магній кристалізується в ГЩУ гратку з параметрами a = 0,32094 нм, c = 0,52103 при кімнатній температурі [32].

Висока хімічна активність магнію використовується для відновлення тугоплавких металів [31]:

 $3Mg + MoO_3 \rightarrow 3MgO + Mo$  $2Mg + ZrCl_4 \rightarrow 2MgCl_2 + Zr.$  Крива плавлення магнію була вивчена при тиску до 4,5 ГПа методом диференційно-термічного аналізу [33] і при ударному навантаженні [34]. В умовах 1238 К и 4,5 ГПа крива плавлення магнію має постійний нахил 70 К/ГПа. У роботі [35] було вивчено криву плавлення до 50 ГПа і 3100 К (встановлено ймовірність фазового переходу зі зміною кристалічної гратки від ГЩУ до ГЦК) і до 85 ГПа й 3500  $\pm$  100 К. Фазову діаграму магнію докладно досліджено розрахунковими методами в роботах [36 - 42], на основі яких було побудовано гіпотетичну фазову діаграму стану Мg, на якій потрійна точка рівноваги між рідкою фазою, ГЩУ й ОЦК структурами визначена при 4 ГПа і ~1200 К (рис. 1. 9).



Рис. 1. 9. Фазова діаграма магнію [32]: суцільна лінія – лінія плавлення Мд, пунктирні лінії – лінії фазових переходів II роду зі зміною кристалічної гратки ГЩУ—ОЦК і ОЦК—ГЦК.

Діаграму стану системи магній–вуглець вперше було побудовано в роботі [43] з використанням методів металографічного, рентгеноструктурного і диференціального термічного аналізів в інтервалі тисків до 7,7 ГПа; встановлено існування в ній двох карбідів MgC (структурний тип NaCl, *a* =

0,5635 нм) і MgC<sub>2</sub>; переріз об'ємної *Р*, *Т*, *с*-діаграми при 7,7 ГПа представлено на рис. 1. 10.

Сполуки Mg–C було отримано при високому тиску шляхом нагрівання компактних зразків із суміші порошків магнію і графіту [44], які для сплавлення нагрівали протягом 5–10 хв в інтервалі температур 1000–1800 °C при високих тисках.

Діаграма стану системи Mg–C при 7,7 ГПа (рис. 1. 10) характеризується наявністю евтектичної рівноваги P  $\leftrightarrow$  Mg + MgC при 980 °C, двома перитектичними рівновагами P+MgC<sub>2</sub>  $\leftrightarrow$  MgC та P + A  $\leftrightarrow$  MgC<sub>2</sub> при 1570 і 1720 °C, відповідно, та нонваріантною рівновагою P +  $\Gamma \leftrightarrow$  A при 1910 °C.



Рис. 1.10. Діаграма стану системи Мд-С при 7,7 ГПа [44].

Високий тиск призводить до ромбічного спотворення структури вихідного карбіду стехіометричного складу MgC<sub>2</sub>; зафіксовано зміну

тетрагональної кристалічної ґратки  $MgC_2$  на ромбічну ґратку з параметрами a = 0,5550 нм, e = 0,5265 нм, c = 0,5040 нм.

Крім того, MgC<sub>2</sub> зазнає поліморфне перетворення при температурі 1650 °C: MgC<sub>2</sub>(I) (ромбічна сингонія) $\leftrightarrow$ MgC<sub>2</sub>(II) (кубічна сингонія). Дані рентгенофазового аналізу і дифракційний спектр високотемпературної модифікації карбіду MgC<sub>2</sub> індиціюється в об'ємоцентрованій кубічній ґратці з a = 0,4644 нм [44].

Результати подальших термодинамічних розрахунків ліній фазових рівноваг *P*, *T*, *c*-діаграми стану системи Mg-C наведено в роботі [45]. При атмосферному тиску діаграма стану системи характеризується виродженою евтектикою P  $\leftrightarrow$  Mg + MgC. Координати евтектичної точки становлять 5·10<sup>-5</sup> ат. д. C та 772 °C (рис. 1. 11, а). Карбід MgC утворюється по перитектичній реакції P +  $\Gamma \leftrightarrow$  MgC при 1627 °C.

З підвищенням тиску евтектична точка рівноваги  $P \leftrightarrow Mg + MgC$  на діаграмі стану зміщується в бік вуглецю, вміст якого в евтектиці при тиску 7,7 ГПа та температурі 877 °C становить 0,1 ат. д. При цьому ж тиску на діаграмі з'являються області двофазних рівноваг розплаву з карбідом MgC<sub>2</sub> і алмазом – відповідно в діапазоні від 1587 до 1827 та від 1827 до 1900 °C. Слід зазначити різницю температури плавлення карбіду MgC<sub>2</sub> у роботах O. O. Шульженка [44] та І. Ю. Ігнатьєвої [45]: 1720 °C и 1827 °C, відповідно. При подальшому зростанні тиску відносна стабільність карбідів MgC і MgC<sub>2</sub> змінюється. Більш стабільним стає карбід MgC<sub>2</sub>, який «виклинює» фазові рівноваги за участю карбіду MgC. Внаслідок цього діаграма системи Mg–C при тиску 10 ГПа (рис. 1. 11, б) характеризується евтектичною рівновагою  $P \leftrightarrow Mg$ + MgC<sub>2</sub>, що протікають при температурі 650 °C з вмістом вуглецю в евтектичній точці 0,15 ат. д. Рівновага розплав – карбід – алмаз у даних умовах має перитектичний характер.

Уточнення діаграми стану системи Mg–C при атмосферному тиску [46], виконане на розрахункових і експериментальних даних, дозволили побудувати діаграму стану системи, у якій існують три нонваріантних перетворення:



Рис. 1.11. Діаграма стану системи Mg-С при 0,1 (а) та 10 ГПа (б) [45]

$$P + C \leftrightarrow Mg_2C_3,$$
  

$$Mg_2C_3 + C \leftrightarrow MgC_2$$
  

$$\mathcal{K} \leftrightarrow Mg + Mg_2C_3,$$

при 657, 597 і 415,7 °C, відповідно (рис. 1. 12); розраховані авторами термодинамічні параметри добре описують експериментальні дані [47, 48]. Фаза  $MgC_2$  стабільна при температурах нижче 600 °C і розкладається по реакції  $2MgC_2 \rightarrow Mg_2C_3+C$ . При температурі вище 657 °C у системі не існує сполук магнію з вуглецем.

У літературі немає даних по розчинності С в Мд при атмосферному тиску; передбачається, що вона незначна навіть поблизу температури плавлення [49]. Автори [50] визначили розчинність вуглецю в магнії при 800 і 900 °C, яка склала 20 і 64,8 ppm, відповідно.


Рис. 1. 12. Діаграма стану системи Mg–C при атмосферному тиску [46]; □, Δ - експериментальні дані, згідно [47] і [48], відповідно.

Показано, що при моделюванні діаграми стану подвійної системи магній– вуглець важливо включати в розрахунки дані по газоподібній фазі, оскільки не тільки магній досить леткий, але й система перебуває в метастабільній рівновазі з вуглеводнями (ацетилен, пентан, алліл) у системі Mg–C–H [50]. Припускаючи, що газова фаза може бути представлена як ідеальна газова суміш, авторами [51] було розраховано діаграму стану системи Mg–C при атмосферному тиску (рис. 1. 13). Розрахована точка кипіння узгоджується з відомим значенням 1093 °C [52]. Точка сублімації графіту 3793 °C незначно відрізняється від значення 3782 °C [52]; рідка фаза моделювалася як розчин заміщення.

Діаграма стану характеризується наступними рівновагами і вмістом графіту в рідкій фазі:

Графіт + газ ↔ Р, при 1093,62 °С, 633 ppm; Р ↔ графіт + Мg, при 649,85 °С, 4 ppm.



Рис. 1. 13. Діаграма стану системи Mg–С при атмосферному тиску [51], що побудована на термодинамічних розрахунках:

а – діаграма стану у всій області концентрацій, метастабільні карбіди Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub> і MgC<sub>2</sub> включено в розрахунки, однак не присутні на діаграмі стану;

б – діаграма в області з значним вмістом Mg; ○ – експериментальні дані, отримані в роботі [51].

Автори [51] вказують на істотну відмінність діаграми стану (рис. 1. 13), від діаграми, представленої в роботі [46], (рис. 1.12). Згідно з роботою [46] розчинність вуглецю в магнії складає 16,5 ат. % при 660 °C і 21,6 ат. % при 1000 °C, на відміну від 0,0005 ат. % C і 0,03 ат. %, відповідно, розрахованої авторами [51].

Авторами [53] на підставі експериментальних даних і розрахунків побудовано діаграму стану системи Mg–C при 15 ГПа (рис. 1. 14); вона містить карбід Mg<sub>2</sub>C, який конгруентно плавиться й перебуває в евтектичній рівновазі з Mg і алмазом. Було також показано, що при тисках вище 15 ГПа утворюється лише сполука Mg<sub>2</sub>C (навіть при співвідношенні вуглецю до магнію як 2:1), фаза Mg<sub>2</sub>C плавиться конгруентно при 15 ГПа та 2500 К. Встановлено, що при тиску нижче 9 ГПа у всій області концентрацій утворення фази Mg<sub>2</sub>C не відбувається.



Рис. 1.14. Фазова діаграма системи Mg–C при 15 ГПа [53], що містить сполуку Mg<sub>2</sub>C, що конгруентно плавиться, та утворює евтектичну рівновагу з Mg (точка e<sub>2</sub>) і алмазом – точка e<sub>3</sub>; пунктирні лінії – метастабільні лінії ліквідус і солідус.

# 1. 3. Вплив високих тисків і температур на кристалічну структуру сполук у системі Mg–C

При атмосферному тиску в системі Mg–C встановлено існування двох карбідів Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub> (42,56 %C) і MgC<sub>2</sub> (49,69 %C) [54]. Карбід Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub> має гексагональну структуру з параметрами гратки a = 0,743 нм, c = 1,059 нм (40 атомів в елементарній комірці), а карбід MgC<sub>2</sub> – тетрагональну структуру з параметрами гратки a = 0,554 нм, c = 0,502 нм (12 атомів в елементарній комірці) [55] (рис. 1. 15). У подальших дослідженнях кристалічну структуру цих карбідів було уточнено [56]. Одержати сплави магнію і вуглецю та карбіди магнію при атмосферному тиску шляхом сплавлення не вдається. Карбіди можливо одержувати при нагріванні порошку магнію і оксиду магнію в струмі вуглеводнів при температурі вище 500 °C [57, 58], обидві фази не є термодинамічно стабільними.

Ці карбіди, Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, MgC<sub>2</sub>, при атмосферному тиску взаємодіють із водою з утворенням гідроксида Mg(OH)<sub>2</sub> і вуглеводнів [56]:





б – MgC<sub>2</sub>, утворюється при нагріванні порошку магнію в струмі ацетилену або інших вуглеводнів при температурі 500 °C.

Прикладення високих тисків у системі Mg–C приводить до утворення при тиску 15–30 ГПа та температурі 1775–2275 К карбіду Mg<sub>2</sub>C [59], який зберігається в метастабільному стані при атмосферному тиску. Mg<sub>2</sub>C має кубічну структуру з параметром решітки a = 0,54480(4) нм, просторова група *Fm3m* (рис. 1. 16).



Рис. 1. 16. Кристалічна структура карбіду  $Mg_2C$ , що утворюється при тиску ~15 ГПа (кубічна гратка, a = 0,54480(4) нм) [59].

Використовуючи дані експериментів *in situ* при тисках вище 11 ГПа та температурі 1550 К авторами було побудовано *P*, *T*–діаграму системи магній– вуглець у діапазоні концентрацій 33–50 ат. %, рис. 1. 17 [53]. Нижня границя існування фази Mg<sub>2</sub>C по тиску становить ~10 ГПа; якщо декомпресію в системі Mg–C робити з області стабільності Mg<sub>2</sub>C при 300 К, то карбід може бути збережений до нормальних умов і залишатися метастабільним протягом декількох місяців в інертній атмосфері аргону. Сполука Mg<sub>2</sub>C плавиться конгруентно у всьому діапазоні температур (рис. 1. 17).



Рис. 1. 17. *Р*, *Т*-діаграма Mg<sub>2</sub>C [53]:

температура плавлення карбідів Mg<sub>2</sub>C і Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, яку визначено розрахунковими методами;

• – область стабільності карбіду Mg<sub>2</sub>C і ▲ – область його розкладу на Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, згідно з даними, отриманими в експериментах.

Авторами [60] в експериментах при впливі високих тисків і температур (18 ГПа, 1750±250 К) на суміш магнію із графітом (скловуглецем) спостерігалось утворення карбіду  $Mg_2C$  разом зі сполукою  $\beta$ - $Mg_2C_3$ , яка раніше не була відома в цій системі (рис. 1. 18); ця сполука є поліморфною

модифікацією відомого карбіду  $Mg_2C_3$ , який має просторову групу *Pnnm* з a = 0,37283 нм, b = 0,52786 нм, c = 0,64108 нм [61]. Карбід β- $Mg_2C_3$  є метастабільним по відношенню до суміші Mg і графіту та відноситься до моноклінної системи, просторова група *C2/m*, a = 0,4831 нм, b = 0,4700 нм, c = 0,6029 нм. Шляхом розрахунків показано [60], що поліморфний перехід α- $Mg_2C_3 \rightarrow \beta$ - $Mg_2C_3$  повинен відбуватися при тиску понад 5 ГПа.



Рис. 1. 18. Моноклінна поліморфна модифікація карбіду Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub> – β-Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub> [60]:

а – дифракційна картина, яку отримано при 18 ГПа та 1750±250 К з піками, що відповідають карбідам Mg<sub>2</sub>C і β-Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub> (\*);

6 – кристалічна структура карбіду  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub> (просторова група *C2/m*).

Успішний синтез карбідів Mg<sub>2</sub>C і Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub> при високих тисках та температурах дав передумови для подальших досліджень структури і хімічних зв'язків карбідів Mg<sub>2</sub>C, Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, MgC<sub>2</sub> при високих тисках [62, 63]. Встановлено [64] зміну кристалічної структури карбіду MgC<sub>2</sub> у широкому інтервалі тисків за наступною схемою *P42/mnm* ( $\alpha$ - $\phi$ aзa) $\rightarrow$ *Cmcm* ( $\beta$ - $\phi$ aзa) $\rightarrow$ *C2m* ( $\gamma$ - $\phi$ aзa)  $\rightarrow$ *EuGe2-type P3m1* ( $\delta$ - $\phi$ aзa) при тиску 0–3,4 ГПа, 3,4–9,4 ГПа, 9,4–66,2 ГПа та 66,2–200 ГПа, відповідно.

## 1. 4. Умови кристалізації алмазу в сплавах-розчинниках в області термодинамічної стабільності

Відомі два основні методи одержання алмазів в області термодинамічної розчин-розплавною кристалізацією стабільності \_ шляхом спонтанної кристалізації та методом вирощування на затравці. Спонтанна кристалізація передбачає створення пересичення ростових систем вуглецем за рахунок підвищення температури, коли в області термодинамічної стабільності алмазу метастабільний графіт має більшу розчинність, ніж стабільний алмаз, у результаті чого відбувається нуклеація та ріст кристалів. Вирощування на затравці можливо проводити двома шляхами. Перший з них (спосіб 1) – це забезпечити ріст затравки або затравочної грані таким же шляхом, як і при кристалізації. Це відбувається за рахунок рушійної сили, спонтанній обумовленої різними розчинностями метастабільної й стабільної фаз; однак у цьому випадку дуже важко забезпечити точність регулювання керування тиском і температурою та уникнути при цьому утворення нових центрів росту, які не дають можливості одержати структурно досконалий монокристал. Другий шлях (спосіб 2) – це використання методу перекристалізації алмазу в температурному градієнті [65, 66], головною умовою для здійснення якого є наявність лінії ліквідусу А + Р ↔ Р на фазовій діаграмі сплаву, що використовується в якості розчинника.

Спонтанна кристалізація алмазу в області термодинамічної стабільності використовується як основний спосіб для вирощування алмазних шліф- і мікропорошків [67, 68]. Промисловий випуск шліфпорошків здійснюється при високому статичному тиску 5,0–5,4 ГПа і температурі 1300–1400 °C у ростових системах переважно з перехідними металами (Fe, Co, Ni, Rh, Pt, Ta, Mn, Cr) і сплавами на їх основі (Ni–Mn, Fe–Ni, Fe–Co), які є розчинниками вуглецю [69, 70; шліфпорошки різного ступеня досконалості частинок мають зернистість 40–630 мкм.

Дослідження різних ростових систем, які застосовуютьсях при спонтанній кристалізації алмазу в ростових системах на основі магнію, показали, що необхідні величини пересичення забезпечуються при тиску 6– 8 ГПа та температурі 1500–1800 °С [71]. Також значний вплив на ефективність процесу вирощування мають структура і фазовий склад графітів, що застосовують у якості джерела вуглецю. Використання графітів із досконалою структурою (наприклад, природного кристалічного графіту) дає дрібні монокристали або полікристалічні зростки, для вирощування більш досконалих і крупноозернистих порошків використовують графіт з менш упорядкованою структурою [72].

Зародкоутворення на межі розчинника з графітом завжди є гетерогенним процесом; його щільність, а також швидкості росту й габітус кристалів визначаються пересиченням ростової системи вуглецем, яке залежить від  $\Delta P$ ,  $\Delta T$  (перевищення рівноважних значень по тиску та температурі, відповідно) [73].

Вперше кристалізацію алмазу в ростових системах на основі магнію заявлено в патентах [74, 75, 76]. При використанні магнію і його сплавів як розчинника отримано напівпровідникові алмази при мінімальному вмісті бору в ростових системах [77]; кристали алмазу, отримані в системі Fe-Mg-Zn-C при тиску 4,5-7,5 ГПа і температурі 1100-1900 °С мали в більшості випадків кубічний габітус і були «...прозорі, напівпрозорі, безбарвні, або блакитного й кольору». Дослідження ІЧтемно-синього цих кристалів методами спектроскопії показало, що концентрація азоту в алмазах, які було вирощено в цій системі, не перевищує 10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup> [77]. Характерною рисою спектрів кристалів, які було вирощено в системі Fe-Mg-Zn-C є наявність смуг поглинання 1290, 2460, 2800 см<sup>-1</sup> (рис. 1. 19), інтенсивність цих смуг зростає зі збільшенням «глибини забарвлення». Енергія активації акцепторних рівнів у досліджених кристалах визначено в межах 0,24-0,34 eB, залежно від «інтенсивності забарвлення», концентрація нескомпенсованих акцепторів N<sub>A</sub>- $N_D$  у досліджених кристалах змінювалася від  $1.4 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> до  $5.2 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> (табл. 1. 1)



Рис. 1. 19. Спектри IЧ-поглинання алмазів, які було вирощено у системах Fe–Mg–Zn–C (1-3) і Ni–Mn–C (4), пунктирні лінії відносяться до піків, що пов'язані з бором [77].

Таблиця 1.1

## Величини енергії активації в кристалах, які вирощено у системі Fe –Mg–Zn–C та значення концентрації нескомпенсованих акцепторів, що їм відповідають [77]

Номер кристала	$\Delta E, eB$	$N_A - N_D$ , $cM^{-3}$
1	0,330±0,036	$1,4 \cdot 10^{18}$
2	0,271±0,008	$2,7 \cdot 10^{18}$
3	0,245±0,009	$5,2 \cdot 10^{19}$

Зроблено припущення [77], що одержання напівпровідникових алмазів у системі Fe–Mg–Zn–C без спеціального легування бором можливо лише у випадку, коли хоча б один з елементів системи є «геттером» для азоту. Звертає на себе увагу той факт, що навіть дуже малий вміст бору (10<sup>-2</sup>–10<sup>-3</sup> мас. %) у джерелі вуглецю, спектрально чистому графіті C-3, приводить до захоплення досить істотної його кількості у вирощеному кристалі, яке легко фіксується за

допомогою ІЧ-спектроскопії (рис. 1. 19). Авторами роботи [77] показано, що, якщо весь бор, який присутній у джерелі вуглецю, захоплюється кристалом, то 0,007 % (мас.) бору може забезпечити концентрацію акцепторів ~10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup>.

Алмази, які було вирощено в системі Mg–Zn–C [78], мали різне забарвлення, розмір від 260 до 815 мкм і мали кубічний або кубооктаедричний габітус; електроопір кристалів становив  $2,6\cdot10^2-2\cdot10^6$  Ом; автори відзначають особливості будови вирощеного в системі Mg–Zn–C кристала у вигляді куба «...з вершинами, притупленими гранями октаедра»; виявлено, що в початковий момент росту кристала розвивались як піраміди <111>, так і <100>, а в процесі подальшого росту, імовірно, внаслідок зміни умов синтезу, утворювалася «зовнішня сильнолегована зона» і переважний розвиток граней [100]; товщина зони на різних гранях куба становила ~20–60 мкм. Було висловлене припущення про «…існування умов синтезу, що забезпечують можливість нарощування на затравках з кубооктаедричного алмазу напівпровідникового шару».

У роботі [79] досліджено процес вирощування алмазів у системі Mg–Ni– С; використовувався сплав Mg–Ni, виготовлений із суміші вихідних порошків при 4,0 ГПа і температурі 1300 °С. Процес вирощування проводився при 5,5– 7,7 ГПа та 1250–1700 °С з використанням сплавів зі співвідношенням компонентів від 15 ат. % Mg–85 ат. % Ni до 85 ат. % Mg–15 ат. % Ni; при додаванні бору було отримано напівпровідникові алмази розміром 40-250 мкм різної форми й досліджено їхні властивості.

При тиску 8 ГПа й температурі 1700–1800 °С у системах Mg–Zn–B–C і Mg–B–C отримано електропровідний алмазний порошок з частинками неправильної форми; питомий опір отриманих кристалів  $\rho = 10-10^2$  Ом·см, міцність P = 8 H [80].

Вивчено також процес кристалізації алмазу в системі Mg–Si–C при 7 ГПа і 1500–1900 °C [81]; показано, що ступінь перетворення графіт–алмаз залежить від температури; домінуючою формою росту кристалів у цій системі є октаедр із антискелетною структурою граней. Вирощені алмази містять оптичноактивні центри Si-V, що проявляються в спектрах фотолюмінесценції системою 1,68 eB [81].

### 1. 5. Особливості росту кристалів алмазу на затравці

У роботах О. О. Шульженка зі співавторами [82, 83] для вирощування алмазів у системі на основі магнію використовувались затравочні кристали природного і синтетичного алмазу різного габітусу. Було отримано кристали алмазу високої структурної досконалості. Для визначення лінійної і масової швидкостей росту авторами [82, 83] було застосовано термоциклювання (рис. 1. 20).



Рис. 1.20. Визначення швидкості росту кристала [82]: D – алмаз, що росте на затравці; С – джерело вуглецю, графіт; L – сплав-розчинник Mg+C у рідкому стані; v<sub>I(001)</sub> – швидкість росту грані (001) у зоні I.

Короткочасне зменшення температури на 20–50 °С з наступним поверненням до температури вирощування дозволило спостерігати зони І, ІІ, ІІІ кристала, що росте [82].

48

Швидкість росту кристала алмазу в системі Mg–C в різних

	Швидкість росту										
30119	лінійна (мм/хн										
Jonu	(001)–(100); (010)–(010)	(001)–(100)	масова, мг/хв								
Ι	0,14	0,09	0,05								
II	0,13	0,08	0,30								
III	0,11	0,06	0,60								

напрямках [83]

Для зниження термобаричних параметрів вирощування алмазів з використанням розчинників на основі Mg-C було запропоновано використання сплавів Mg–Cu [84]. Нарощування алмазного шару на затравку було отримано при 6 ГПа та 1550 °С. Морфологія вирощених кристалів залежала від складу сплаву-розчинника; оптимальним складом з погляду формування гладких поверхонь був розчинник, що містив 40–50 % Mg; при збільшенні концентрації міді в сплаві-розчиннику спостерігалось утворення шорсткуватої поверхні кристалів, збільшенні вмісту магнію відбувалося а при розчинення затравочного кристала.

Експерименти по вирощуванню алмазів у системах  $Mg_{45}Cu_{55}-C$ ,  $Mg_{50}Ni_{50}-C$ ,  $Mg_{50}Cu_{25}Ni_{25}-C$ ,  $Mg_{50}Ag_{25}Ni_{25}-C$  і  $Mg_{25}Cu_{25}Ni_{50}-C$  при тиску 6,3 ГПа в температурному інтервалі 1550–1650 °C [85] показали, що грані {111} і {100} є основними формами росту кристалів алмаза; а зменшення вмісту магнію системі від 50 до 25 ат. % або збільшення температури сприяє росту плоскограних кристалів; вивчено габітусні форми монокристалів залежно від умов вирощування (рис. 1. 21, 1. 22).



Рис. 1. 21. РЕМ-мікрофотографії кристалів алмазу, що вирощено у системі Mg<sub>45</sub>Cu<sub>55</sub>–С при різних температурах [85]:

а – кристал трапецоедричного габітусу, який вирощено при 1570 °С;

б – кристал трапецоедричного габітусу з незначним розвитком граней куба і октаедра, який вирощено при 1600 °С;

в – кубічний кристал з незначним розвитком граней октаедра, який вирощено при 1650 °C.



Рис. 1. 22. РЕМ-мікрофотографії кристалів алмазу кубооктаедричного габітусу, які вирощено у системі Mg<sub>50</sub>Cu<sub>25</sub>Ni<sub>25</sub>–3 на затравці при 1550 °C [85]:

а – час вирощування 3,5 год, маса кристала – 1,5 мг;

б – час вирощування 10 год, маса кристала – 3 мг.

При тиску 7 ГПа і температурі 1600–1800 °С було отримано алмази в системі Mg<sub>0,9</sub>Ge<sub>0,1</sub>–С [86]; кристали досліджувалися методами фотолюмінесцентної спектроскопії; характерною рисою ФЛ-спектрів кристалів алмазу, вирощених у цій системі, також як і в системі Mg–Si–C, є наявність центрів 1,68 eB (Si-V), і центрів 2,059 eB, пов'язаних з домішкою Ge [86].

У роботі [87] вивчено зародкоутворення і ріст кристалів алмазу в системі Мд–С при 7 ГПа та температурі 1500–1900 °С; показано, що індукційний період зародкоутворення алмазу зменшується з підвищенням температури вирощування з 17,5 год при 1500 °С до ~0 при 1900 °С; швидкість росту кристалів при цьому зростає від 10<sup>-2</sup> мм/год при 1500 °С до 8,5 мм/год при 1900 °С, тобто майже в 1000 разів. Спектроскопічними дослідженнями встановлено, що основними домішками у вирощених кристалах є бор і кремній у межах 1÷10 ррт, хоча у вихідних графіті та магнії ці елементи містяться в «…слідових кількостях» [87].

### 1. 6. Висновки і постановка задач дослідження

Розглянуті літературні дані за результатами досліджень кристалізації алмазу в ростових системах на основі магнію в області термодинамічної стабільності дозволяють зробити наступні висновки.

1. Дослідження діаграмних аспектів кристалізації алмазу в системі Mg–C в області термодинамічної стабільності показало, що сполуки MgC і MgC<sub>2</sub> є стабільними при тиску 7,7 ГПа і більше; фази Mg<sub>2</sub>C і  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub> мають області стабільності при 15–30 ГПа і 18 ГПа, відповідно.

2. Основними домішками у вирощених кристалах, отриманих у розчинниках на основі Mg, є азот і бор; зміна вмісту Mg у ростових системах дозволяє зменшити вміст домішки азоту в кристалах; збільшення вмісту бору в кристалах, яке досягається звичайно шляхом введення в середовище кристалізації борвмісних добавок, приводить до появи напівпровідникових властивостей.

3. Встановлено (О. О. Шульженко та ін.), що монокристали, вирощені при високих тисках і температурах у розчинниках, що містять магній, мають напівпровідникові властивості за умови, що хоча б один з елементів ростової системи є «геттером» азоту.

4. Характерною рисою вирощування монокристалів алмазу в ростових системах з магнієм є збільшення швидкості росту в 10–100 раз і більше при підвищенні температури від 1500 до 2000 °C – до 5–8 мм/год при збереженні високої структурної досконалості вирощених кристалів.

5. Перекристалізація графіту в алмаз у чистому магнії і при застосуванні розчинників на його основі (Mg–Ni, Mg–Cu, Mg–Si, Mg–Ge, Mg– Zn, Fe–Mg–Zn, Mg–Cu–Ni, Mg–Ag–Ni) можлива при тиску 5,5–7,7 ГПа і температурі 1500–2000 °C.

6. Габітус монокристалів алмазу, вирощених у ростових системах з магнієм, визначається температурою вирощування і є кубічним і кубооктаедричним при T=1500–1900 °C і T>1900 °C, відповідно.

7. Систематичні дослідження по впливу умов вирощування (склад ростового середовища, температура, тиск) на вміст бору в монокристалах і їх напівпровідникові властивості не проводилися.

8. Вирощування монокристалів алмазу в області термодинамічної стабільності з використанням розчинників на основі Мg відкриває перспективи одержання монокристалів високої структурної досконалості, що володіють напівпровідниковими властивостями, а також збільшення продуктивності ростових циклів при використанні таких ростових систем.

У зв'язку з вищевикладеним, було сформульовано задачі наукового дослідження.

1. Розробити методичні основи та створити експериментальну ростову комірку для дослідження кристалізації алмазу в ростових системах з магнієм при тисках до 8,5 ГПа та температурах до 2200 °C.

2. Вибрати методи дослідження компонентів ростових систем та алмазів після проведення циклів вирощування при високих тисках та температурах.

3. Експериментальними методами дослідити особливості фазової *p*, *T*, *c* – діаграми Mg–C в діапазоні концентрацій, обмежених значеннями існування карбідів магнію при тисках 7,0–8,5 ГПа та температурах 1350–2200 °C.

4. Дослідити умови кристалізації монокристалів алмазу:

в системі Mg–С при вмісті магнію від 34 до 50 ат. % при тиску
 7,7 ГПа та температурі 1700–2000 °С;

в системі Fe–Mg–C з вмістом магнію в сплаві-розчиннику Fe–Mg
 30, 50, 70 ат. % при тиску 7,7 ГПа та температурі 1700–2000 °C;

– в системі Fe–Mg–Al–C з вмістом магнію та алюмінію в сплавірозчиннику 10–60 ат. % та 7–8 ат. %, відповідно.

5. Вивчити закономірності формування дефектно-домішкового складу та входження бору в напівпровідникові алмази типу ІІ*b*, а також габітус та електрофізичні властивості таких монокристалів.

6. Розробити дослідно-промисловий спосіб вирощування структурно досконалих монокристалів алмазу типу ІІ*а* та ІІ*b* масою до 0,06 карат.

#### **РОЗДІЛ 2**

### МЕТОДИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

## 2. 1. Апаратура високого тиску для експериментів по вирощуванню алмазів

Для вирощування монокристалів алмазу використовувався апарат високого тиску (ABT) типу «тороїд» TC-13,5 і TC-20 з матрицями, що мають лунку сферичної форми діаметром 13,5 і 20 мм, відповідно [88]. Апарати цього типу дозволяють надійно створювати й утримувати тиски до 8 ГПа і більше та надійні в дослідженнях по кристалізації алмазу в області термодинамічної стабільності при екстремальних значеннях тиску й температури.

Апарат цього типу складається із двох блоків, кожний з яких представляє собою твердосплавну матрицю (ВК6), із круговою підтримкою у вигляді сталевих бандажних кілець. Робочі поверхні матриць звернені назустріч одна одній, у порожнині між ними поміщений контейнер з ростовою коміркою. При навантаженні системи опорних плит із блок-матрицями й контейнером (рис. 2. 1) відбувається деформація й пластичне витікання матеріалу контейнера до утворення прокладки, що стискається, подальше стискання якої дозволяє досягати необхідного рівня тиску в діапазоні 2÷9 ГПа.

Схема заповнення робочого простору преса (рис. 2. 1) передбачає використання підкладних плит зі сталі X12M і опорних плит із цієї ж сталі з циліндричною вставкою із твердого сплаву ВК15, що розвантажує тиск. Спеціальна конструкція опорних плит дозволяє ефективно охолоджувати їх бічну поверхню за рахунок пропущення хладогента (води) через охолоджуючі обойми. Така конструкція опорних плит забезпечує охолодження матриць і твердосплавних плит таким чином, що максимальна температура на них не перевищує 200 °C при температурі в центрі ростової комірки 2000 °C.



Рис. 2. 1. Схема заповнення робочого простору преса ДО-043 для навантаження АВТ типу тороїд ТС-20:

1 – підкладні плити; 2 – проміжні плити; 3 – опорні плити; 4 – обойми охолоджуючі; 5 – АВД тороїд ТС-20, діаметр сферичного заглиблення 20 мм; контейнер – літографський камінь; А – плити пресової установки.

#### 2. 2. Вимірювання тисків і температур

Контроль температури вирощування здійснювався за значеннями потужності та струму нагріву ростової комірки, що забезпечують необхідний рівень температури і її розподілу, які попередньо визначені шляхом побудови функціональних залежностей T = f(W, I) з використанням термопари. У якості основних робочих були використані датчики ПР 30/6 (PtRh30/PtRh6) [89, 90]; ця термопара в умовах високих тисків стійко працює при температурах до 2200 °C.

Точність визначення температури без врахування впливу тиску на термо-ЕРС термопари становить  $\pm 30 \div 50$  °C.

Калібрування АВТ по тискові. Вимірювання тиску в реакційному об'ємі АВТ при кімнатній температурі проводилось за методикою, яка заснована на поліморфних фіксуванні фазових перетворень реперних речовин, ЩО супроводжується зміною електроопору при досягненні певного тиску [91]. Калібрування апаратів високого тиску при кімнатній температурі проводили шляхом вимірювання опору реперних матеріалів; у якості реперних матеріалів було обрано вісмут, тантал, олово, телурид і селенід свинцю (табл. 2. 1). Датчики з Bi i Ta [92] виготовляли із дроту діаметром 0,3 мм. Датчики електроопору з напівпровідникових двокомпонентних сполук (PbSe и PbTe) [93, 94] виготовляли шляхом їх запресовування в отвір, попередньо вирізаний в паперовому диску; активна зона датчиків представляла собою циліндр діаметром 2-2,5 мм і висотою 1 мм [95, 96]. По отриманих співвідношеннях значень зусилля преса-тиск переходів у реперній речовині (табл. 2. 1) будувалась навантажувальна характеристика в координатах тиск у камері – зусилля преса для кожної конкретної схеми зборки ростової комірки.

Таблиця 2.1

	кімпатній температурі												
N⁰	Калібрант	Тиск переходу, ГПа											
1	Bi I – II	$2,55 \pm 0,01$											
2	Ta II – III	$3,67 \pm 0,03$											
3	PbSe	$4,3 \pm 0,1$											
4	РbТе	$5,5 \pm 0,15$											
5	Bi III – V	$7,7 \pm 0,3$											
6	Sn I – II	$9,4\pm 0,4$											

Значення тисків, по яких проводилось калібрування АВТ при кімнатній температурі

Для забезпечення лінійності навантажувальної характеристики до тисків 9 ГПа використовувалась схема навантаження контейнера із твердосплавними вставками, відповідно до [97]. Для роботи було використано автоматизовану систему для обробки даних за допомогою пакета спеціальних програм [98].

## 2. 3. Ростові комірки для вирощування монокристалів алмазу в системах на основі магнію

Для вирощування монокристалів алмазу в системах на основі Mg методом спонтанної кристалізації використовувались суміші зі співвідношенням магнію до вуглецю в межах 1/2÷1. Експерименти по вирощуванню алмазів було виконано із застосуванням магнію марки МГ–98 чистотою 99,98 % [99], армко-заліза [100] і алюмінію А999 [101], які подрібнювалися механічним способом до одержання часток зернистістю 200/50 мкм. У якості джерела вуглецю використовували порошки графіту ГСМ-1 [102] зернистістю 100/40 мкм.

Для ABT типу «тороїд» TC-20 застосовували контейнер з літографського каменю, який у процесі навантаження формував прокладку, що стискається. Оскільки застосування блочного літографського каменю у якості прокладки, що стискається, обумовлене граничним значенням температури початку фазового перетворення кальцит – арагоніт, яке зі збільшенням тиску зменшується від 900 °C (при атмосферному тиску) до 300 °C при 6,5 ГПа, розподіл температури в контейнері підбирався таким чином, щоб температура прокладки, що стискається, була в межах 200–300 °C.

Схему зборки контейнера з ростової коміркою для ABT типу «тороїд» TC-20 наведено на рис. 2. 2. Основним матеріалом для теплоізоляції ростового об'єму виступав хлористий цезій (CsCl), що має низьку теплопровідність, високу пластичність та забезпечує високий рівень гідростатичності середовища, що передає тиск. Він має високий коефіцієнт термічного розширення, завдяки чому при температурах більш 1000 °C повністю компенсує ефект досить високої стисливості CsCl [103, 104].



Рис. 2. 2. Схема контейнера з коміркою для вирощування монокристалів алмазу в суміші магнію з графітом методом спонтанної кристалізації і росту на затравку з графіту (a) і схема розміщення затравочного кристала в ростовому об'ємі:

1 – тороїдальне кільце (пресований літографський камінь), 2 – контейнер (блоковий точений літографський камінь), 3 – термоізоляційна втулка (CsCl), 4 – ізоляційний диск (CsCl), 5, 6 – графітові нагрівальні елементи, 7 – реакційна суміш, 8 – графітовий трубчастий нагрівач.

При вирощуванні монокристалів на затравці в суміші магнію з графітом затравочна система складалась звичайно з однієї або трьох затравок, розміщених у середині ростової комірки та оточених з усіх боків сумішшю Mg+C, яка після плавлення і була ростовим середовищем (рис. 2. 2, б); використовувались затравки з монокристала алмазу типу *Ib* розміром 0,5–2 мм кубооктаедричного габітусу, які було отримано спонтанною кристалізацією.

При вирощуванні монокристалів методом температурного градієнта затравочна система складалась з 1 монокристала алмазу розміром ~0,3 мм, орієнтованого до сплаву-розчинника гранню куба та відділеної від сплаву платиновою фольгою товщиною 0,1 мм (рис. 2. 3).



Рис. 2. 3. Схема комірки апарата високого тиску для вирощування монокристалів алмазу методом температурного градієнта:

1 – тороїдальне кільце, 2 – втулка, 3 – термоізоляційна втулка (CsCl), 4 – ізоляційний диск (CsCl), 5 – затравочний кристал, 6 – графітовий нагрівальний елемент, 7 – диск графітовий, 8 – затравочна система, 9 – трубчастий нагрівач (графіт) 10 – джерело вуглецю; 11 – метал-розчинник Fe–Mg–Al–C.

# 2. 4. Матеріали ізоляції реакційного об'єму комірок і нагрівальні елементи ростових комірок

Екстремальні термобаричні параметри, висока реакційна активність магнію створюють значні експериментальні труднощі при вирощуванні монокристалів алмазу в ростових системах на основі Mg+C. Гранична температура вирощування для ростової комірки, що представлено на рис. 2. 2, яку розроблено для вирощування монокристалів методами спонтанної кристалізації та росту на затравку з графіту, становила ≥2000 °C із тривалістю проведення процесу вирощування 40–60 хв; перевищення цього часу приводило до різкого зростання опору системи нагрівання та неконтрольованому підвищенню температури.

Для запобігання взаємодії сплаву-розчинника із графітовим нагрівачем ростовий об'єм додатково ізолювався від системи нагріву (втулка 8, рис. 2. 4).

При виборі матеріалів для ізоляції ростового об'єму основною вимогою було, щоб матеріали ізоляції не взаємодіяли з розчинником і не мали фазових перетворень при високому тиску і високій температурі. Наявність фазових перетворень у матеріалах комірки приводить до зниження тиску внаслідок зменшення об'єму, що може суттєво змінювати *P*, *T*–умови вирощування.

У якості матеріалів ізоляції ростового об'єму використовували хлорид цезію, оксид магнію, діоксид цирконію і їх суміші [105, 106].

Хлорид цезію виявився малопридатним, оскільки при температурі більше за 1800 °C спостерігається реакція відновлення хлориду цезію магнієм (2CsCl +  $Mg \rightarrow MgCl_2 + Cs$ ).

Оксид магнію дозволив ізолювати ростовий об'єм від системи нагріву при температурі 1800–1850 °С. При такій температурі оксид магнію не взаємодіє з реакційним об'ємом. Як показали результати фазового аналізу зразків, при підвищенні температури вище 1850 °С ізоляція на основі MgO містить продукти розкладу карбіду магнію – Mg(OH)<sub>2</sub> (табл. 2. 2), що вказує на взаємодію розчин-розплавної системи з нею в результаті відновлення оксиду магнію вуглецем і наступну взаємодію магнію із системою нагріву комірки; а також з подальшим утворенням нестійкого на повітрі карбіду магнію MgC<sub>2</sub>; при зменшенні тиску до атмосферного відбувається розклад MgC<sub>2</sub> на Mg(OH)<sub>2</sub> і ацетилен по реакції MgC<sub>2</sub>+2H<sub>2</sub>O $\leftrightarrow$ Mg(OH)<sub>2</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Спектри рентгенівської дифракції матеріалів ізоляції після проведення експериментів представлено на рис. 2. 5.



Рис. 2. 5. Схема комірки АВТ для вирощування монокристалів алмазу з ізоляцією ростового об'єму від системи нагріву:

1 – тороїдальне кільце (пресований літографський камінь); 2 – контейнер (блоковий точений літографський камінь); 3 – ізоляційна втулка (CsCl); 4 – графітовий нагрівальний елемент; 5 – ізоляційний диск (CsCl); 6, 8 – елементи ізоляції реакційного об'єму; 7 – реакційна суміш; 9 – графітовий трубчастий нагрівач.

Результати досліджень по вирощуванню монокристалів алмазу з використанням у якості ізоляції ростового об'єму діоксиду цирконію (табл. 2. 3) показали, що в умовах вирощування діоксид цирконію повільно взаємодіє з графітовим нагрівачем, у результаті чого опір резистивної системи нагріву протягом 40–60 хв збільшується в 1,5–2 рази, утворюється ZrC, а при взаємодії матеріалу ізоляції з ростовим об'ємом утворюється оксид магнію MgO (рис. 2. 5).

Отримані дані дозволили вдосконалити комірку АВТ шляхом ізоляції ростового об'єму від системи нагріву, при цьому максимальна температура проведення експериментів – 2000 °C.

Результати фазового аналізу матеріалу ізоляції на основі MgO після впливу

			Фазовий склад												
$I_{ m eксп.}$	$2\theta_{ m eксп.}$	$d_{ m e \kappa c \pi.}$		MgO			Mg(OH)	)2	Сграфіт						
			Ι	d <sub>розр.</sub>	hkl	Ι	d <sub>розр.</sub>	hkl	Ι	d <sub>розр.</sub>	hkl				
4,7	18,603	4,7678				2,5	4,7732	001							
36,1	26,559	3,3544							36,1	3,3505	002				
10,0	36,955	2,4309	5,9	2,4308	111										
1,7	38,080	2,3616				1,7	2,3592	$01\bar{1}$							
0,5	39,433	2,2836													
100,0	42,935	2,1051	100,0	2,1051	002										
1,2	50,919	1,7921				0,7	1,7922	012							
2,3	54,691	1,6771							3,9	1,6752	004				
0,4	55,741	1,6479													
61,5	62,334	1,4885	67,3	1,4886	022	0,2	1,4887	111							
0,7	68,284	1,3726				0,2	1,3726	013							
6,5	74,722	1,2694	5,9	1,2694	113										
14,3	78,660	1,2154	13,9	1,2154	222										
6,4	94,083	1,0526	4,0	1,0526	004										

тиску Р=7,7 ГПа й температури Т=1900 °С

Хоча графіти широко використовуються для виготовлення різних нагрівальних елементів [107], однак їх використання при вирощуванні монокристалів алмазу в системах з магнієм приводить до їх перекристалізації в алмаз в результаті взаємодії з матеріалами реакційного об'єму. Для запобігання спонтанного алмазоутворення в графітових нагрівачах було застосовано матеріал, що представляє собою дрібнодисперсну суміш порошку графіту ГСМ-2 і сажі ПМ–75 [102, 108], який дозволяв уникнути перекристалізації графіту в алмаз і підтримувати необхідну температуру в ростовій комірці протягом 40–60 хв. Особливості конструкції комірки описано в п. 2. 3.



Рис. 2. 5. Дифракційний спектр ізоляції реакційного об'єму, виготовленого з оксиду магнію, після проведення процесу вирощування при *P*=7,7 ГПа і *T*=1900 °C.



Рис. 2. 6. Дифракційний спектр зразка ізоляції реакційного об'єму, виготовленого з діоксиду цирконію, після проведення процесу вирощування при *P*=7,7 ГПа і *T*=2050 °C.

## Результати фазового аналізу матеріалу на основі діоксиду цирконію, після впливу тиску Р=7,7 ГПа і

				Фазовий склад													
$I_{e\kappa c \Pi}$ .	$2\theta_{eксп.}$	$d_{ m e \kappa c \pi.}$	Zr			ZrC			С			$ZrO_2$			MgO		
			Ι	$d_{\text{posp.}}$	hkl	Ι	$d_{\text{розр.}}$	hkl	Ι	$d_{\text{posp.}}$	hkl	Ι	$d_{\text{posp.}}$	hkl	Ι	$d_{\text{posp.}}$	hkl
22.1	21 589	A 1276	29.7	A 1252	001												
$70^{22,1}$	24 110	3 7000	27,1	7,1232	001							6,0	3,6933	011			
4.0	24 495	3 6425										3,9	3,6378	101			
90.4	26 593	3 3589															
35.5	28,254	3,1645										35,5	3,1666	111			
100.0	30.684	2.9186	100.0	2.9170	011				90,4	3.3713	002		• • • • • •				
22,6	31,529	2,8420		_,, _, _		1.5.0	0 70 40			-,		25,3	2,8379	111			
46,2	33,143	2,7069				46,2	2,7063	111					0.0015	0.20			
7,9	34,362	2,6134										1,1	2,6215	020			
7,4	35,345	2,5428										6,0	2,5439	200			
10,8	37,825	2,3812	9,9	2,3817	111	257	2 2427	002									
42,3	38,446	2,3441				55,7	2,3437	002				5 2	2 2172	<b>7</b> 11			
3,4	40,801	2,2138										3,3 2.1	2,2175 2,1704	211 112			
1,5	41,446	2,1807										2,1	2,1794	112	20.2	2 1063	002
29,2	42,977	2,1064													29,2	2,1003	002
12,6	43,950	2,0619	14,9	2,0626	002							25	1 9954	220			
5,7	45,563	1,9925										$7\Lambda$	1,7754	022			
26,7	49,431	1,8450	13,9	1,8449	012							8.8	1,0400	202			
14,6	50,166	1,8196										53	1,0105	122			
16,5	50,772	1,7993										5,5	1,0055	122			
42,0	54,552	1,6830	0,1	1,6841	112	20.1	1 6573	022				77	1 6567	031			
43,5	55,464	1,6574				20,1	1,0070	022	9.8			3.5	1.6417	103			
3,7	55,920	1,6450							,0	1,6800	004	6.7	1.5437	113			
6,6	59,913	1,5444										-,.	-,				

## температури Т=2050 °С

Таблиця 2. 3

Продовження таблиці 2.3

				Фазовий склад													
$I_{e\kappa c \Pi}$ .	$2\theta_{\text{експ.}}$	<i>d</i> експ.		Zr			ZrC			С			$ZrO_2$			MgO	
			Ι	$d_{posp.}$	hkl	Ι	$d_{\text{posp.}}$	hkl	Ι	$d_{\text{розр.}}$	hkl	Ι	$d_{\text{розр.}}$	hkl	Ι	$d_{\text{posp.}}$	hkl
5,7	60,395	1,5332															
18,0	62,358	1,4895													10.7		
2,7	62,869	1,4786										4,6			19,7	1 4904	
7,5	63,832	1,4586		1 1505	022								1,4782	311		1,4894	022
32,2	66,100	1,4138	8,9	1,4383	022	15,1	1,4133	113									022
4,6	68,292	1,3737		1 2751	002												
6,9	69,435	1,3538	5,0	1,3/31	003	5,9	1,3531	222									
11,1	72,494	1,3039		1 2045	012												
3,1	74,999	1,2664	10,9	1,5045	015												
5,5	78,685	1,2160													4.0		
8,0	82,347	1,1709				2,7	1,1719	004							4,0	1 01 61	
3,1	82,997	1,1634										1,4				1,2101	222
14,3	88,771	1,1020		1 1025	102							1,8	1,1617	233			LLL
11,5	91,564	1,0755	9,9	1,1025	123	5,5	1,0754	133					1,1030	331			
18,6	94,655	1,0483				6,9	1,0481	024									

Суміш для нагрівальних елементів готувалась шляхом ретельного подрібнення в модифікованому змішувачі типу «п'яна бочка» протягом 12–20 годин. Застосування нагрівачів із суміші графіту з сажею дозволило проводити процес вирощування монокристалів алмазу протягом часу, необхідного для росту алмазу на затравці та одержувати монокристали зі швидкостями росту ~24–38 мг/год (п. 3. 5).

# **2.5.** Розрахунки температурних полів у комірці апарата високого тиску для вирощування монокристалів алмазу

Експериментальне вивчення розподілу температури в реакційних комірках для вирощування алмазу трудомістке й можливе лише для обмеженого кола задач. В останні роки для цієї мети широко використовуються розрахунки із застосуванням методів кінцевих елементів з розв'язанням задач електро- і теплопровідності [109, 110]. Підбір властивостей матеріалів і конфігурації елементів ростового об'єму й контейнера апарата високого тиску дозволяє оптимізувати умови вирощування шляхом задання резистивних складових системи електричного нагріву для забезпечення необхідного розподілу температури в ростовому об'ємі.

Розрахунки розподілу температурних полів у ростовій комірці, яка призначена для вирощування монокристалів з використанням ABT TC-20, дозволили визначити значення температури в різних точках контейнера та ростової комірки, а також можливості досягнення умов, що забезпечують ріст стабільний монокристалів алмазу. За допомогою комп'ютерного моделювання на основі методу кінцевих елементів [111, 112] у ростовому об'ємі ізотерми при використанні сплаву-розчиннику Mg-C побудовано ДЛЯ спонтанної кристалізації алмазу і при вирощуванні на затравці, рис. 2. 7–2. 10; через осьову симетрію комірки АВТ і граничних умов на її поверхні на рисунках наведено ¼ частину осьового перерізу комірки, для якої виконувалися розрахунки. Схема комірки для розрахунків розбивалася на трикутні елементи,

кількість яких збільшувалась в областях з максимальними значеннями електропотенціалу і температури.

Розрахунки проводились для зборки комірки із застосуванням ізоляції ростового об'єму, виконаної з оксиду магнію (рис. 2. 7) і діоксиду цирконію (рис. 2. 8), а також без використання ізоляції (рис. 2. 9, 2. 10); оптимізовано варіанти застосування графітів ГСМ-1, ГСМ-2, сажі та їх сумішей [113].

У результаті розв'язання стаціонарної задачі електро- і теплопровідності [114] отримано розподіл температури в різних частинах ростової комірки ABT. Характер розташування ліній ізотерм в об'ємі ростової комірки дає можливість оцінити величини температури в різних частинах комірки ABT. Аналіз результатів розрахунків розподілу температури в ростовому об'ємі із застосуванням у якості ізоляції оксиду магнію і діоксиду цирконію показує, що при використанні цих матеріалів досягнення значення T=2000 °C у центрі ростового об'єму обумовлює максимальні значення температури 2888 °C (рис. 2. 7) і 2260 °C (рис. 2. 8) в області розташування трубчастого нагрівача; це приводить до взаємодії матеріалу ізоляції з нагрівальними елементами (п. 2. 4) і наступної зміни резистивних властивостей системи нагріву та конфігурації температурного поля.

Результати проведених розрахунків для конструкцій комірок високого тиску, у яких застосовувався графітовий трубчастий нагрівач, представлено на рис. 2. 9. Як видно, при використанні графітових нагрівачів перепад температури в різних точках ростового об'єму може досягати ~200 °C, що призводить до зміни термобаричних параметрів вирощування монокристалів алмазу. Застосування для виготовлення елементів нагріву суміші графіту і сажі дозволяє знизити температури на елементах конструкції та забезпечити рівномірний розподіл температури у всьому реакційному об'ємі (рис. 2. 10) і використовувати цю схему для вирощування методом температурного градієнта, а також для спонтанної кристалізації та одержувати в одному циклі кристали з рівномірним розподілом домішкового бору по всьому об'єму.





Рис. 2. 7. Розподіл температури в комірці АВТ із використанням оксиду магнію для ізоляції ростового об'єму:

угорі – схема комірки: 1 – ізоляційний диск (CsCl), 2 – нагрівальний елемент на основі графіту, 3 – контейнер (літографський камінь), 4 – ростовий об'єм, 5 – елементи ізоляції ростового об'єму (MgO), 6 – трубчастий нагрівач на основі графіту, 7 – ізоляційна втулка (CsCl);

унизу – розподіл температур в елементах комірки; температура реакційного об'єму ~1800 °С; максимальна температура на елементах комірки – 2800 °С.



Рис. 2. 8. Розподіл температури в комірці АВТ із використанням діоксиду цирконію для ізоляції ростового об'єму:

угорі – схема комірки: 1 – ізоляційний диск (CsCl), 2 – графітовий нагрівальний елемент, 3 – контейнер (літографський камінь), 4 – ростовий об'єм, 5 – елементи ізоляції ростового об'єму, 6 – трубчастий нагрівач (графіт), 7 – ізоляційна втулка (CsCl);

унизу – розподіл температур в елементах комірки; температура реакційного об'єму ~2000 °C; максимальна температура на елементах комірки ~2400 °C.





Рис. 2. 9. Розподіл температури в комірці АВТ із використанням нагрівальних елементів, виконаних із графіту ГСМ-2:

угорі – схема комірки: 1 – ізоляційний диск (CsCl), 2 – графітовий нагрівальний елемент, 3 – контейнер (літографський камінь), 4 – ростовий об'єм, 5 – трубчастий нагрівач (графіт ГСМ-2), 6 – ізоляційна втулка (CsCl);

унизу – розподіл температур в елементах комірки; температура реакційного об'єму ~2100 °C; максимальна температура на елементах комірки ~2300 °C.



Рис. 2. 10. Розподіл температури в комірці АВТ для кристалізації алмазу на затравці з використанням нагрівальних елементів, виготовлених із суміші графіту з сажею:

угорі – схема комірки: 1 – ізоляційний диск (CsCl), 2 – графітовий нагрівальний елемент, 3 – контейнер (літографський камінь), 4 – ростовий об'єм, 5 – трубчастий нагрівач (графіт ГСМ-2), 6 – ізоляційна втулка (CsCl);

унизу – розподіл температур в елементах комірки; температура в центрі реакційного об'єму і на елементах комірки ~2100 °C.

Проведені дослідження дозволили вибрати матеріали, придатні для виготовлення деталей комірки, а також оптимізувати розміри й конструкцію комірки апарата високого тиску для вирощування монокристалів алмазу в ростових системах на основі магнію в області термодинамічної стабільності.

Для отриманих вище результатів використовували усереднені значення електро- і теплофізичних властивостей матеріалів, що застосовувались (CsCl, MgO, Zr<sub>2</sub>O, графіту), що показали раніше [115] добру відповідність між розрахунковими і експериментальними даними розподілу температури.

#### 2. 6. Вилучення алмазів із продукту розчин-розплавної кристалізації

Компактована реакційна суміш магнію із графітом після впливу високих тисків і температур та кристалізації алмазу представляла собою циліндричний зразок, який на повітрі інтенсивно реагував з парами води.

Видалення залишків металевої складової продукту кристалізації (магнію) проводили кип'ятінням у воді в хімічній скляній склянці протягом 20±3 хв. Видалення магнію відбувалося по реакції з утворенням гідроксиду магнію і водню:

$$Mg + 2HOH = Mg(OH)_2 + H_2\uparrow$$
.

Подальше видалення гідроксиду магнію Mg(OH)<sub>2</sub> проводили за допомогою кислотної обробки (HNO<sub>3</sub>) при нагріванні протягом (30±3) хв по реакції:

$$Mg(OH)_2 + 2HNO_3 = Mg(NO_3)_2 + 2H_2O.$$

Після припинення реакції розчинення гідроксиду магнію Mg(OH)<sub>2</sub> (фіксується візуально) розчин нітрату магнію Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, що утворювався, зливали в ємність для відпрацьованих розчинів.

Залишки графіту видаляли обробкою хромовою сумішшю (суміш хромової і сірчаної кислот у співвідношенні 1:1) при температурі не вище 70 °C протягом (20±2) хв по реакції:

$$2CrO_3 + 3H_2SO_4 + 6C = Cr_2(SO_4)_3 + 6CO + 3H_2O.$$

Після припинення реакції окислення графіту виконували відмивання в дистильованій воді й осадження алмазів з розчину.

Очищення поверхні вилучених алмазів від неметалічних домішок робили за допомогою проведення лужної обробки при нагріванні протягом ( $25\pm2$ ) хв і наступним додаванням гідроксиду водню ( $H_2O_2$ ) протягом ( $5\pm1$ ) хв; відпрацьовані розчини збирали для регенерації. Алмази, отримані після хімічної обробки, для видалення залишків хімічних реагентів ще раз ретельно промивали до утворення нейтральних вод (pH=7) водою, з наступним додатковим кип'ятінням у дистильованій воді протягом ( $10\pm2$ ) хв.

На останній стадії очищення поверхні проводили промивання алмазів в етиловому спирті з наступним сушінням на повітрі.

Слід зазначити, що з метою дотримання правил охорони навколишнього середовища проводили нейтралізацію зливів, що утворювалися при вилученні алмазів із продукту синтезу, хімічним способом. У ємність зі зливом додавали залізо (у вигляді стружки або нейтрального залізовмісного розчину) перемішували, через 2 години додавали гідроксид кальцію.

#### 2. 7. Рентгеноспектральний і рентгенофазовий аналіз

Фазовий аналіз було виконано на рентгенівському апараті ДРОН–3 у мідному фільтрованому випромінюванні (анодна напруга 30 кВ, сила струму 20 мА, вхідні щілини 2 і 4 мм, щілина на детекторі 0,1 мм) у дискретному режимі. Крок сканування становив 0,010 – 0,050, час експозиції в кожній точці від 2 до 20 с, кутовий інтервал запису від 80 до 1500; зйомку проводили при обертанні зразка в площині вертикально закріпленої кювети з досліджуваною речовиною.

Первинна обробка дифракційних даних виконувалась ПО методу повнопрофільного аналізу з використанням програми первинної обробки рентгенівських дифрактограм, основний обчислювальний модуль якої інтерполяцію розроблено V роботі [116]. Дана програма передбачає дифракційних максимумів експериментальних математичними кривими (апроксимуюча функція – лоренціан), по яких визначаються положення центрів
ваги піків, їх інтегральні інтенсивності й значення півширини. Положення центрів ваги піків було визначено з помилкою  $\pm (0,001-0,005 \,^{\circ})$ , а інтегральні інтенсивності – з помилкою  $\pm (5-15\%)$ .

Рентгенівський фазовий аналіз для кожного з зразків проводився за допомогою спеціального комплексу програм з використанням банку еталонних дифрактограм, які розраховані за літературними даними про кристалічну структуру інтерметалічних і неорганічних сполук [117, 118].

У програмі фазового аналізу було передбачено можливість графічного співставлення експериментального спектра дослідженого зразка з дифракційним спектром еталона, аналітичного співставлення міжплощинних відстаней зразка і еталона та уточнення по методу найменших квадратів періодів кристалічної гратки кожної фазової складової (відносна помилка не вище 0,03 %), для якої проводиться ідентифікація.

Перевірка структурних моделей і уточнення по методу найменших квадратів координатних і теплових параметрів структури й параметрів текстури [119] проводили по комплексу програм, адаптованому для використання в рамках автоматизованої системи [120]. Коректність проведених розрахунків контролювали в графічному режимі і за значенням фактору розбіжності.

Рентгеноспектральні дослідження зразків проводились 3 використанням методів растрової електронної мікроскопії на растровому електронному мікроскопі (PEM) "ZEISS EVO50XVP" (ЦККНП «Аналітичний центр дослідження та нанодіагностики матеріалів», ІНМ ім. В.М.Бакуля НАНУ) з роздільною здатністю 10 нм і збільшенням зображення до 500000<sup>x</sup>, основне призначення якого полягає у відтворенні за допомогою електронно-променевої трубки тривимірного зображення поверхні зразка. РЕМ був укомплектований: енергодисперсійним аналізатором рентгенівських спектрів INCAPenteFETx3 і системою HKLCHANNEL-5 для дифракції електронів; системою аналізу зображень "Link-860"; адаптером узгодження РЕМ з комп'ютером - ET1255. зображень Для одержання цифрових на комп'ютерному обладнанні використовувалося програмне забезпечення SIA1255 V4, а також ZAF4/FLS.

### 2.8. Спектроскопічні дослідження

Метод інфрачервоної (ІЧ) Фур'є-спектроскопії. Спектри ІЧ– поглинання кристалів алмазу, отриманих методом спонтанної кристалізації було отримано з використанням комплексу ІЧ–Фур'є спектроскопії Nicolet Instrument Corporation – Nexus. До його складу входить ІЧ–Фур'є спектрометр Nicolet 6700 і спряжений з ним ІЧ–мікроскоп Nicolet Continuµm. Для запису й аналізу спектрів поглинання було використано програмне забезпечення OMNIC Atlus.

Спектрометр дозволяє проводити реєстрацію в середній ІЧ–області, а також у далекій і близькій, повний можливий діапазон сканування перекриває спектральну область від 27000 см<sup>-1</sup> до 100 см<sup>-1</sup>. Максимальне розділення 0,125 см<sup>-1</sup>, оптимальне, при відсутності постійної продувки інертним газом – 2 см<sup>-1</sup>. Відношення сигнал/шум від піка до піка (сканування 1 хв при роздільній здатності 4 см<sup>-1</sup>) – 50000/1. Точність по хвильовому числу 0,01 см<sup>-1</sup>. Швидкість сканування 105 скан/с.

У даній роботі спектри ІЧ–поглинання кристалів алмазу, отриманих на затравці з графіту, було отримано на спектрофотометричній установці фірми «Bruker Optics», що включає ІЧ–Фур'є-спектрометр VERTEX 70v і ІЧ–Фур'є-Мікроскоп HYPERION. Для обробки отриманих спектрів було використано набір програмного забезпечення OPUS Spectroscopy Software.

Концентрацію бору в парах B-N ( $N_B$ , см<sup>-3</sup>) розраховували по методу внутрішнього стандарту, згідно з яким в якості еталона приймають одну з смуг поглинання, які обумовлені коливаннями ґратки (2030 см<sup>-1</sup>), для якої коефіцієнт поглинання відомий, за допомогою співвідношення [121, 12]:

$$N_B = 1, 6 \cdot 10^{17} \alpha_{1290}, \tag{2.1}$$

де  $\alpha_{1290}$  – коефіцієнт поглинання в максимумі смуги 1290 см<sup>-1</sup>. Точність вимірювання ±20 % [122].

Концентрацію нескомпенсованого бору в кристалі визначали методом, розробленим в [123, 124]:

$$B_0 = 5,53 \cdot 10^{-4} \cdot I_{2802}, \tag{2.2}$$

де  $B_0$  – концентрація нескомпенсованої домішки бору, ppm;  $I_{2802}$  – інтегральна інтенсивність лінії 2802 см<sup>-1</sup>, см<sup>-2</sup>.

Враховуючи, що в алмазах міститься деяка кількість донорної домішки азоту, то концентрація нескомпенсованих акцепторів (*N<sub>A</sub>*–*N<sub>D</sub>*, см<sup>-3</sup>) визначається співвідношенням [12]:

$$N_A - N_D = 0, 7 \cdot 10^{16} \alpha_{2810}, \tag{2.3}$$

де  $N_A - N_D$  – концентрація нескомпенсованої домішки бору, см<sup>-3</sup>;  $\alpha_{2810}$  – коефіцієнт поглинання в максимумі смуги 2810 см<sup>-1</sup>.

Концентрацію парамагнітного азоту ( $N_C$ , см<sup>-3</sup>) у кристалі у вигляді одиночних атомів заміщення (центр С) розраховували по інтенсивності смуги 1135 см<sup>-1</sup>:

$$N_C = k \cdot 10^{18} \cdot \alpha_{1135}, \tag{2.4}$$

де  $\alpha_{1135}$  – коефіцієнт поглинання в максимумі смуги 1135 см<sup>-1</sup>; k – коефіцієнт пропорційності, який може мати значення від 0,7 до 4,4 [125–128], для розрахунків використовували середнє арифметичне значення, яке становить 1,9 і близько до значення, визначене для штучних алмазів [120, 123].

Концентрацію азоту в парамагнітному дефекті А (*N<sub>A</sub>*, см<sup>-3</sup>), що представляє собою два атоми азоту, що заміщують сусідні атоми у кристалічній гратці алмазу, визначали по співвідношенню [129]:

$$N_A = 5.8 \cdot 10^{18} \cdot \alpha_{1282}, \tag{2.5}$$

де  $\alpha_{1282}$  – коефіцієнт поглинання в максимумі смуги 1282 см<sup>-1</sup>.

Спектри комбінаційного розсіяння були зняті за допомогою двоканального КР–Фур'є модуля RAM II, що підключається до IЧ–Фур'єспектрометра (Lulea University of Technology, Швеція).

Метод фотолюмінесцентної (ФЛ) спектроскопії. Для одержання спектрів фотолюмінесценції в роботі було використано спектрофотометричну систему лабораторії Gemlab (Ліхтенштейн), у діапазоні 400–1000 нм застосовувався ССD детектор двоканального спектрометра OceanOpticsSD2000 з роздільною здатністю 1,5 нм із напівпровідниковим лазером (виробництво

B&W TEK) частоти збудження 532,5 нм. Вимірювання проводилось при кімнатній температурі та температурі рідкого азоту (T=77 K).

### 2.9. Висновки по розділу

1. Розроблено конструкції комірок для вирощування монокристалів алмазу в АВТ типу «тороїд» ТС-20 у розчин-розплавних системах Mg–C, Fe–Mg–Al–C при тиску до 8,5 ГПа і температурах до 2200 °C.

2. Методом кінцевих елементів визначено граничні значення температури в різних точках контейнера і нагрівачів; розраховано температурні поля в ростовій комірці. Показано, що при використанні нагрівачів, виготовлених із графіту ГСМ-1, перепад температури може досягати ~200 °C, що приводить до зміни умов росту кристалів у різних областях ростового об'єму.

3. Розроблено метод хімічної обробки продуктів кристалізації, що утворюються при високих тисках і температурах, з метою вилучення алмазів з ростових комірок і очищення поверхні їх граней після проведення циклів вирощування.

4. Обрано умови для проведення фазового й рентгеноспектрального аналізів для ідентифікації продуктів кристалізації в ростових системах, що містять магній, після впливу високих тисків і температур.

5. Для вивчення дефектно-домішкового складу монокристалів алмазу, які були вирощені у ростових системах з магнієм застосовано техніку ІЧ- і ФЛспектроскопії, що дозволяє визначати концентрації домішкових атомів азоту, бору, кремнію.

6. Використані методи дослідження структури й властивостей ростових систем з магнієм після впливу високих тисків і температур дозволили вивчити загальні закономірності взаємодії компонентів і особливості формування дефектно-домішкового складу монокристалів алмазу.

# ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ АЛМАЗУ В СИСТЕМІ Мg–С В ОБЛАСТІ ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ

### 3. 1. Спонтанна кристалізація алмазу

### 3. 1. 1. Умови спонтанної кристалізації

Для вирощування монокристалів алмазу в системах на основі Mg методом спонтанної кристалізації використовувалися суміші зі співвідношенням магнію до вуглецю в межах 1/2÷1. Експерименти по вирощуванню алмазів було виконано із застосуванням магнію марки МГ-98 чистотою 99,98 % [99], який подрібнювався механічним способом до одержання частинок зернистістю 200/50 мкм. У якості джерела вуглецю використано порошок графіту ГСМ-1 [102] зернистістю 100/40 мкм, суміші якого попередньо пресувалися з магнієм у співвідношеннях 1:4, 1:3, 1:2, 1:1, 2:1 і 3:1.

Експерименти виконано в апаратурі високого тиску TC-20 і TC-13,5, п. 2. 3; початок алмазоутворення при спонтанній кристалізації фіксувався при 7,7 ГПа і T=1534 °C. Суміші графіту і магнію піддавались термобаричній обробці протягом 60–90 с, після чого візуально за допомогою оптичного мікроскопа оцінювалась кількість і якість кристалів, що утворились. Таким чином було встановлено суміші, придатні для кристалізації алмазів у системі Mg–C [130].

Для вирощування монокристалів у системі Mg–C шляхом спонтанної кристалізації в якості оптимальних сумішей компонентів обрано суміші з вмістом магнію від 34 до 50 ат. % і графіту від 66 до 50 ат. %. Експерименти виконано при тиску 7,0–8,5 ГПа і температурі 1350–2240 °C (табл. 3. 1); процес вирощування проводили шляхом навантаження ростової комірки до необхідного тиску з наступним підвищенням температури зі швидкістю 150–750 °/хв. Тривалість циклів вирощування становила 10–20 хв. Початок спонтанної кристалізації спостерігався при P=7,7 ГПа і T=1534 °C. При

збільшенні температури вирощування до 1850–1900 °С відбувалося збільшення ступеня перетворення графіту в алмаз до 60 % і більше. При використанні графітових нагрівальних елементів при температурі 1800–2250 °С протягом 10 хвилин відбувалося 100% перетворення матеріалу нагрівача в алмаз із різким падінням струму, у результаті чого процес вирощування припинявся. Використання у якості нагрівача дисперсно-композиційного матеріалу на основі аморфного вуглецю (сажі) (п. 2. 5) дозволило запобігти утворенню алмазів у нагрівальних елементах, значно підвищити тривалість процесу вирощування (до 45–60 хв) і отримати практично 100% перетворення графіту в алмаз при спонтанній кристалізації.

### Таблиця 3.1

### Результати експериментів зі спонтанної кристалізації монокристалів

	Температу-	Склад	сплаву-	
N⁰	pa	розчи	нника,	Дані рентгенофазового аналізу (по відношенню
п/п	вирощуван-	ат.	%	інтенсивності відбиттів)
	ня, °С	Mg	С	
				Р=7,0 ГПа
1	1800	34	66	100 Mg(OH) <sub>2</sub>
				Р=7,5 ГПа
2	1350	34	66	$75\% Mg(OH)_2 + 10\% Mg + 15\% C$
3	1550	50	50	75% Mg(OH) <sub>2</sub> + 10% Mg + 9% C + 6% MgC(II)
4	1670	34	66	67% Mg(OH) <sub>2</sub> + 10% Mg + 13% C + 10% MgC(II)
5	1860	34	66	95% Mg(OH) <sub>2</sub> + 5% MgC <sub>x</sub> *
6	1900	55	55	85% Mg(OH) <sub>2</sub> + 15% MgC <sub>x</sub> *
				Р=7,7 ГПа
7	1416	50	50	75% Mg(OH) <sub>2</sub> + 10% Mg + 15% C
8	1534	34	66	13 % Алмаз + 60% Mg(OH) <sub>2</sub> + 22% Графіт +
0	1554	54	00	18% MgC <sub>x</sub>
9	1590	50	50	64% Mg(OH) <sub>2</sub> + 36% MgC(II)
10	1650	50	50	50 % Mg(OH) <sub>2</sub> + 50 % MgC(II)
11	1652	34	66	49% Γραφίτ + 47% Mg(OH) <sub>2</sub> + 2% MgCx <sup>*</sup> + 2% Mg
12	1691	24	66	11% Алмаз + 51% Mg(OH) <sub>2</sub> + 6% MgC <sub>x</sub> *+
12	1081	34	00	21% Графіт + 11 Y <sup>**</sup>
13	1770	34	66	74 % Алмаз + 24 % MgC(II) + 2 % Mg <sub>2</sub> C <sub>3</sub>
14	1770	50	50	94% Mg(OH) <sub>2</sub> + 5% Γραφίτ + 1% MgC <sub>x</sub> *
15	1800	34	66	93% Mg(OH) <sub>2</sub> + 7% MgC <sub>x</sub> *
16	1829	34	66	98 % Алмаз + 2 % Mg(OH) <sub>2</sub>

#### алмазу в системі магній-вуглець

79

	T	C									
	1емперату-	- Склад сплаву- розчинника,		н. <u>1</u>							
N⁰	pa	розчи	инника,	Дані рентгенофазового аналізу (по відношенню							
п/п	вирощуван-	ат	r. %	інтенсивності відбиттів)							
	ня, °С	Mg	С								
				Р=7,7 ГПа							
17	1900	50	50	65 % Алмаз + 35% Mg(OH) <sub>2</sub>							
18	1950	50	50	60 % Алмаз + 40% Mg(OH) <sub>2</sub>							
19	2050	50	50	75 % Алмаз + 24% Mg(OH) <sub>2</sub> + 1% MgC <sub>x</sub> *							
20	2100	50	50	71 % Алмаз + 20% Mg(OH) <sub>2</sub> + 8% MgC <sub>x</sub> *							
21	2242	50	50	91 % Алмаз +9 % Mg(OH)2							
				Р=7,9 ГПа							
22	1505	34	66	1% Алмаз +74% Mg + 24% Графіт + 1% MgC(II)							
23	1446	34	66	1% Алмаз + 65% Mg + 33% Графіт + 1% MgC(II)							
24	1580	50	50	1% Алмаз + 53% Mg + 26% Графіт + 20% MgC(II)							
25	1650	50	50	50 % Алмаз + 50 % MgC(II)							
26	1740	34	66	65% Алмаз + 35 % MgC(II)							
27	1920	34	66	82 % Алмаз + 18% Mg(OH)2							
28	2100	50	50	85 % Алмаз + 13% Mg(OH)2+ 2% MgCx*							
	Р=8.0 ГПа										
29	2000	34	66	100% Mg(OH) <sub>2</sub>							
				Р=8,1 ГПа							
30	1770	34	66	100% Mg(OH) <sub>2</sub>							
				Р=8,2 ГПа							
31	1600	34	66	95% Mg(OH) <sub>2</sub> +5% MgC <sub>x</sub> *							
32	1690	34	66	45% Алмаз + 55% Mg(OH) <sub>2</sub>							
33	1830	34	66	50% Алмаз + 50% Mg(OH) <sub>2</sub>							
34	1900	50	50	58% Алмаз + 42% Mg(OH)2							
35	1950	50	50	31% Алмаз + 69% Mg(OH)2							
				Р=8.3 ГПа							
36	1560	50	50	97% Mg(OH) <sub>2</sub> + 2% Mg+1% C							
				Р=8.4 ГПа							
37	1750	34	66	97% Mg(OH) <sub>2</sub> + 3% MgC <sub>x</sub> *							
				Р=8.5 ГПа							
38	1530	50	50	75% Mg(OH) <sub>2</sub> + 10% Mg + 15% C							
39	1630	34	60	<u>38 % Алмаз + 62% Мg(OH)</u> 2							
40	1830	50	50	72 % Алмаз + 28% Мg(OH) <sub>2</sub>							
41	1928	34	60	73 % Алмаз + 27% Мg(OH) <sub>2</sub>							
42	2075	34	66	80 % Алмаз + 20% Mg(OH)2							

20/5
 34
 66
 80 % Алмаз + 2
 \* - MgC<sub>x</sub>, \*\* - Y – непроідентификовані дифракційні данні

У процесі спонтанної кристалізації утворювалися кристали, що відрізняються між собою за формою, кольором і розміром (від 40 мкм до 1 мм); серед зразків, отриманих в одному циклі вирощування, присутні безбарвні кристали, широкий спектр синьо-блакитних, а також чорних кристалів (рис. 3. 1). Це свідчить про те, що умови кристалізації в ростовому об'ємі значно різняться як по температурі, так і по домішковому складу. Подальше вивчення властивостей таких спонтанних кристалів показало, що вміст бору в них може відрізнятися в 10 раз і більше; максимальний вміст бору визначено на рівні 2.10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup> (п. 5. 1).



a

б

Рис. 3. 1. Кристали алмазу різних форми і кольору розміром 0,04–1 мм, які утворились внаслідок різниці умов по температурі в ростовому об'ємі при спонтанній кристалізації; P=7,7 ГПа T=1730-1930 °C; а – x20; б – x40; фазовий аналіз спонтанних кристалів дає 100% вмісту алмаза.

В експериментах по спонтанній кристалізації алмазу було отримано монокристали різного габітусу. Високі швидкості росту, як наслідок високих *P*, *T*–параметрів спонтанної кристалізації (табл. 3. 1), приводять до одночасного розвитку великої кількості кристалів, що створює об'ємні обмеження при їх формуванні. Обробка результатів проведених експериментів показала, що кількість ізометричних кристалів становить не більше 60 % при часі вирощування до 10 хв.

При спонтанній кристалізації габітус кристалів залежав від умов вирощування. Для ростової комірки без використання ізоляції ростового об'єму від нагрівача за допомогою оксидів магнію й цирконію (рис. 2. 5), температура кристалізації в ростовому об'ємі була на 180–200 °С менше, ніж максимальне значення, і більшість кристалів мала кубічний габітус (рис. 3. 2). Використання елементів ізоляції ростового об'єму від нагрівача приводило до досягнення максимальних температур у центрі ростового об'єму, в результаті чого на кристалах спостерігалося утворення октаедричних граней (рис. 3. 3).



Рис. 3. 2. Кристали алмазу кубічного габітусу, отримані методом спонтанної кристалізації при *P*=7,7–8,5 ГПа, *T*=1700–2100 °C:

а-д – кристали алмазу кубічного габітусу, розмір 50–100 мкм;

е – кубічний кристал алмазу із двійником проростання, розмір кристала 50 мкм.

Висока температура в комірці, при якій формувалися кристали кубооктаедричного габітусу (рис. 3. 3, 3. 4) обумовила високі лінійні швидкості росту таких кристалів ~ 5 мм/год, а також їх блакитний й темно-синій колір, обумовлений наявністю в них нескомпенсованої домішки бору ~ $10^{17}$ – $10^{18}$  см<sup>-3</sup> (згідно з результатами спектроскопічних досліджень, п. 5. 1). Співвідношення габітусного розвитку граней {100} і {111} змінювалося в широких межах від 60 % – 40 % (рис. 3. 3) до 40 %–60 % (рис. 3. 4), відповідно.



Рис. 3. 3. Кристали алмазу кубооктаедричного габітусу, отримані методом спонтанної кристалізації при *P*=7,7–8,5 ГПа, *T*=1700–2100 °C із площадним розвитком граней {100} і {111} 60 % – 40 %, розмір кристалів 150–250 мкм.



Рис. 3. 4. Кристали алмазу кубооктаедричного габітусу, отримані методом спонтанної кристалізації при *P*=7,7–8,5 ГПа, *T*=1700–2100 °C із площадним розвитком граней {100} і {111} 40 % – 60 %, розмір кристалів 150–250 мкм.

У кристалів кубічного габітусу чітко виражені мікро- і макроступені росту на поверхні граней (рис. 3. 5). Висота макроступеней становить ~1–3 мкм, ширина досягає 20–60 мкм.





Рис. 3. 5. РЕМ-зображення монокристала алмазу кубічного габітусу, отриманого методом спонтанної кристалізації при *P*=7,7 ГПа, *T*=1800 °C розміром 150 мкм:

а, б – загальний вид кристала;

- в мікроступені росту на кубічних гранях поблизу вершини кристала;
- г ростові акцесорії у формі тетраедрів на кубічній грані кристала.

Серед вирощених кубооктаедричних кристалів зустрічаються кристали сплощені уздовж осі симетрії четвертого порядку (рис. 3. 4, в), двійники зрощення (рис. 3. 6), у рідких випадках формувалися сплощені кубооктаедричні

кристали, що утворюють правильні пластинчасті форми (рис. 3. 6, б), а також зростки (рис. 3. 8).



Рис. 3. 6. Кристали алмазу кубооктаедричного габітусу, отримані методом спонтанної кристалізації при *P*=7,7–8,5 ГПа, *T*=1700–2100 °C, розмір кристалів 150–250 мкм: а – двійник зрощення по грані куба; б – двійник зрощення по грані октаедра.

При високих температурах (2100–2200 °C) спостерігалися сліди розчинення алмазу (рис. 3. 7), що свідчить про те, що у ростовій системі відбувалася зміна умов, яка відповідає переходу з області стабільності алмазу в область стабільності графіту.



Рис. 3. 7. РЕМ-зображення монокристала алмазу кубічного габітусу, отриманого методом спонтанної кристалізації при *P*=7,7 ГПа, *T*=2050 °C розміром 250 мкм:

а – загальний вид кристала;

б – фігури розчинення на кубічній грані кристала.

Мікроструктура і рельєф граней кубооктаедричних і кубічних кристалів суттєво відрізняються; на кубооктаедричних кристалах не спостерігається яскраво вираженої шаруватості та ступеней росту (рис. 3. 8).



Рис. 3. 8. РЕМ-зображення монокристалів алмазу кубооктаедричного габітусу, отриманих методом спонтанної кристалізації:

а – при *P*=7,7 ГПа, *T*=2100 °С, кристал розміром 250 мкм;

б – при *P*=8,2 ГПа, *T*=1950 °С, зросток розміром 400 мкм.

### 3. 1. 2. Фазовий аналіз продуктів кристалізації

Фазовий аналіз зразків, отриманих з області стабільності карбіду магнію (зразок 15, табл. 3. 1),  $MgC_2$ [43] показав, ЩО алмазоутворення не спостерігається, утворюється карбід магнію MgC2, який при атмосферному повітрі розкладається по реакції MgC<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O→Mg(OH)<sub>2</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> на тиску (ацетилен). На рентгенограмі присутні лінії, що відповідають продуктам розкладу карбіду на повітрі (табл. 3. 2). Утворення карбідів при проведенні експериментів в умовах високих тисків і температур супроводжується зменшенням величини струму нагріву внаслідок різкої зміни електроопору реакційної суміші.

Наведені в таблиці 3.2 дифракційні дані зразка, отриманого в області стабільності карбіду MgC<sub>2</sub> [43], показали, що він містить 92 % Mg(OH)<sub>2</sub>+7 % MgC<sub>x</sub>+1% C<sub>графіт</sub> (по відношенню інтенсивностей відбиттів).

86

			Фазовий склад										
$I_{\rm ekcn.}$	$2\theta_{\text{експ.}}$	$d_{ m e \kappa c \pi.}$	]	Mg(OH) <sub>2</sub>			MgC <sub>x</sub>			Сграфіт			
			Ι	d <sub>posp.</sub>	hkl	Ι	d <sub>posp.</sub>	hkl	Ι	d <sub>posp.</sub>	hkl		
100,0	18,406	7,7824											
4,8	26,541	3,3394											
6,3	30,669	2,9006	100,0	4,7785	001	62	2,9057	120					
11,8	34,578	2,5823				0,5	2,5861	021					
1,8	35,649	2,5074				11,0	2,5127	201	0.1	2 2505	002		
6,8	36,788	2,4326				1,0 5 /	2,4346	201	0,1	3,3303	002		
74,9	37,976	2,3595				5,4		211					
7,7	40,155	2,2368				77	2,2377	221					
6,8	42,881	2,1011	146,4	2,3602	011	1,1	2,1027	221					
4,9	43,903	2,0547				0,0	2,0563	002					
1,3	48,300	1,8779				4,9	1,8773	150					
37,0	50,729	1,7938				1,4		150					
1,4	54,565	1,6464											
9,3	58,147	1,5819	68,1	1,7935	012								
13,3	58,726	1,5677											
7,7	62,176	1,4889							0.1	1 6753	004		
2,1	67,274	1,3881	43,5	1,5672	110	2.1	1,3878	012	0,1	1,0755	004		
3,7	68,267	1,3740	20,3	1,4892	111	∠,1		015					
5,4	69,381	1,3511				4.0	1,3505	222					
5,5	72,476	1,3010				4,0		332					

Дифракційні дані зразка, отриманого при *Р*=7,7 ГПа і *T*= 1800 °С

При зменшенні температури вирощування відносно температури плавлення карбіду  $MgC_2$  на 1,7 %, до 1770 °C, спонтанне зародкоутворення алмазу спостерігалося тільки для складу 34 ат. % Mg+66 ат. % C (табл. 3. 3). При використанні складу 50 ат. Mg+50 ат. % C відбувалося утворення карбідів (табл. 3. 4).

Крім того, у цих умовах ми зафіксували утворення нової фази високого тиску MgC(II) у системі Mg-C (п. 3. 3). Незначна частина магнію взаємодіє з вуглецем з утворенням карбіду Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, який вдалося зафіксувати після зняття тиску. Ця фаза, Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, при атмосферному тиску утворюється в результаті взаємодії пентану з металевим магнієм при температурі 650 °C, а також оксиду магнію з вуглеводнями 5CH<sub>4</sub>+2MgO →Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub>+6H<sub>2</sub>+CO, при 2100 °C; відомо, що карбід нестійкий цей повітрі й розкладається реакції на ПО  $Mg_2C_3+4H_2O\rightarrow 2Mg(OH)_2+C_3H_4$  (см. п. 1. 3).

Таблиця З. З

Дифракційні дані зразка вихідного складу 34 ат. % Mg+66 ат. % C, отриманого при *P*=7,7 ГПа і температурі *T*=1770 °C (<T<sub>пл.</sub> MgC<sub>2</sub>), згідно

				Фазовий склад									
$I_{e\kappa c \Pi}$ .	$2\theta_{eксп.}$	$d_{ m e \kappa c \pi.}$	Салмаз				MgC(II)			$Mg_2C_3$			
			Ι	$d_{\text{posp.}}$	hkl	Ι	$d_{\text{posp.}}$	hkl	Ι	$d_{\text{posp.}}$	hkl		
3,2	28,186	3,1615											
31,9	30,143	2,9607							3,2	3,1536	020		
5,1	34,929	2,5654				31,9	2 0508	111					
100,0	43,921	2,0589	100,0	2,0590	111	4,7	2,9390	002					
13,7	50,250	1,8135					2,3033	002					
7,5	59,789	1,5451				14,8	1 8125	022					
1,3	74,116	1,2779				9,8	1,0123	112					
10,1	75,293	1,2608	39,6	1,2608	022		1,5457	115	0,2	1,2789	241		
4,6	91,491	1,0753	24,8	1,0753	113								

[43] (п. 13, табл. 3. 1).

Фазовий склад 74 % С<sub>алмаз</sub> + 24 % MgC(II) + 2 % Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub> (по відношенню інтенсивностей відбиттів)

Таблиця 3.4

# Дифракційні дані зразка вихідного складу: 50 ат. % Mg+50 ат. % С, отриманого при температурі *T*=1770 °С (<T<sub>пл.</sub> MgC<sub>2</sub>), згідно [43] (п. 14,

			Фазовий склад								
Іексп.	$2\theta_{\text{експ.}}$	$d_{ m eксп.}$	Mg(OH) <sub>2</sub>				Сграфіт			MgC <sub>x</sub>	
			Ι	$d_{\text{розр.}}$	hkl	Ι	$d_{posp.}$	hkl	Ι	$d_{\text{розр.}}$	hkl
100,0	18,391	4,7256	100,0	4,7110	001						
8,9	26,549	3,3092					2 2109				
6,0	30,653	2,8801				8,9	5,5196	002			
7,4	34,500	2,5707								2 8025	
5,2	36,645	2,4265							0.1	2,0923	112
90,5	37,964	2,3460	136,5	2,3490	011				0,1	2,3070	103
3,3	40,099	2,2270							0,1		
4,0	42,879	2,0901								2 2264	
1,8	43,907	2,0439							0.1	2,2204	121
4,4	79,782	1,8174							0,1	2,0900	022
10,7	50,966	1,7782	56,8	1,7778	01-2				0,1	2,0434	220
1,9	54,533	1,6708					1 6682		0,1		
29,3	58,571	1,5656	33,8	1,5646	110	1,0	1,0082	004			
13,6	62,162	1,4841	16,2	1,4848	111						

табл. 3.1).

Фазовий склад зразка 94 % Mg(OH)<sub>2</sub> + 6 % С<sub>графіт</sub> + MgC<sub>x</sub> (сліди) (по відношенню інтенсивностей відбиттів)

Підвищення температури вирощування відносно температури плавлення карбіду  $MgC_2$  на 1,7 % приводить до плавлення карбіду і перекристалізації графіту в алмаз у ньому. На рис. 3. 9 представлено кристали алмазу в оточенні сполук магнію з киснем, які утворились в результаті розкладу карбідного середовища на повітрі. Як видно (рис. 3. 9), безпосередньо до поверхні кристалів алмазу примикають ділянки, збагачені киснем (рихлий матеріал коричневого кольору), що підтверджує висновки про те, що середовищем росту кристалів є карбід магнію.

Як встановлено, спонтанне алмазоутворення можливе і в області, що примикає до кривої плавлення карбіду магнію MgC [44]. Процеси утворення алмазу і карбідів конкурують між собою, у результаті чого після впливу високих тисків і температур обидві фази спостерігаються в суміші (табл. 3. 5).



Рис. 3. 9. Кристали алмазу, отримані в системі Mg–C при P=7,7 ГПа і T=1770 °C, оточені матеріалом коричневого кольору і збагачені киснем у результаті взаємодії MgC<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>  $\rightarrow$ Mg(OH)<sub>2</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, ступінь перетворення графіту в алмаз ~70 %: a – x10; б – x20.

Таблиця 3.5

				Фазовий склад													
<i>I</i> експ.	$2\theta_{eксп.}$	$d_{ m eccn.}$	N	$Mg(OH)_2$			Сграфіт			MgC <sub>x</sub>			Салмаз			YYY	
			Ι	d <sub>розр.</sub>	hkl	Ι	d posp.	hkl	Ι	d posp.	hkl	Ι	d <sub>розр.</sub>	hkl	Ι	d <sub>розр.</sub>	hkl
100,1	18,430	4,7528															
13,0	21,585	4,0718	100.0	1 7522													
59,2	26,575	3,3239	100,0	4,7322	001											4,7154	
42,1	30,695	2,8897					3 32/17								0,1	4,0837	111
17,3	34,607	2,5736					5,5247		9,2	2,9077	130				9,8	3,3343	002
4,2	36,810	2,4254				59,2		002	17,3	2,5789	031				0,1	2,8878	112
68,2	37,994	2,3529						002	7,9	2,4331	211				32,9	2,5827	022
10,7	40,202	2,2293	1464	2 2572											0,1		013
13,4	42,905	2,0957	140,4	2,5572	011				11,3	2,2357	221					2,3577	
37,5	43,949	2,0485							9,9	2,0958	002	30,3	2,0528	111	0,1		222
3,1	48,325	1,8736							7,2	2,0496	012						
5,8	49,451	1,8338							3,1	1,8733	150					2,0418	
27,2	50,757	1,7898													0,1	1,8737	004
13,6	54,572	1,6739	<i>c</i> 0 1	1 7000											0,1		133
33,2	58,488	1,5713	08,1	1,7000	012		1 6602										
8,9	62,251	1,4853	12 5	1 5(7)			1,0093										
2,3	63,905	1,4509	43,5	1,30/3	110	6,4		004								1,5718	
7,9	68,309	1,3680	20,3	1,4883	111			004							0,1		115
9,3	69,361	1,3499	22.2	1 2692	013												
10,2	72,538	1,2986	23,2	1,3082					5,8	1,3487	332						
5,3	75,325	1,2527										12,0	1,2571	022			

Дифракційні дані зразка, отриманого при *P*=7,7 ГПа і *T*=1681 °С, що відповідають області стабільності карбіду MgC, згідно [43] (12, табл. 3.1)

Фазовий склад 51 % Mg(OH)<sub>2</sub> + 21% С<sub>графіт</sub>+ 6 % MgC<sub>x</sub>+ 11 % С<sub>алмаз</sub> + 11 % YYY (по відношенню інтенсивностей відбиттів)

Утворення алмазів при тиску 7,0-8,5 ГПа було вивчено для різних співвідношень компонентів системи. Механізм кристалізації алмазу в цих системах може бути представлений у такий спосіб. В умовах термодинамічної стабільності вихідний графіт метастабільною алмазу € фазою. При температурах, що перевищують температури перитектичного плавлення карбідів MgC і MgC<sub>2</sub> [43–45], метастабільний графіт розчиняється в рідкій фазі, в результаті розплав стає пересиченим відносно стабільної фази алмазу; це пересичення є рушійною силою зародкоутворення і росту монокристалів алмазу.

Різниця між температурами плавлення карбідів MgC і MgC<sub>2</sub> становить ~250 °C [44]; з підвищенням тиску вона практично не змінюється. Ця різниця відповідає температурному інтервалу, що спостерігається нами:  $Tn_{nMgC}$ +1,7 %  $Tn_{nMgC}$ <T<  $Tn_{nMgC_2}$ -1,7 %  $Tn_{nMgC_2}$ 

При вирощуванні монокристалів алмазу в області температур, що перевищують температуру плавлення карбіду MgC<sub>2</sub>, спонтанне зародкоутворення спостерігається в більш широкому інтервалі температур.

Умови кристалізації алмазу в системі магній–вуглець представлено на рис. 3. 10. На фазовій діаграмі вуглецю присутні області термодинамічної стабільності алмазу і графіту, розділені лінією рівноваги «графіт–алмаз». На діаграму також нанесено лінії плавлення карбідів, що існують у цій системі (табл. 3. 6), які обмежують області їх рівноваги з алмазом.

Таблиця 3. 6

Карбід	Температура, °С	Тиск, ГПа	Література	
MaC	2627	0,1	[ <i>45</i> ]	
MgC	1587	7,7	[43]	
MaC	1828	7,7	[43]	
NigC <sub>2</sub>	1587	10	[45]	
M <sub>e</sub> C	1727	0,1		
NIg <sub>2</sub> C	1977	10	[53]	
	2277	15		
$\beta$ -Mg <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	2327	0,1	[52]	
	1977	8,3		

Параметри плавлення сполук системи магній-вуглець



Рис. 3. 10. Експериментальні точки, отримані при спонтанній кристалізації алмазу в системі Mg–C, і їх розташування відносно ліній плавлення карбідів і лінії рівноваги графіт–алмаз [6] на *P*, *T*–діаграмі вуглецю. Темні (■) і світлі (□) фігури відносяться до випадків кристалізації алмазу і її відсутності, відповідно: 1 – область стабільності MgC(II); 2 – область спонтанної кристалізації. Пунктирні лінії – температури плавлення карбідів MgC [45], MgC<sub>2</sub> [43], Mg<sub>2</sub>C, β-Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub> [53].

Виходячи з експериментальних досліджень системи магній-вуглець у температурному інтервалі, обмеженому кривими плавлення карбідів MgC і MgC<sub>2</sub>, було забезпечення встановлено, що для максимального зародкоутворення процес вирощування В системі магній-вуглець слід проводити при температурах, що перевищують температури плавлення карбіду MgC<sub>2</sub>.

### 3. 2. Нова фаза високого тиску MgC(II) у системі Mg-C

У системі магній–вуглець відомі сполуки: тетрагональний карбід MgC<sub>2</sub>, кубічний MgC (структурний тип NaCl), орторомбічний α-Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, моноклінний β-mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, кубічний Mg<sub>2</sub>C, табл. 3. 7.

Таблиця 3.7

	Фаза	Просторова	Параметри	Література	
	Ŧusu	група	ґратки, нм	Jinopurypu	
	MgaCa	Гексагональна	<i>a</i> = 0,743	[48]	
	1v1g2C3	h*40	c = 1,059	[+0]	
	MgaCa	Гексагонаньна	$a = 0,7434 \pm 0,5$	[54]	
	1 <b>v1g</b> 2 <b>C</b> 3	Т СКСаї Ональна	$c = 1,0564 \pm 1,6$		
MgaCa	Mac	Ромбічна	<i>a</i> = 0,37283		
1 <b>v1g</b> 2C3	$\operatorname{Wig}_2 C_3$	система	<i>b</i> = 0,52786	[61]	
	$\alpha$ -wig <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	Pnnm	<i>c</i> = 0,64108		
	$\rho M_{\odot} C$	Моноклінна	<i>a</i> = 0,4831		
	$p$ - $NIg_2C_3$	система	b = 0,4700	[60]	
		C2/m	c = 0,6029		
	MaC	Тетрагональна	<i>a</i> = 0,554	[40]	
	MgC <sub>2</sub>	t*12	c = 0,502	[48]	
	MgC <sub>2</sub>		a = 0,5550		
$MgC_2$	$(MgC_2(I))$	Ромбічна	в = 0,5265	[44]	
C .			c = 0,5040		
	MgC <sub>2,</sub>	Kybinna Ollk	a = 0.4644	[44]	
	$(MgC_2(II))$	Кубічна ОЦК	<i>u</i> = 0,+0++	נדדן	
	MaC	D/2/mnm	$a = 0,39342 \pm 0,07$	[61]	
	NigC <sub>2</sub>	F42/1111111	$c = 0,5021 \pm 0,1$	[01]	
Marc	Marc	Кубічна			
wig <sub>2</sub> C	Mg <sub>2</sub> C	структура	a = 0,54480(4)	[59]	
		Fm3m			
	MaC	Структурний	a = 0.5635	[/[3]	
	MgC	тип NaCl	a – 0,5055	[43]	
MaC		ГЦК			
wige	MaC (II)	тип ZnS –	a = 0.5120(2)	[131]	
	Mige (II)	сфалерит	a = 0,3120(2)		
		F43m			

Кристалографічні дані фаз системи Мд-С

З результатів фазового аналізу зразків, отриманих нами при спонтанній кристалізації алмаза, випливає, що при тиску 7,5–7,9 ГПа і діапазоні температур 1550–1850 °C відбувається утворення нової фази високого тиску MgC(II); ця

фаза спостерігається як у присутності алмазів, що утворювалися, так і без них, тобто існування сполуки MgC(II) не є необхідною умовою утворення алмазу.

Як слідує з наших експериментальних даних, сполука MgC(II), очевидно, не є стабільною фазою в умовах високих тисків 7,5–7,9 ГПа і температур 1550– 1850 °C. Можна припустити, що утворення цієї фази відбувається шляхом проміжного перетворення карбіду MgC при зниженні температури, у результаті чого вона стає термодинамічно більш стабільною і тому при атмосферному тиску та кімнатній температурі не взаємодіє з вологою повітря й водою.

Вплив високих тисків Р=7,9 ГПа і температур Т=1650 °С на компоненти системи Mg–С приводить до утворення фази MgC(II) у суміші з алмазом (після хімічної обробки, п. 2. 7); ця суміш представляє собою частки алмазу розміром 500/125 мкм і частки MgC(II) розміром 500/80 мкм у співвідношенні ~50/50, рис. 3. 11.



Рис. 3. 11. Кристали алмазу (безбарвні, блакитні з вмістом бору ~ $10^{16}$  і  $10^{17}$  см<sup>-3</sup>, відповідно, див. п. 5. 1), отримані методом спонтанної кристалізації, у суміші з карбідом MgC (II), темна фаза; вміст карбіду MgC (II), визначений за допомогою фазового аналізу по співвідношенню інтенсивності відбиттів, становить 50 %.

Дифракційні відбиття фази індиціюються в гранецентровану кубічну гратку з періодом *a* = 0,5120(2) нм. Симетрія і значення періоду гратки, а також

співвідношення інтенсивностей відбиттів дають можливість припустити існування для синтезованого при високому тиску карбіду магнію ґратку типу ZnS–сфалерит [132]. На рис. 3. 12 представлено загальний вид дифрактограми зразка після хімічної обробки, дифракційні дані наведено в табл. 3. 8.



*Р*=7,9 ГПа і *Т*=1650 °С.

Таблиця 3.8

			Фазовий склад								
I експ.	2 hetaексп.	$d_{\text{експ.}}$	MgC(II)			Салмаз					
			Ι	<i>d</i> <sub>розр.</sub>	hkl	Ι	<i>d</i> <sub>розр.</sub>	hkl			
98,9	30,178	2,9552	98,9	2,9562	111						
17,9	34,999	2,5588	14,7	2,5601	002						
1,1	38,413	2,3391									
100,0	43,932	2,0575				100.0	2 05 90	111			
42,3	50,334	1,8100	46,0	1,8103	022	100,0	2,0380	111			
24,6	59,828	1,5436	30,4	1,5438	113						
4,2	62,772	1,4782	3,9	1,4781	222						
3,0	73,915	1,2806	4,9	1,2801	004						
21,4	75,315	1,2602				20.6	1 2602	022			
9,2	81,883	1,1750	8,8	1,1747	133	39,0	1,2005	022			
6,5	84,548	1,1446	3,9	1,1449	024						
10,1	91,518	1,0748				24.8	1 07/8	112			
6,6	94,925	1,045	8,8	1,0452	224	24,0	1,0748	115			

Дифракційні дані зразка, отриманого при Р=7,9 ГПа і Т=1650 °С

Фазовий склад 50 % MgC(II) + 50 % С<sub>алмаз</sub> (по відношенню інтенсивностей відбиттів)

Розрахунки кристалічної структури в моделі структури типу ZnSсфалерит дає добру відповідність між експериментальними й розрахованими значеннями інтенсивностей відбиттів (табл. 3. 9). Атоми компонентів у структурі розміщені по правильним системам точок просторової групи F43m в такий спосіб: 4Mg в 4(*a*) 0 0 0; 3,48 С в 4(*c*) 0,25 0,25 0,25. Ізотропна температурна поправка B = 4,35(2). Фактор розбіжності для 9 присутніх на дифрактограмі відбиттів дорівнює 0,045.

Таблиця 3.9

<i>d</i> , A		Ι		641	<i>d</i> , <i>A</i>			<i>bk</i> 1	
Розр.	Експ.	Розр.	Експ.	ΠΚΙ	Розр.	Експ.	Розр.	Експ.	πκι
0,2956	0,2955	1000	1000	111	0,1280	0,1281	24	19	004
0,2560	0,2559	171	171	002	0,1175	0,1175	37	57	133
0,1810	0,1810	342	342	022	0,1145	0,1145	16	40	024
0,1544	0,1544	199	181	113	0,1045	0,1045	26	38	224
0,1478	0,1478	25	30	222					

Розрахунок кристалічної структури в моделі структури типу ZnS-сфалерит

Таким чином, за нашим даними, фаза MgC(II) є поліморфною модифікацією стабільного при високих тисках і температурі карбіду MgC. При високих тисках фаза MgC має свою область стабільності [43, 44].

Оскільки високотемпературні модифікації мають більш високу ентропію, то вони прагнуть до збільшення вільного простору в структурі, що полегшує тепловий рух атомів, а також до зростання теплового розупорядкування [133]. Спостерігається тенденція загальна формування високотемпературних модифікацій зниження координації при високій температурі [134] \_ (виконується умова зниження координації в кристалах, що утворюються при температурах: підвищених MgC, просторова Fm3m. КЧ=6. група координаційний багатогранник – октаедр  $\rightarrow$  MgC(II), просторова група F43m, КЧ=4, координаційний багатогранник – тетраедр), рис. 3. 13.



Рис. 3. 13. Кристалічна структура карбідів системи Mg–C [56]: а – MgC, тип NaCl; б – MgC(II), тип ZnS-сфалерит.

### 3. 3. Стабільність фази MgC(II) у системі Mg-С при 7,7 ГПа

Фаза MgC(II), існування якої вперше встановлене в нашій роботі, є поліморфною модифікацією стабільного при високих тисках карбіду MgC [43, 44]; ця фаза може утворюватися при зменшенні тиску і температури в системі Mg–C після проведення циклу вирощування. Однак не можна ігнорувати той факт, що ця поліморфна модифікація може мати свою область стабільності при високих тисках і температурах і є результатом фазових перетворень в умовах кристалізації алмазу. Сукупність отриманих нами даних по фазовому аналізу зразків після впливу високих тисків і температур дозволяє зробити висновок про співвідношення фаз у цій системі при високих тисках і температурах і сполуки MgC(II) на діаграмі стану.

По даним рентгеноспектрального й рентгеноструктурного аналізів було уточнено діаграму фазових рівноваг у системі Mg–C. У роботах О. О. Шульженка [43] і І. Ю. Ігнатьєвої [45] температура плавлення карбіду MgC<sub>2</sub> становить 1720 і 1827 °C, відповідно. Уточнені дані термодинамічних розрахунків І. Ю. Ігнатьєвої [45] підтверджуються експериментальними результатами (п. 3. 2). За участі нової фази високого тиску складу MgC – MgC(II), що є високотемпературною поліморфною модифікацією фази MgC в області температур 1587–1850 °C, реалізуються дві нонваріантні рівноваги: перитектична P+A $\rightarrow$ MgC(II) при температурі 1850 °C і перитектоїднf MgC(II)+A $\rightarrow$ MgC<sub>2</sub> при 1850 °C (рис. 3. 14). Область стабільної рівноваги алмазу з розплавом з'являється при температурі, що перевищує 1850 °C.

На рис. 3. 14 представлено варіант фазової діаграми системи магнійвуглець при тиску 7,7 ГПа, для якого температура стабілізації фази MgC(II) знаходиться в межах 1650–1827 °C [135].

Температура плавлення карбіду MgC<sub>2</sub> (1827 °C) наведено з роботи І. Ю. Ігнатьєвої як та, що відповідає експериментальним даним. Пунктирними лініями нанесено області існування карбіду MgC(II), а також лінія, що відповідає поліморфному перетворенні MgC→MgC(II).



Рис. 3. 14. Фазова діаграма системи Mg–C при тиску 7,7 ГПа; існування фази MgC(II) встановлено в цій роботі, фазові рівноваги з MgC і MgC<sub>2</sub> вивчено в роботах [43–45].

Як видно (рис. 3. 14), кристалізацію алмазу для такого типу фазової діаграми слід проводити при температурах, що перевищують температуру плавлення карбідів. Однак, оскільки точки плавлення карбідів MgC(II) і MgC<sub>2</sub> близькі (1850 °C і 1827 °C, відповідно), то технологічно забезпечити процес вирощування в цьому вузькому температурному інтервалі досить складно і вирощування монокристалів алмазу слід проводити при температурах вищих за температури плавлення карбіду MgC(II). При тиску 7,7 ГПа область двофазних рівноваг розплаву з алмазом звужується і становить 1827–1850 °C. Встановлено, що зі збільшенням тиску область стабілізації MgC(II) зсувається в область більш низьких температур і при тиску 7,9 ГПа відбувається при 1450–1500 °C. Імовірно, карбід MgC<sub>2</sub> з підвищенням тиску стає більш стабільним і виклинцьовує фазові рівноваги не тільки за участю MgC [45], але й MgC(II), що приводить до розширення області стабільності алмаза.

*Кристалізація фази MgC(II).* Залежно від вихідного складу сплавів системи Mg–C перитектична реакція P+A $\rightarrow$ MgC(II) може відбуватися наступним чином. При охолодженні в сплавах з концентрацією вуглецю до 50 ат. відбувається розчинення кристалів алмазу з виділенням залишкової рідкої фази, з якої згодом при більш низьких температурах кристалізується Mg. Внаслідок перитектичного характеру рівноваги Ж+A $\rightarrow$ MgC(II) утворення фази MgC(II) залежить від умов затвердіння розплаву. Тому сплав може мати склад Mg+MgC(II) при швидкому охолодженні або Mg+MgC при повільному.

При кристалізації сплавів з концентрацією вуглецю більш 50 ат. % в інтервалі температур 1827–1850 °С перитектична реакція протікає зі зникненням рідкої фази і виділенням кристалів алмазу. Сплав після швидкого охолодження повинен мати склад MgC(II)+A. Повільне охолодження до кімнатної температури приводить до того, що кристали алмазу будуть перебувати в оточенні карбіду MgC; який на повітрі досить інтенсивно розкладається на гідроксид магнію з виділенням ацетилену (легко фіксується після вилучення продуктів взаємодії з камери високого тиску по запаху і візуально).

Перитектична реакція Ж+А→MgC(II) завершується одночасним і повним зникненням обох вихідних фаз тільки при кристалізації сплаву сполуки 50 ат. % Mg + 50 ат. % C.

Карбід MgC(II), що плавиться інконгруентно, можна розглядати як компонент системи при температурах нижче температури перитектичної рівноваги (1850 °C) [136]. Тому можливо розглядати область, обмежену карбідом магнію складу MgC і вуглецем у діапазоні температур до 1850 °C, як окрему фазову діаграму з перитектоїдним нонваріантним перетворенням при 1827 °С. Перитектоідні реакції подібні перитектичним, тільки в цьому випадку трифазне новаріантне перетворення реалізується за участю трьох фаз у твердому стані: MgC(II)+A→ MgC<sub>2</sub>.

При кристалізації сплаву з вмістом 66 ат. % С при температурі перитектоїдного перетворення відбувається утворення карбіду  $MgC_2$ . При кристалізації сплаву з вмістом С більш 66 ат. % при охолодженні сплаву до температури 1827 °С утворюються кристали алмазу, які при температурах нижче за температуру перитектоїдного перетворення виділяються у вигляді надлишкової фази разом з карбідною фазою. Після повного охолодження сплав має структуру A+MgC<sub>2</sub>, а сплави з вмістом менше 66 ат. % С після охолодження представляють собою суміш двох фаз MgC<sub>2</sub> i MgC.

### 3. 4. Вирощування монокристалів алмазу із графіту на затравці

Експерименти по вирощуванню монокристалів алмазу в системі магній– вуглець методом спонтанної кристалізації (п. 3. 2) дали можливість визначити умови кристалізації алмазу в цій системі. Представляло інтерес одержати монокристали алмазу шляхом нарощування на затравку.

При вирощуванні монокристалів алмазу із графіту на затравку затравочна система складалась звичайно з 1-го кристала, розміщеного в центрі ростової комірки; з усіх боків затравка оточувалась сумішшю магнію із джерелом вуглецю в співвідношенні магнію від 34 до 50 ат. % і графіту від 66 до 50 ат. %, яка при високих тисках і температурах переходила в рідкий стан. У якості затравок використовувалися монокристали алмазу розміром 0,5-2 мм кубооктаедричного габітусу, отримані шляхом спонтанної кристалізації; джерелом вуглецю виступав природний кристалічний графіт ГСМ-1 або його суміш із сажею (п. 2. 4). Для запобігання спонтанного алмазоутворення в нагрівальних елементах ростової комірки (рис. 2. 5) для їх виготовлення було використано дисперсно-композиційний матеріал на основі сажі (п. 2. 5). Процес навантаження ростової вирощування проводили ШЛЯХОМ комірки ДО необхідного тиску Р=7,0-7,7 ГПа (табл. 3. 10) після чого температура

підвищувалася до T=1750–2150 °C зі швидкістю 15-20 °C/хв. Тривалість циклів вирощування становила 30–60 хв. Після вилучення кристалів алмазу з ростового середовища на їх поверхні спостерігалися залишки металевої складової продукту кристалізації і графіту (рис. 3. 15), які видалялись при подальшій хімічній обробці (п. 2. 7).



Рис. 3. 15. Кристали алмазу, вилучені з ростового середовища після проведення процесу вирощування із графіту на затравці: а – зразок № 239, маса вихідного кристала  $m_0=0,0825$  карат; маса кристала після вирощування  $m_1=0,1425$  карат; приріст маси  $\Delta m=m_1-m_0=0,06$  карат; б – зразок № 240,  $m_0=0,08$  карат;  $m_1=0,1750$  карат;  $\Delta m=0,085$  карат; в – зразок № 245,  $m_0=0,0625$  карат;  $m_1=0,0825$  карат;  $\Delta m=0,02$  карат.

Проведені попередньо експерименти по спонтанній кристалізації алмазу в системі Mg–C (п. 3. 2) дозволили визначити мінімальні значення температури спонтанного зародкоутворення в цій системі при 7,6±0,3 ГПа.

У таблиці 3. 10 представлено результати експериментів по вирощуванню із графіту на затравку, проведених при різних значеннях тиску і температури та витримках 30–60 хв. Цим методом вдалося одержати приріст маси затравок від 4 до 119 % залежно від умов вирощування (табл. 3. 10); максимальний час вирощування склав ~60 хв; при витримках, що перевищують це значення, на поверхні кристала спостерігається захоплення включень ростового середовища і перекристалізованого графіту, що свідчить про зменшення тиску й пов'язаного із цим переходом ростової системи в область стабільності графіту.

101

# Умови і результати експериментів по вирощуванню кристалів алмазу із графіту на затравку в системі магній–вуглець при тиску 7,0–7,6 ГПа і Т=1750–2100 °С

№		Тиск ГПа Температура °С		Час	Наявність	Маса криста	ла, карат	A 0/	Масова	Лінійна швидкість
п/п	№ зразка	Тиск, ГПа	Гемпература, °С	вирощування	спонтанних кристалів	$m_0$	$m_{0+}\Delta\mathrm{m}$	Δm, %	швидкість росту, мг/год	росту, мм/год
1	250	7,0	1750	30	-	0,0815	0,0850	4	1,4	0,05
2	252	7,2	1900	30	-	0,0755	0,0825	9	2,8	-//-
3	254	7,2	2000	30	-	0,0725	0,0825	14	4	-//-
4	257	7,1	1800	30	-	0,0715	0,08	12	3,4	-//-
5	268	7,1	1950	30	-	0,0775	0,0850	10	3	-//-
6	273	7,2	2050	30	-	0,0825	0,0950	15	5	-//-
7	281	7,0	1875	30	-	0,0775	0,0875	13	4	-//-
8	219	7,4	1820	30	-	0,0855	0,1355	58	20	0,35
9	220	7,4	1920	60	-	0,0875	0,1655	89	15,6	0,40
10	221	7,4	2050	60	+	0,0725	0,1455	101	14,6	0,35
11	222	7,5	2080	30	+	0,075	0,135	64	24	0,45
12	225	7,3	1750	30	-	0,0825	0,1325	61	20	-//-
13	233	7,5	1900	30	-	0,0875	0,1225	40	14	0,35
14	239	7,5	1950	30	-	0,0825	0,1425	73	24	0,5
15	240	7,5	2000	30	+	0,08	0,1750	119	38	0,75
16	245	7,5	2100	30	+	0,0625	0,0825	32	8	0,30
17	246	7,5	1950	30	+	0,0725	0,0875	21	6	-//-
18	283	7,3	1850	30	-	0,0800	0,1025	28	9	-//-
19	284	7,3	1800	60	-	0,0825	0,1425	73	12	0,20
20	288	7,4	1875	60	-	0,085	0,15	76	13	-//-
21	289	7,55	2050	30	+	0,08	0,115	44	14	-//-
22	263	7,5	1950	30	+	0,0725	0,0875	21	6	0,10
23	265	7,7	2150	30	+	0,0725	0,0870	20	5,8	-//-
24	272	7,7	2050	30	+	0,0700	0,0825	18	5	-//-
25	276	7,6	1850	30	+	0,0745	0,09	21	6,2	-//-
26	279	7,7	2100	30	+	0,0750	0,0870	16	4,8	0,05
27	290	7,6	1750	30	+	0,085	0,100	18	6	-//-
28	296	7,6	1800	30	+	0,0775	0,0975	26	8	-//-
29	298	7,6	1900	30	+	0,075	0,0875	17	5	-//-
30	301	7,6	2000	30	+	0,075	0,097	29	8,8	-//-
31	305	7,6	2100	30	+	0,0825	0,0975	18	6	-//-

Після закінчення циклу вирощування і наступного очищення отриманих кристалів, з них було виготовлено плоскопаралельні пластини. Найбільш характерні зразки, отримані в експериментах №239, 240, 245 (табл. 3. 10), наведено на рис. 3. 17–3. 19. Зразок № 239 (рис. 3. 15, а) було отримано шліфуванням паралельно грані октаедра послідовно до товщини 0,77 мм і 0,31 мм, як видно на рис. 3. 16, а і б, відповідно.



Рис. 3. 16. Плоскопаралельні пластини товщиною: а – 0,77 мм; б – 0,31 мм, виготовлені з монокристала алмазу, вирощеного в системі Mg–C, експ. № 239, табл. 3. 10, швидкість росту 24 мг/год, спостерігається захоплення включень розчинника у вигляді дендритів.

Кристал № 240 (рис. 3. 15, б) було отримано шліфуванням у напрямку грані куба послідовно до товщини 0,89–0,53–0,32 мм (рис. 3. 17). Швидкість росту кристала склала 38 мг/год (табл. 3. 10).



Рис. 3. 17. Плоскопаралельні пластини товщиною: а – 0,89 мм; б – 0,53 мм, в – 0,32 мм, виготовлені з монокристала алмазу, вирощеного в системі Мg–С, експ. № 240, табл. 3. 10, швидкість росту 38 мг/ч.

Слід зазначити, що масова швидкість росту кристала № 240 вище, чим кристала № 239, хоча, як видно з порівняння рис. 3.17, б і в, у процесі росту включень захоплювалося значно менше.

При вирощуванні монокристалів алмазу із графіту на затравці для формування дефектно-домішкового складу з мінімальним вмістом азоту у якості джерела вуглецю необхідно використовувати природний графіт; якщо використовувати синтетичні графіти, наприклад С-3 або МГ-ОСЧ, то високий вихідний вміст домішкового азоту в них не дозволяє забезпечити вміст цього елемента у вирощених кристалах на рівні <10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>. Так, використання синтетичного графіту МГ-ОСЧ у якості джерела вуглецю, після витримки ростової системи протягом 30 хвилин приводить до одержання нарощеного шару алмазу з парамагнітним азотом (дефекти типу С, тип І*b*), який агрегується в пари (дефекти типу А) протягом часу вирощування, через що абсолютно непомітне забарвлення нарощеного шару (рис. 3. 18). У цих кристалах, згідно даним ІЧ-спектроскопії (п. 5. 2), вміст азоту становить ~10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup>; під впливом високих температур спостерігався відпал С-дефектів з їх наступною агрегацією в дефекти типу А. При цьому кінетика процесу агрегації при температурі 1950-2100 °С дозволила за період часу витримки 30 хв одержати практично 100% агрегацію азоту в непарамагнітні комплекси.



а



б

Рис. 3. 18. Плоскопаралельні пластини товщиною: а – 0,63 мм, б – 0,37 мм, виготовлені з монокристала алмазу, вирощеного в системі Mg–C, експ. № 245, табл. 3. 10, швидкість росту 8 мг/ч.

Використання в якості джерела вуглецю природного кристалічного графіту або його суміші із сажею не приводило до 100% агрегації азоту в затравці; спостерігається тільки часткова агрегація С—А. Колір центральної області кристала не змінювався, у той час як жовті області на периферії затравочного кристала перетворювалися в безбарвні (рис. 3. 17). Очевидно, у кристалі наявний градієнт ступеня агрегування [137]; самі кристали можна віднести до змішаного типу Ia+Ib [16]; процес агрегації фіксується в спектрах ІЧ–поглинання, наведених на рис. 5. 7.

На рис. 3. 19 наведено *P*, *T*-значення, отримані в експериментах по кристалізації алмаза із графіту на затравці (табл. 3. 10). Було визначено три основні області, у яких спостерігаються значні відмінності в умовах кристалізації монокристалів.



Рис. 3. 19. *Р*, *T*-області вирощування кристалів алмазу із графіту на затравці в системі Mg–C: 1 – область росту, у якій відбувається незначне нарощування на затравку, середня маса нарощеного алмазного шару  $\Delta m=1,7$  мг; 2 – область росту з незначним спонтанним зародкоутворенням,  $\Delta m=8$  мг; 3 – область утворення великої кількості спонтанних кристалів,  $\Delta m=3$  мг.

В області 1 відбувається незначний ріст затравки, область 2 – область із незначним спонтанним алмазоутворенням, область 3 – область утворення великої кількості спонтанних кристалів алмазу. Отримані дані дозволяють зробити висновок, що процес вирощування монокристалів із графіту на затравці без утворення спонтанних кристалів у системі магній–вуглець слід проводити при температурі 1800–2100 °С и тиску 7,5 ГПа.

Для трьох отриманих областей вирощування монокристалів алмазу характерні наступні риси.

**Область 1.** Експерименти було проведено при тиску 7,0–7,2 ГПа і температурі 1750–2050 °С, було отримано монокристали алмазу, середня маса нарощеного шару на затравку склала 1,7 мг.

Нарощування алмазу на затравку починається з кубічної грані при тиску, що перевищує рівноважне значення на 0,7 ГПа (T=1700 °C) (рис. 3. 20); мінімальні значення температури для нарощування алмаза на гранях куба і октаедра при 7 ГПа становлять 1750 °C и 1850 °C, відповідно. Слід зазначити, що при проведенні процесу вирощування поблизу лінії рівноваги на затравці спостерігаються області травлення (рис. 3. 20), які, ймовірно, утворювалися до початку росту алмазного шару при дрейфі температури з області стабільності графіту в область стабільності алмазу [138].

Рентгенофазовий аналіз нарощеного шару показав, що дифракційні відбиття індиціюються в ґратку алмазу (табл. 3. 11).

Таблиця 3. 11

				Фазовий склад					
<i>I</i> експ.	$2 heta_{ m eксп.}$	d <sub>експ.</sub>		С алмаз					
			Ι	<i>d</i> <sub>розр.</sub>	hkl				
100,0	43,986	2,0585	100,0	2,0599	111				
0,7	75,280	1,2618	39,6	1,2614	022				
0,3	91,483	1,0758	24,8	1,0757	113				
0,9	96,874	1,0297	1,0	1,0299	222				

## Дифракційні дані зразка, що представляє собою нарощений шар алмазу на затравці



Рис. 3. 20. Затравочний кристал алмазу, що ініціює нарощування алмазного шару в області термодинамічної стабільності поблизу лінії рівноваги (зразок № 273, п. 6, табл. 3.10): а, б – загальний вид; в – травлення ребер і вершин затравки й ініціювання росту граней куба; г – фігури травлення на грані октаедра; д, е – елементи росту на грані куба; ж, з – загальний вид поверхні нарощеного шару.

**Область 2.** У цій області виявилось можливим тиск і температуру підтримувати стабільними протягом часу до ~60 хв; спонтанні кристали відсутні; товщина нарощеного шару склала 0,25–0,75 мм, середня маса – 8 мг. При використанні суміші природного графіту із сажею в якості джерела вуглецю в цій області утворення спонтанних кристалів не спостерігалось навіть при підвищенні тиску вище рівноважних значень на ~1,1 ГПа (T=1750 °C).

Область 3. Підвищення тиску до значень, що перевищують рівноважне на 1,3 ГПа (1750 °C), табл. 3. 10, приводить до утворення великої кількості спонтанних кристалів; за рахунок цього швидкості росту різних кристалів змінюються в інтервалі 4,8–8,8 мг/год; нарощений шар мав товщину 0,05–0,2 мм, маса нарощеного шару ~3 мг.

### 3. 5. Швидкості росту кристалів алмазу

Аналіз отриманих експериментальних даних по спонтанній кристалізації алмазу дозволили оцінити максимальну лінійну швидкість росту кристалів у цій системі [139, 140]. Встановлено, що лінійна швидкість росту кристалів алмазу в системі магній–вуглець зростає з температурою від ~ 100 мкм/год при 1550–1600 °C до 3–5 мм/год при 2200 °C. Слід зазначити, що отримані швидкості росту досить добре збігаються результатами нещодавно опублікованої роботи [87].

Висока температура вирощування алмазу приводить до великої швидкості росту монокристалічних шарів і всього монокристала. При вирощуванні алмазу із графіту на затравку, застосування запропонованої схеми (рис. 2. 10), яку було застосовано, дозволило одержати ріст алмазу на затравку із середньою лінійною швидкістю росту 0,6–0,8 мм/год, масовою швидкістю 24–38 мг/год, що в 8–10 раз перевищує швидкості росту монокристалів алмазу в системах з використанням перехідних металів. Максимальна швидкість росту була досягнута при використанні в якості джерела вуглецю суміші природного графіту з аморфним вуглецем (сажею) – 38 мг/год (рис. 3. 21, а). При

використанні в якості джерела вуглецю природного кристалічного графіту середня масова швидкість росту зразка склала 24 мг/год (рис. 3. 21, б).



Рис. 3. 21. Залежність маси кристалів від часу вирощування, отриманих вирощуванням із графіту на затравку при використанні різних джерел вуглецю: а – суміш природного графіту з аморфним вуглецем (сажею); б – природний кристалічний графіт.

### 3. 6. Висновки по розділу

1. Вивчено особливості спонтанної кристалізації монокристалів алмазу в системі Mg–C при P=7,0-8,5 ГПа і T=1350-2250 °C; встановлено, що в результаті відмінностей температури кристалізації в ростовому об'ємі, що досягають 180–200 °C, в одному циклі вирощування відбувається формування алмазів кубічного і кубооктаедричного габітусів, які мають різний колір – безбарвні—блакитні—сині—чорні, що залежить від вмісту бору в них (п. 5. 1); для кристалів кубічного габітусу характерна наявність ступеней росту висотою 1–3 мкм і шириною до 60 мкм.
2. Вперше встановлено, що при тиску 7,5–7,9 ГПа і діапазонах температур 1550–1850 °С відбувається утворення нової фази високого тиску MgC(II) із кристалічною ґраткою типу ZnS-сфалерит з періодом a = 0,5120(2) нм, яка є, очевидно, поліморфною модифікацією стабільного при високих тисках і температурах карбіду MgC; ця фаза спостерігається як у присутності алмазів, що утворились, так і без них, тобто існування сполуки MgC(II) не є необхідною умовою утворення алмазу.

3. Визначено область стабільності сполуки MgC(II) на діаграмі стану при тиску 7,7 ГПа; показано, що з її участю реалізуються дві нонваріантні рівноваги: перитектична P+A→MgC(II) при температурі 1850 °C і перитектоїдна MgC(II)+A→MgC<sub>2</sub> при 1827 °C.

4. Вивчено особливості кристалізації алмазу в системі Mg–C при вирощуванні із графіту на затравці при P=7,0-7,6 ГПа і T=1750-2100 °C; залежно від термобаричних параметрів вирощування приріст маси затравочних кристалів складає 4÷119 %. Визначено три основні області, у яких спостерігаються значні відмінності кристалізації монокристалів:

- з незначним ростом затравки при тиску, що перевищує рівноважне значення на 0,7 ГПа (7,0–7,2 ГПа);

- з незначним спонтанним алмазоутворенням при підвищенні тиску вище рівноважного на ~ 1,1 ГПа (Р=7,4–7,5 ГПа);

- область утворення великої кількості спонтанних кристалів алмазу при підвищенні тиску вище рівноважного на ~ 1,3 ГПа (Р=7,6–7,7 ГПа).

Показано, що процес вирощування монокристалів на затравці із графіту без утворення спонтанних кристалів у системі магній–вуглець слід проводити при температурі 1800–2100 °C і тиску 7,5 ГПа.

5. Встановлено, що лінійна швидкість росту при спонтанній кристалізації в системі магній-вуглець зростає з температурою від ~ 100 мкм/год при 1550– 1600 °C до 3–5 мм/год при 2200 °C.

6. При вирощуванні на затравці при *P*=7,7 ГПа, *T*=1950–2000 °С швидкості росту становили: лінійна – 0,6–0,8 мм/год, масова – 24–38 мг/ч.

#### **РОЗДІЛ 4**

## ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ АЛМАЗУ В СИСТЕМАХ Fe-Mg-C i Fe-Mg-Al-C

#### 4. 1. Спонтанна кристалізація алмазу в системі Fe-Mg-C

Раніше було встановлено [77], що в ростових системах Fe–Mg–Zn–C ріст алмазу відбувається з досить високими швидкостями; отримані кристали є структурно досконалими.

Опублікована робота [141] по вирощуванню монокристалів алмазу на затравці з використанням розчинників Fe–Mg з вмістом магнію до 9,2 ат. %, показала, що застосування цієї розчин-розплавної системи дозволяє вирощувати монокристали розміром до 5 мм і більше.

Становило інтерес дослідити закономірності кристалізації алмазу в ростовій системі Fe–Mg–C з вмістом магнію в широкому діапазоні концентрацій у припущенні, що присутність магнію в розчиннику дозволить уникнути утворення карбідів FeC<sub>3</sub> і Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> в області стабільності алмазу і, можливо, змінить кривизну поверхні ліквідусу в цій системі від температури в межах, достатніх для того, щоб застосувати метод температурного градієнта для перекристалізації алмазу на затравці.

Експерименти по кристалізації алмазу виконано в сплавах з вмістом магнію 30, 50 і 70 ат. % при тисках 7,7 ГПа і температурах 1700–2000 °С. Для приготування вихідних сполук використовувалися суміші із графітом ГСМ-1 у співвідношенні 1/1. Результати експериментів наведено в табл. 4. 1–4. 3, на рис. 4. 1–4. 2 представлено РЕМ-зображення монокристалів алмазу в ростовому середовищі після проведення процесу вирощування.

Як видно з наведених даних (табл. 4. 1), у всьому діапазоні досліджених складів спостерігається кристалізація алмазу; крім алмазу всі досліджені зразки містили потрійний карбід (Fe,Mg)<sub>4</sub>C; типові дифрактограми досліджених складів наведено на рис. 4. 3.

У процесі спонтанної кристалізації в системі Fe–Mg–C було отримано кристали розміром від 100 мкм до 1,3 мм при витримках до 1 хв; габітус кристалів кубічний (переважно) і кубооктаедричний, спостерігається утворення видовжених форм росту (рис. 4. 4). Для системи Fe–Mg–C при вмісті магнію 30, 50, 70 ат. % при найнижчих температурах кристалізації фіксується присутність алмазів типів *Ib*, *IIb*, а при збільшенні температури кількість кристалів типу *Ib* зменшується, а типу *Ib* збільшується (п. 5. 2)

Таблиця 4.1

# Фазовий склад зразків Fe–Mg 30, 50 і 70 ат. %, після термобаричної обробки при тиску 7,7 ГПа і температурі 1700-2000 °С протягом 1 хв

	Температу-		Період		
N⁰	ра виро-	Фазовий склад зразка	ґратки		
експ.	щування,	(по відношенню інтенсивностей відбиттів)	(Fe,Mg) <sub>4</sub> C,		
	°C		HM		
		(Fe+30 ат. % Мg)–С			
1.1	1700	80 % (Fe,Mg) <sub>4</sub> C + 20 % Алмаз	0,38622(1)		
1.2	1800	34 % (Fe,Mg) <sub>4</sub> C + 66 % Алмаз	0,38610(1)		
1.3	1900	22 % (Fe,Mg) <sub>4</sub> C + 58 % Алмаз +21 % Графіт	0,38579(3)		
1.4	2000	40 % (Fe,Mg) <sub>4</sub> C + 22 % Алмаз +	0.29500(5)		
1.4	2000	2000 25 % Графіт + 13 % Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub>			
2.1	1700	78 % (Fe,Mg) <sub>4</sub> C + 22 % Алмаз	0,38653(6)		
2.2	1800	84 % (Fe,Mg) <sub>4</sub> C + 16 % Алмаз	0,38624(6)		
23	1900	50 % (Fe,Mg) <sub>4</sub> C + 30 % Алмаз +	0 38501(12)		
2.5	1700	20 % Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub>			
2.4	2000	84 % (Fe,Mg) <sub>4</sub> C + 6 % Алмаз +10 % Графіт	0,38509(17)		
		(Fe+70 ат. % Мg)–С			
3.1	1700	74 % (Fe,Mg) <sub>4</sub> C + 26 % Алмаз	0,38639(5)		
2.2	1900	86.0% (Ee Ma) C + 7.0% (Ee Ma) C' + 7.0% A much	0,38666(12)		
5.2	1800	80% (Fe, Mg) <sub>4</sub> C + 7% (Fe, Mg) <sub>4</sub> C + 7% AJMa3	0,38411(15)		
3.3	1900	85 % (Fe,Mg) <sub>4</sub> C + 10 % Mg+ 5 % Алмаз	0,38473(6)		
3.4	2000	80 % (Fe,Mg) <sub>4</sub> C + 13 % Mg+ 5 % Алмаз + 2 % Графіт	0,38435(63)		



Рис. 4. 1. РЕМ-зображення монокристалів алмазу в ростовому середовищі після проведення процесу вирощування в системі Fe–Mg–C при 7,7 ГПа і 1900 °C (зразок 1. 3, табл. 4. 1); 1-3 – алмаз, 4-7 – сплав-розчинник.

#### Таблиця 4.2

Елементний аналіз зразків, отриманих після проведення експериментів по вирощуванню монокристалів алмазу методом спонтанної кристалізації в системі Fe–Mg–C при 7,7 ГПа і 1900 °C протягом 5 хв (зразок 1. 13).

No outourno	Вміст	селеме	Фара		
Nº cilertpa	С	0	Mg	Fe	Фаза
1	100,00				Алмаз
2	97,27			2,73	Алмаз
3	100,00				Алмаз
4	32,49	11,61	21,48	34,43	Сплав-розчинник
5	89,56		1,22	9,22	Графіт
6	26,10	17,65	17,11	39,14	Сплав-розчинник
7	28,52	16,01	14,26	41,21	Сплав-розчинник



Рис. 4. 2. РЕМ-зображення монокристалів алмазу в ростовому середовищі після проведення процесу вирощування в системі Fe–Mg–C при 7,7 ГПа і 2000 °C (зразок 1. 4, табл. 4. 1); 1-2 – алмаз, 3-4 – сплав-розчинник, 5-6 – графіт. *Таблиця 4.3* 

Елементний аналіз зразків, отриманих після проведення експериментів по вирощуванню монокристалів алмазу методом спонтанної кристалізації в системі Fe–Mg–C при 7,7 ГПа і 2000 °C протягом 2 хв (зразок 1. 14).

No or or or	Вміст	селемен	Фара		
Nº chekrpa	С	C O Mg		Fe	Фаза
1	91,74	6,71	1,55	0,00	Алмаз
2	95,81	2,22	1,97	0,00	Алмаз
3	13,18	8,48	10,92	67,42	Сплав-розчинник
4	21,69	9,75	10,21	58,35	Сплав-розчинник
5	100,00				Графіт
6	74,64	19,67	5,69		Графіт



Рис. 4. 3. Дифракційний спектр реакційного складу на основі (Fe– 30 ат. % Mg) + С після проведення процесу кристалізації алмазу при тиску P=7,7 ГПа і температурі: а) T=1700 °C; б) T=1900 °C.

Мінімальна температура, при якій спостерігається алмазоутворення в системі Fe–Mg–C за результатами рентгенофазового аналізу склала T=1700 °C. Максимальна температура для кристалоутворення, яка визначена для сплавурозчинника Fe+30 ат. % Mg – 1900 °C; при вмісті магнію 50 і 70 ат. % – 2000 °C.

Як видно з табл. 5. 1, область стабільності алмазу має досить широкий інтервал і по температурі, і по концентрації. При тиску 7,7 ГПа для сполук складу Fe–50 ат. % Mg, Fe–70 ат. % Mg область стабільності алмазу має інтервал 250–300 °C.



б

Г



а

Рис. 4. 4. Спонтанні кристали алмазу, отримані в ростовій системі Fe-Mg-C при *P*=7,7 ГПа і *T*=1700–2000 °C: а, б – кристали кубічного габітусу розміром ~1 мм, 100–300 мкм, відповідно; в, г – голки з максимальною довжиною 700 мкм – 1,3 мм, відповідно.

Результати спонтанної кристалізації, отримані на сполуках з вмістом магнію 30, 50, 70 ат. % дозволили оцінити середню лінійну швидкість росту: 1,2 мм/год і 1,5–2 мм/год для кристалів типу І*b* і ІІ*b*, відповідно.

#### 4. 2. Нова фаза високого тиску (Fe,Mg)<sub>4</sub>C в системі Fe–Mg–C

Слід зазначити, що сполуку (Fe,Mg)<sub>4</sub>С отримано нами вперше [142]. Дифракційні відбиття нової фази добре індиціюються в кубічній сингонії з періодом ґратки *а*≈0,38 нм. Значення періоду кристалічної ґратки, характерне розташування ліній на дифрактограмі (рис. 4. 3) і співвідношення їх інтенсивностей можуть свідчити про те, що ця фаза ізоструктурна подвійному карбіду Fe<sub>4</sub>C [143]. Дійсно, виконані для зразків двох складів розрахунки (табл. 4. 4) підтверджують правильність цього припущення; взаємодія компонентів у системі Fe–Mg–C супроводжується утворенням потрійного карбіду (Fe,Mg)<sub>4</sub>C, у якому вуглець займає фіксоване положення 1*a*, а залізо і магній статистично розміщаються в положенні 4*e* [144]. У цілому, структуру (Fe,Mg)<sub>4</sub>C формує укладка тетраедрів з атомів Fe/Mg, частина з яких центрована атомами вуглецю.

Таблиця 4.4

Атом	Позиція	Заповнення	X	Y	Ζ		
Fe+30 ат. % Ма	g–C						
Me	1a	1,00(00)	0,249(2)	0,249(2)	0,249(2)		
С	<i>4e</i>	1,00(00)	0	0	0		
Me		0,70 Fe+0,30	Mg				
Просторова гру	упа	P43m					
Період ґратки,	HM	a = 0,38622(1	)				
Температурна	поправка, нм <sup>2</sup>	$B = 0,44(3) \cdot 10$	10-2				
Фактор розбіж	ності	$R_I = 0,027$					
Fe+70 ат. % Ма	g–C						
Me	1a	1,00(00)	0,248(3)	0,248(3)	0,248(3)		
С	<i>4e</i>	1,00(00)	0	0	0		
Me		0,30 Fe+0,70 Mg					
Просторова гру	упа	P43m					
Період ґратки,	HM	a = 0,38473(6	)				
Температурна	поправка, нм <sup>2</sup>	$B = 2,16(2) \cdot 10^{-2}$					
Фактор розбіж	ності	$R_I = 0,038$					

Кристалографічні дані потрійного карбіду (Fe,Mg)4C (структура типу Fe4C)

Зі збільшенням вмісту магнію у вихідних сплавах періоди ґратки фази (Fe,Mg)<sub>4</sub>C суттєво зменшуються (табл. 4. 1); особливо це помітно для зразків, отриманих при високих температурах (1900 і 2000 °C, рис. 4. 5). Спостерігається зменшення параметра ґратки від часу витримки (рис. 4. 6) в результаті збільшення розчинності магнію в карбіді Fe<sub>4</sub>C з часом при постійній температурі.



Рис. 4. 5. Залежність періоду кристалічної гратки карбіду (Fe,Mg)<sub>4</sub>C, отриманого при різних температурах, від вмісту магнію у вихідній шихті.



Рис. 4. 6. Залежність періоду кристалічної ґратки карбіду (Fe,Mg)<sub>4</sub>C від часу витримки при *P*=7,7 ГПа і *T*=1700 °C.

Однак, питання про те, чи є ця фаза індивідуальною потрійною сполукою або являє собою безперервний ряд твердих розчинів на основі подвійного карбіду Fe<sub>4</sub>C, вимагає додаткових досліджень.

4. 3. Можливість вирощування монокристалів алмазу методом температурного градієнта

Метод градієнта, температурного вперше запропонований для вирощування алмазу [145, 146] використовується для одержання структурно досконалих монокристалів у ростових системах Fe-Al, Fe-Co-Ti, Fe-Co-Zr [147]. Сутність методу полягає в дифузійному переносі вуглецю в рідкому металевому розплаві із зони з високою температурою в зону з низькою температурою, у якій розташовується затравка для кристалізації алмазу. Головним визначальним діаграмним аспектом є наявність лінії ліквідусу з достатнім нахилом *dt/dc* для здійснення процесу переносу вуглецю. Для вивчених у цей час Р, Т, с-діаграм стану системи магній-вуглець [43-45, 135], (рис. 1. 10, 3. 14) у діапазоні концентрацій з вмістом вуглецю від 30 до 70 ат. % таких ліній плавлення не виявлено, і тому підстав сподіватися на здійснення процесу вирощування алмазу таким методом у цій системі немає.

Наше припущення про ймовірну зміну лінії ліквідус у потрійних системах Mg–Zn–C і Mg–Fe–C було ретельно перевірено і не підтвердилося в наших дослідженнях; експерименти з використанням розчинників Mg–31 Zn at. % (Mg–55 Zn мас. %) не давали росту затравочних кристалів у діапазоні тисків до 8,2 ГПа і температурах до 2200 °C [148]. Сплави-розчинники для цього було виготовлено з компонентів високої чистоти в компанії ACI Alloys Inc, США, яка має пріоритет в одержанні високочистих магнію і цинку та сплавів на їх основі.

У сплавах системи Fe–Mg–C з вмістом магнію 30, 50 і 70 ат. % при тисках 7,7 ГПа і температурах 1700–2000 °C ріст затравочних кристалів не було отримано через утворення великої кількості спонтанних кристалів (п. 4. 2), які пригнічували ріст затравки у всьому дослідженому діапазоні тисків і температур.

Відомо, що в системі Fe–8 ат. % Al [149] можливо вирощувати структурно досконалі монокристали алмаза типу II*a* методом температурного градієнта. Тому становило інтерес провести експерименти по вирощуванню монокристалів алмазу на затравці в системі Fe–Mg–Al–C з різним вмістом

магнію [150]. Сплави на основі заліза з вмістом Al 6–10 ат. % і Mg 10–30 ат. % (табл. 4. 5) було отримано шляхом сплавки порошків вихідних металів і використано для проведення експериментів методом температурного градієнта за схемою, представленої на рис. 2. 3 при тисках 7,2–8,2 ГПа і температурах 1700–1900 °C. Тривалість циклів вирощування становила 10 – 60 хвилин.

Загальна картина вирощування монокристалів алмазу в системі Fe–Mg– Al–C виглядає наступним чином. Збільшення кількості магнію в розчиннику від 0 до ~30 ат. % дає можливість одержувати методом температурного градієнта структурно досоконалі монокристали, при цьому температура вирощування суттєво збільшується в порівнянні з використанням розчинника Fe–Al, для сплавів з 10, 15, 20, 25, 30 % ця температура становить 1700–1900 °C (табл. 4. 5).

Таблиця 4.5

y chinabax i c 1016 Al pishol o chinady									
	Склад сплаву-			Т	Середня швидкість				
№ п/п	розчинника,	T, ⁰C	Р, ГПа	ТИП	ро				
	ат %		,	кристала	масова,	лініина,			
	u1. 70				мг/год	мм/год			
1	Fe <sub>83</sub> -Mg <sub>10</sub> -Al <sub>7</sub>	1700-1750	7,5	IIa					
2	Fe <sub>82</sub> -Mg <sub>10</sub> -Al <sub>8</sub>	-//-	-//-	-//-	3	1,10			
3	Fe78-Mg15-Al7	-//-	_//_	-//-	6,1	_//_			
4	Fe77-Mg15-Al8	_//_	_//_	-//-	6,1	1,80			
5	Fe <sub>73</sub> -Mg <sub>20</sub> -Al <sub>7</sub>	-//-	-//-	-//-	9,1	_//_			
6	Fe <sub>72</sub> -Mg <sub>20</sub> -Al <sub>8</sub>	-//-	-//-	-//-	9,1	1,81			
7	Fe <sub>67</sub> -Mg <sub>25</sub> -Al <sub>8</sub>	-//-	-//-	-//-	10	1,97			
8	Fe <sub>62</sub> -Mg <sub>30</sub> -Al <sub>8</sub>	1800-1900	-//-	IIb	-//-	_//_			
9	Fe <sub>42</sub> -Mg <sub>50</sub> -Al <sub>8</sub>	-//-	-//-	IIb*	>10	>2,0			
10	Fe <sub>32</sub> -Mg <sub>60</sub> -Al <sub>8</sub>	-//-	8,2	_//_	-//-	-//-			

Умови вирощування і швидкості росту монокристалів алмазу, отриманих у сплавах Fe–Mg–Al різного складу

\*недосконалі кристали

Монокристали алмазу, отримані методом температурного градієнта в сплавах-розчинниках Fe–Mg–Al і їх характеристики наведено в табл. 4. 6.

При збільшенні часу вирощування відбувається взаємодія хлористого цезію, що міститься в деталях ростової комірки, з розчинником, у результаті чого порушується конфігурація комірки, сильно змінюються параметри резистивного нагріву, що приводить до припинення процесів переносу вуглецю і росту кристала. Найменша і найбільша тривалість циклу вирощування за такою схемою становила приблизно 40 і 90 хв, тому для вирощування зразків, характеристику яких наведено в таблиці 4.6, було обрано тривалість циклу вирощування 60 хв.

Таблиця 4.6

# Монокристали алмазу типу II*a*, отримані при вирощуванні з використанням розчинника Fe–Mg–Al протягом 1 год

N⁰	№ експ.	Склад сплаву- розчинника, ат. %	Маса, карат/мг	Макс. розмір, мм	Розвиток граней {100}-{111}-{113}, %	Зовнішній вигляд кристала
1	306	Fe67–Mg25–Al8	0,0550/11	2,05	70-20-10	
2	307	Fe <sub>67</sub> -Mg <sub>25</sub> -Al <sub>8</sub>	0,0475/9,5	1,85	30-50-20	
3	308	Fe <sub>67</sub> –Mg <sub>25</sub> –Al <sub>8</sub>	0,0525/10,5	1,90	30-60-10	
4	309	Fe <sub>67</sub> -Mg <sub>25</sub> -Al <sub>8</sub>	0,0575/11,5	2,20	80-20-0	
5	311	Fe <sub>67</sub> -Mg <sub>25</sub> -Al <sub>8</sub>	0,0450/9,0	1,95	70-30-10	
6	312	Fe <sub>67</sub> –Mg <sub>25</sub> –Al <sub>8</sub>	0,0425/8,5	1,85	60-30-10	
7	326	Fe <sub>67</sub> -Mg <sub>25</sub> -Al <sub>8</sub>	0,045/9,0	1,75	50-30-20	
8	328	Fe <sub>67</sub> –Mg <sub>25</sub> –Al <sub>8</sub>	0,0525/10,5	1,90	20-50-30	8
9	350	Fe <sub>67</sub> -Mg <sub>25</sub> -Al <sub>8</sub>	0,0500/10,0	2,00	50-40-10	
10	351	Fe72–Mg20–Al8	0,0475/9,5	1,85	50-40-10	
11	355	Fe <sub>72</sub> -Mg <sub>20</sub> -Al <sub>8</sub>	0,0450/9,0	1,75	25-45-30	
12	356	Fe <sub>72</sub> -Mg <sub>20</sub> -Al <sub>8</sub>	0,0425/8,5	1,60	30-50-20	

Продовження таблиці 4.6

N₂	№ експ.	Склад сплаву- розчинника, ат. %	Маса, карат/мг	Макс. розмір, мм	Розвиток граней {100}-{111}-{113}, %	Зовнішній вигляд кристала
13	357	Fe72-Mg20-Al8	0,0525/10,5	1,85	10-75-15	
14	359	Fe <sub>72</sub> -Mg <sub>20</sub> -Al <sub>8</sub>	0,0400/8,0	1,45	10-80-10	
15	340	Fe77–Mg15–Al8	0,0325/6,5	1,85	25-65-10	
16	341	Fe77–Mg15–Al8	0,0350/7,0	2,10	20-65-15	0
17	343	Fe77-Mg15-Al8	0,0325/6,5	1,75	60-30-10	
18	349	Fe77–Mg15–Al8	0,0275/5,5	1,50	40-40-20	
19	352	Fe77-Mg15-Al8	0,0275/5,5	1,65	30-60-10	0
20	353	Fe77-Mg15-Al8	0,0250/5,0	1,35	20-50-30	
21	365	Fe <sub>82</sub> -Mg <sub>10</sub> -Al <sub>8</sub>	0,0125/2,5	1,0	30-40-30	
22	378	Fe <sub>82</sub> -Mg <sub>10</sub> -Al <sub>8</sub>	0,0175/3,5	1,2	10-80-10	

При збільшенні вмісту магнію до 30 ат. % і більше на ІЧ-спектрах вирощених кристалів спостерігається пік при 2810 см<sup>-1</sup>, який відповідає концентрації бору (2,7 $\cdot$ 10<sup>15</sup> – 6,8 $\cdot$ 10<sup>15</sup>) см<sup>-3</sup> (0,015 – 0,05 ррт) при вмісті магнію 30–40 ат. % у сплаві-розчиннику; зі збільшенням вмісту магнію в розчиннику до 50 ат. % і вище концентрація бору підвищується і становить (1,0 $\cdot$ 10<sup>16</sup> – 6,5 $\cdot$ 10<sup>16</sup>) см<sup>-3</sup> і більше. Таке збільшення кількості магнію в сплаві-розчиннику приводить до росту кристалів блакитного і чорного кольору; при цьому швидкості росту зростають до 3,5 мм/год і структурна досконалість кристалів

суттєво погіршується – на кристалах спостерігаються елементи скелетного росту і дендритні утворення.

### 4. 4. Особливості росту, габітус кристалів алмазу, що були вирощені у системі Fe–Mg–Al–C

Вирощування монокристалів алмазу було виконано з використанням схеми комірки (рис. 2. 4), яка дозволяє задавати середнє значення градієнта температури ~10 °С/мм; при таких значеннях градієнта температури було отримано структурно досокналі зразки монокристалів алмазу, які містили в деяких випадках 1-2 включення розміром 0,1–0,3 мм в полі зору оптичного мікроскопа при збільшенні х56. Приблизно половина всіх вирощених у таких умовах монокристалів включень не містила. Збільшення градієнта температури приводило до зростання як числа включень у вирощених кристалах, так і до збільшення їх розміру (до 0,8–1 мм); виходячи із цього збільшувати величину середнього значення градієнта температури не мало сенсу. Зменшення градієнта температури в ~ 2 рази знижує масову швидкість росту в 1,2–1,3 рази; при цьому кількість включень у зразках і їх розмір практично не змінюється.

Експериментально визначені масові швидкості росту при градієнті температури 10 °С/мм, що використовавався для вирощування склали від 3 до 10 мг/год, лінійні швидкості становили 1,1–1,97 мм/год (табл. 4. 5).

Для кристалів, вирощених у системі Fe-Mg-Al-C, спостерігається два основні габитусні типи – кубооктаедричний і октаедричний, при цьому в обох випалках на леяких кристалах спостерігається формування граней тетрагонтриоктаедра {113} у вигляді смуг, що притупляють, на ребрах між гранями куба і октаедра, табл. 4. 5. Отримані результати добре узгоджуються з нещодавно опублікованими даними [85], які свідчать про те, що збільшення вмісту магнію понад 45-50 ат. % приводить до зменшення розвитку граней куба {100} і формуванню антискелетних кристалів; ця особливість пояснюється осадженням кисню з деталей збірки ростової комірки, у першу чергу через плавлення периклаза (MgO).

# 4. 5. Закономірності зміни швидкостей росту монокристалів алмазу в ростових системах з магнієм

Звертає на себе увагу, що масові швидкості росту кристалів у системі Fe– Mg–Al–C хоча і менші швидкостей росту, які спостерігаються в ростовій системі Mg–C (п. 3. 4, табл. 3. 10), однак вони перевищують швидкості росту алмазу в системі Fe–Al–C у 5–8 раз [8]. Лінійні швидкості росту при цьому перевищують швидкості росту в системі Fe–Mg–C ( до 9,2 ат. % магнію) в 3,5–5 раз [141]. Зменшення вмісту магнію до 10 ат. % і нижче приводить до зниження швидкості росту, однак при цьому швидкість росту кристалів у системі Fe–Mg– Al–C все одно перевищує швидкості росту в системі Fe–Al–C у 2,5 рази [8].

Раніше авторами роботи [87] також було встановлено високі швидкості росту в системах з магнієм; швидкість росту кристалів підвищується від 0,01 до 6–8,5 мм/год при підвищенні температури вирощування від 1500 до 1900 °C [87]. У системі Mg–Ge–C з вмістом 90 ат. % Mg [86] швидкість росту зростає від 3,3 мкм/год до 4,2 мм/год при підвищенні температури від 1500 до 1900 °C. При цьому в роботі [85] при вирощуванні в системі Mg–Cu–Ni–C при температурі 1550 °C з вмістом магнію 50 ат. % лінійна швидкість росту становить усього лише 0,1 мм/год. Автори [87] вказують на існування індукційного періоду зародкоутворення алмазу в системах з магнієм, який зменшується з підвищенням температури вирощування від 17,5 год при 1500 °C до практично 0 при 1900 °C.

Загальний вплив вмісту магнію в ростовій системі і температури вирощування алмазів на швидкості росту полягає в наступному. У системі Mg– С швидкості росту максимальні, вони становлять 3–5 мм/год, що в 8–10 раз вище, чим для кристалів алмазу, отриманих у традиційних системах з перехідними металами [8]. У наших експериментах при легуванні системи Fe–C магнієм швидкості росту кристалів алмазу знижуються в 2,5–3 рази (п. 4. 1), у порівнянні зі швидкостями росту в системі Mg–C. Легування магнієм системи Fe–Al–C (п. 4. 3) приводить до зниження швидкості росту в 3 рази в порівнянні зі швидкістю росту в системі Mg-C і в 1,2 рази в порівнянні із системою Fe-Mg-C.

Як відзначалося раніше [82–84], більш високе значення швидкостей росту в розчинниках з використанням магнію в порівнянні із традиційними системами (Fe–C, Ni–C, Fe–Ni–C, Fe– Ni–Co–C) є наслідком впливу магнію. Однак, слід мати на увазі, що температура вирощування кристалів у розчинрозплавних системах з магнієм на 200–300 °C і більше перевищує значення, необхідні для перетворення графіт–алмаз при використанні сплавів перехідних металів. Тому потрібно вважати, що більш високі температури дозволяють збільшити кількість вуглецю, який переноситься в результаті дифузії. Це знаходить підтвердження в роботах з вирощування монокристалів алмазу в розчинниках Fe–Co–Zr і Fe–Co–Ti [151, 152], у яких показано, що при збільшенні температури вирощування на 100–150 °C (у порівнянні з розчинниками Fe–Ni) масові швидкості росту зростають на 20–25 %. При цьому, безсумнівно, що крім збільшення швидкості дифузії і пов'язана із цим швидкість переміщення ступеней росту на гранях кристала.

Наведений вище висновок щодо впливу температури вирощування на швидкість росту показовий в більшій мірі для ростових систем із чистим магнієм (п. 3. 1), у яких лінійні швидкості росту досягають 5 мм/год для спонтанних кристалів і масові швидкості 24–38 мг/год для кристалів, отриманих вирощуванням із графіту на затравку; для сплавів Fe–Mg–C і Fe–Mg–Al–C лінійні швидкості росту становлять 1–2 мм/год і 1,1–3,5 мм/год, відповідно.

Проведені нами дослідження і розраховані за результатами експериментів швидкості росту в системах Mg–C, Fe–Mg–C і Fe–Mg–Al–C дають можливість припустити, що високі швидкості росту кристалів алмазу в системах з магнієм є наслідком високих температур вирощування.

#### 4. 6. Висновки по розділу

1. Вперше встановлено, що в системах Fe–Mg–C, Fe–Mg–Al–C при P=7,7-8,2 і T=1700-2000 °C з вмістом магнію 30–70 ат. % і 10–60 ат. %, відповідно, спостерігається утворення і ріст алмазу; при 7,7 ГПа для сплавів Fe–30 ат. % Mg область стабільності алмаза становить 1700÷1900 °C, для Fe–50 ат. % Mg, Fe–70 ат. % Mg – 1700÷2000 °C.

2. Встановлено що в системі Fe–Mg–C при вмісті магнію 30, 50, 70 ат. % при мінімальній температурі кристалізації T=1700 °C у результаті розчин-розплавної кристалізації утворюються кристали типів Ib і IIb; підвищення температури приводить до зменшення кількості кристалів типу Ib і збільшенню кількості кристалів типу IIb; швидкості росту склали 1–1,2 мм/год і 1,5–2 мм/год для кристалів типу Ib і IIb, відповідно.

3. Вперше в сплавах Fe–Mg у діапазоні концентрацій 30–70 ат. % Mg з вуглецем при P=7,7 ГПа і T=1700–2000 °C встановлено утворення сполуки (Fe,Mg)<sub>4</sub>C кубічної сингонії з періодом ґратки *а*≈0,38 нм; збільшення вмісту магнію у вихідних сплавах приводить до істотного зменшення періодів ґратки фази (Fe,Mg)<sub>4</sub>C.

4. Вперше з використанням сплаву-розчинника на основі Fe– 8 ат. % Al з додаванням магнію 10–25 ат. % при P=7,5 і T=1700-1750 °C методом температурного градієнта вирощено структурно досконалі монокристали алмазу типу IIa; встановлено, що збільшення кількості магнію приводить до збільшення швидкостей росту – масових в 3 рази з ~3 до 10 мг/год і лінійних в ~ 2 рази з 1,10 до 2 мм/год; збільшення вмісту магнію в розчиннику  $\geq 30$  ат. % приводить до утворення монокристалів типу II*b*.

5. Узагальнення отриманих результатів по впливу вмісту магнію в ростовій системі і температури вирощування алмазів на швидкості росту дозволяють укласти, що:

– для досліджених ростових систем у розчиннику на основі чистого магнію швидкості росту максимальні, вони становлять 3–5 мм/год, що в 8–

10 раз вище, ніж для кристалів алмазу, отриманих у традиційних системах з перехідними металами;

 при легуванні системи Fe–C магнієм швидкості росту кристалів алмаза знижуються в 2,5–3 рази, у порівнянні зі швидкостями росту в системі Mg–C;

– легування магнієм системи Fe–Al приводить до зниження швидкості росту в 3 рази в порівнянні зі швидкістю росту в системі Mg–C і в 1,2 рази в порівнянні із системою Fe–Mg–C.

Істотне збільшення швидкостей росту в розчинниках, що містять магній, можна пояснити тим, що температури кристалізації, що відповідають області стабільності алмазу на *P*, *T*–діаграмі вуглецю, значно вище, на 300–600 °C, ніж температури для сплавів-розчинників, що використовуються для вирощування алмазу в області термодинамічної стабільності – Fe–C, Ni–C, Fe–Ni–C, Fe–Co–C, Fe–Al–C і т. д.

6. Аналіз форм росту кристалів, отриманих у ростових системах Fe– Mg–C, Fe–Mg–Al–C дозволяє зробити висновок, що для першої з них характерний кубічний (переважно) і кубооктаедричний габітус із присутністю видовжених форм росту у вигляді голок довжиною до 1,3 мм; для другої ростової системи при використанні методу температурного градієнта спостерігається ріст кристалів кубічного й кубооктаедричного габітусів з розвитком граней {100} від 10 до 80 %, {111} від 20 до 80 %, а також граней тетрагонтриоктаедра {113} від 10 до 30 %.

7. Отримані дані по вирощуванню монокристалів методом температурного градієнта на затравці в сплавах Fe–Mg–Al дозволяють застосувати їх для розробки дослідно-лабораторної, дослідно-промислової і промислової технологій одержання алмаза, оскільки величини тисків і температур, які необхідні для здійснення процесів кристалізації, технічно цілком досяжні при використанні сучасної апаратури високого тиску.

## ДЕФЕКТНО-ДОМІШКОВИЙ СКЛАД МОНОКРИСТАЛІВ АЛМАЗУ, ЩО БУЛИ ВИРОЩЕНІ У СИСТЕМАХ З МАГНІЄМ

# 5. 1. Входження домішки бору в монокристали, що були вирощені в системі Mg–C

Кристали алмазу, вирощені методом спонтанної кристалізації, мали різну інтенсивність забарвлення, від безбарвних до темно-синіх (п. 3. 1); методами ІЧ-спектроскопії було досліджено дефектно-домішковий склад вирощених кристалів і визначено кількість домішки бору в таких кристалах [153, 154].

Дослідження зразків розміром менш 100 мкм ( $\mathbb{N}$  130, табл. 5. 1), які було вирощено при P=7,7 ГПа, T=1770 °С (п. 13, табл. 3. 1), проводили методом дифузного відбиття, який дозволяє проводити якісні і кількісні дослідження зразків різної кристалографічної будови; при застосуванні цього методу при потраплянні інфрачервоного випромінювання на зразок частина випромінювання відбивається безпосередньо від поверхні, а частина проникає вглиб зразка і виходить назад, зазнаючи розсіювання на неоднорідностях внутрішньої структури матеріалу.

На спектрі дифузного відбиття в однофононній області домінує система смуг D' [155] з характерними піками при 1332, 1290, 1250, 1050, 960 см<sup>-1</sup> (рис. 5. 1). Центр D' представляє собою пару домішкових атомів азоту і бору, що перебувають у сусідніх вузлах ґратки [142]. D'-центр є парамагнітним. Поява в спектрі повносиметричного решіточного коливання алмазу при 1332 см<sup>-1</sup> обумовлена дипольним моментом, що виникає в результаті поляризації зв'язку при переході зайвого електрона від азоту до бору [156].

В області прояву власних коливань ґратки спостерігається система смуг поглинання, пов'язана з нескомпенсованим бором з характерними піками при 2460, 2810 і 2920 см<sup>-1</sup>. Вони пов'язані з переходами в перший, другий і третій збуджені стани в одиночному атомі бору в позицію, що заміщує [142]; перехід у другий і третій збуджені стани супроводжується іонізацією центрів  $B_s$ . В області багатофононного поглинання спостерігається система смуг при 3726 і 4098 см<sup>-1</sup>. У порівнянні з лініями 2460, 2810 і 2920 см<sup>-1</sup> ці лінії більш слабкі, але також відносяться до електронних переходів у домішковому атомі бору і є результатом взаємодії з коливаннями ґратки частотою  $LO(L) \approx 0,159$  еВ [157].



Рис. 5. 1. Спектр дифузного відбиття спонтанних монокристалів алмазу розміром менше 100 мкм, вирощених при P=7,7 ГПа, T=1770 °C (п. 13, табл. 3. 1); на вставці в збільшеному вигляді пік 1010 см<sup>-1</sup>, який відноситься до кремнію [16], проявляється поряд з характеристичними піками домішки бору.

Концентрація нескомпенсованого бору в таких кристалах досягає  $3,4\cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> (1,9 ppm), скомпенсированного –  $5,4\cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> (3,06 ppm).

В ІЧ-спектрах спонтанних кристалів у деяких випадках спостерігався пік при 1010 см<sup>-1</sup> (рис. 5. 1), який вказує на присутність у кристалах алмазу домішки кремнію; як показано в роботі [16] цей пік пов'язаний з утворенням пари атом кремнію—вакансія; він також спостерігався раніше в роботі [158] при легуванні кремнієм ростової системи для вирощування монокристалів алмазу. Для безбарвних спонтанних кристалів кубічного габітусу, як у центральній їхній частині, так і на периферії спостерігаються смуги поглинання, характерні для скомпенсованої і нескомпенсованої домішки бору (рис. 5. 2, а, б). Розрахунок вмісту бору в різних частинах кристалів показує, що він практично однаковий (табл. 5. 1).

Звертає на себе увагу те, що збільшення кількості D'-центрів у кристалі приводить до деформації кристалічної ґратки, в результаті чого на картинах IЧспектрів власні коливання ґратки не проявляються (рис. 5. 2, а) або проявляються слабко (рис. 5. 2, б).

Характерні смуги поглинання для домішки бору, описані вище, спостерігалися в ІЧ-спектрах усіх кристалів алмазу, вирощених у системах Mg– C, Fe–Mg–C, а також у кристалах алмазу, вирощених у системі Fe–Mg–Al–C методом температурного градієнта з використанням сплавів з вмістом магнію вище 30 ат. %.

Концентрація нескомпенсованого бору в безбарвних кристалах кубічного габітусу, розрахована згідно з методикою, наведеною в п. 2. 9, змінюється від  $3,4\cdot10^{17}$  до  $6,2\cdot10^{17}$  см<sup>-3</sup> (1,9–3,5 ррm), скомпенсованого – від  $2,8\cdot10^{17}$  до  $5,4\cdot10^{17}$  см<sup>-3</sup> (2,3–3,1 ррm).

Підвищення температури вирощування приводить до збільшення вмісту нескомпенсованої домішки бору в кристалах від  $6,4\cdot 10^{17}$  до  $7,3\cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> (3,6–4,1 ppm) (табл. 5. 1), кристали набувають помітного блакитного відтінку. Для кристалів синього кольору концентрація нескомпенсованої домішки бору підвищується до  $8,8\cdot 10^{17}$ – $1,1\cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> (4,99–6,4 ppm).

Проведені експерименти по вирощуванню кристалів алмазу в системі Mg–C показали, що при спонтанній кристалізації підвищення температури вирощування приводить до збільшення швидкості дифузії атомів бору на фронті кристалізації і, як наслідок, збільшенню кількості домішки бору у вирощених кристалах; збільшення температури вирощування на 200 °C приводить до підвищення кількості бору в кристалах в ~ 3 рази (рис. 5. 3) і зміни кольору; кристали безбарвні при 1700–1829 °C та стають блакитними при 1900 °C і синіми при 2000 °C.

#### Таблиця 5. 1

# Вміст домішкового бору в кристалах алмазу типу IIb, отриманих методом спонтанної кристалізації в системі Mg–C при *P*=7,7 ГПа і *T*=1770–2000 °C

Зразок кристала, колір	Температура вирощування, °С	Зона	$N_A - N_D,$ cm <sup>-3</sup>	< <i>N</i> <sub><i>A</i></sub> - <i>N</i> <sub><i>D</i></sub> >, см <sup>-3</sup>	N <sub>A</sub> -N <sub>D</sub> , ppm	< <i>N</i> <sub><i>A</i></sub> - <i>N</i> <sub><i>D</i></sub> >, ppm	<i>N<sub>B</sub></i> , см <sup>-3</sup>	< <i>N</i> <sub><i>B</i></sub> >, см <sup>-3</sup>	<i>N</i> <sub>B</sub> , ppm	< <i>N</i> <sub><i>B</i></sub> >, ppm
130, безбарвний	1770		$3, 4 \cdot 10^{17}$	3,4·10 <sup>17</sup>	1,9	1,9	$5, 4 \cdot 10^{17}$	$5,4 \cdot 10^{17}$	3,1	3,1
133.2, безбарвний	1829	a b	$4,8{\cdot}10^{17} \\ 5,1{\cdot}10^{17}$	4,95·10 <sup>17</sup>	2,7 2,9	2,8	$3,0.10^{17} 5,2.10^{17}$	$4,1\cdot 10^{17}$	1,7 2,9	2,3
133.3, безбарвний	1829	a b c	$6,2 \cdot 10^{17} 5,0 \cdot 10^{17} 7,3 \cdot 10^{17}$	$6,2 \cdot 10^{17}$	3,5 2,8 4,1	3,5	$\begin{array}{c} 4,16\cdot10^{17} \\ 4,16\cdot10^{17} \\ 5,2\cdot10^{17} \end{array}$	4,5·10 <sup>17</sup>	2,4 2,4 2,9	2,6
133.5, безбарвний	1829	a b c	$\begin{array}{c} 4,7\!\cdot\!10^{17} \\ 7,9\!\cdot\!10^{17} \\ 4,1\!\cdot\!10^{17} \end{array}$	5,6·10 <sup>17</sup>	2,6 4,5 2,3	3,1	$2,6 \cdot 10^{17} 3,5 \cdot 10^{17} 2,3 \cdot 10^{17}$	2,8·10 <sup>17</sup>	1,5 1,98 1,3	1,6
135.1, блакитний	1900		7,3·10 <sup>17</sup>	$7,3 \cdot 10^{17}$	4,1	4,1	5,2·10 <sup>17</sup>	5,2·10 <sup>17</sup>	2,95	2,95
135.4, блакитний	1900		6,4·10 <sup>17</sup>	6,4·10 <sup>17</sup>	3,6	3,6	6,9·10 <sup>17</sup>	6,9·10 <sup>17</sup>	3,9	3,9
139.1, синій	2000		$1,1.10^{18}$	$1, 1 \cdot 10^{18}$	6,4	6,4	$1,7.10^{18}$	$1,7.10^{18}$	9,6	9,6
140.3, синій	2000		8,8·10 <sup>17</sup>	8,8·10 <sup>17</sup>	4,99	4,99	2,8·10 <sup>18</sup>	$2,8 \cdot 10^{18}$	15,9	15,9



б

Рис. 5. 2. ІЧ-спектри безбарвних зразків кристалів алмазу кубічного габітусу (№133), вирощених при: *P*=7,7 ГПа, *T*=1829 °С (п. 16, табл. 3. 1); проявляються піки, що відносяться до скомпенсованої (1332, 1290 см<sup>-1</sup>) і нескомпенсованої (2460, 2810, 3726 см<sup>-1</sup>) домішки бору.

Таким чином, характерною рисою дослідженої системи Mg-C є те, що напівпровідникові властивості монокристалів алмазу можна одержувати без використання борвмісних добавок шляхом збільшення температури вирощування до 1900–2000 °C.

Залежність вмісту нескомпенсованої домішки бору в кристалах від температури вирощування може бути описана поліномом:



 $Y=1,83\cdot10^{20}-2,93\cdot10^{17}X+1,55\cdot10^{14}X^2+2,70\cdot10^{10}X^3$ 

Рис. 5. 3. Залежність вмісту нескомпенсованого бору ( $N_A$ - $N_D$ ) в кристалах алмазу, отриманих у системі Mg–C від температури вирощування.

Для дослідження властивостей **нарощеного на затравку** шару з отриманих монокристалів було виготовлено плоскопаралельні пластини (рис. 3. 16–3. 18); кристали були зорієнтовані відносно граней куба і октаедра (п. 3. 4).

На рис. 5. 4 представлено типові ІЧ-спектри, отримані при скануванні затравочного кристала і нарощеного шару.



Рис. 5. 4. ІЧ-спектри монокристала алмазу, вирощеного в системі Mg–C нарощуванням із графіту на затравку: 1–область затравочного кристала, тип *Ib*; 2–нарощений шар, тип *IIb*.

Встановлено, що головною особливістю дефектно-домішкового складу нарощеного шару монокристалів є прояв смуг поглинання при 2460 і 2810 см<sup>-1</sup>, які вказують на наявність у кристалі нескомпенсованої домішки бору ( $N_A$ - $N_D \approx$ (3–3,5)·10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup>); це дозволяє віднести вирощені кристали алмазу до типу IIb. У той же час в однофононній області відсутні смуги поглинання, відповідні до атомів азоту. Отримані дані дозволяють стверджувати, що в системі, що досліджувалась, можливо отримувати алмази з вмістом азоту <10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>, внаслідок його обмеженого входження на фронті кристалізації в умовах вирощування при високих тисках і температурах. Слід зазначити, що тип затравочного кристала Іb зі смугами поглинання 1345 і 1135 см<sup>-1</sup>, згідно з даними IЧ-спектроскопії, не змінюється після впливу тиску *P*=7,4 ГПа і температури *T*=1950 °C.

Межа поділу затравки і нарощеного шару характеризується плавним зниженням концентрації домішкового азоту від затравки, і вже на відстані

75 мкм від цієї межі домішковий склад алмазу відповідає типу II*b* з невеликим вмістом домішкових центрів бору ~  $3,4\cdot10^{16}$  см<sup>-3</sup> (рис. 5. 5). Очевидно, плавне зниження концентрації домішкового азоту пов'язане з нерівномірним розподілом областей росту з більшим і меншим вмістом нескомпенсованого бору на фронті кристалізації [159].



Рис. 5. 5. Спектри ІЧ-поглинання кристала алмазу типу ІІ*b*, отримані в різних точках нарощеного шару (фотографія на вставці) на грані октаедра.

Профільний аналіз ІЧ-спектрів уздовж межі поділу затравочний кристалнарощений шар (рис. 5. 6) показав, що дефектно-домішковий склад відповідає типу ІІ*b*, концентрація домішкового бору практично не змінюється, що свідчить про відсутність можливої зональності в нарощеному шарі.



Рис. 5. 6. Спектри IЧ-поглинання кристала алмазу типу IIb уздовж межі поділу (фотографія на вставці) затравочний кристал–нарощений шар.

Використання при вирощуванні монокристалів алмазу як джерела вуглецю синтетичних графітів приводить до того, що нарощений шар містить азот у вигляді парамагнітних дефектів, що проявляється в спектрах поглинання характерними піками слабкої інтенсивності при 1345, 1135 см<sup>-1</sup> (рис. 5. 7, крива 3), оскільки протягом часу вирощування парамагнітний азот арегується в пари і на спектрах поглинання піки 1282 і 1215 см<sup>-1</sup> більш інтенсивні (рис. 5. 7, криві 1, 2). Вміст азоту у вирощених кристалах складає  $4 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> (240 ррm). При цьому кінетика процесу агрегації при температурі 1950–2100 °C дозволила за період часу витримки 30 хв одержати практично 100 % агрегацію азоту в непарамагнітні комплекси (рис. 5. 8).



Рис. 5. 7. ІЧ-спектри монокристала алмазу, вирощеного в системі Mg–C на затравці із графіту при 1950–2100 °C (зразок № 245): 1 – у центральній області азот перебуває в А-формі (смуги поглинання при 1282 і 1215 см<sup>-1</sup>); 2 – в області нарощеного шару алмазу з парамагнітним азотом (дефекти типу C агреговані в пари, дефект типу A); 3 – в області нарощеного шару алмазу із частковою агрегацією С—A (смуги поглинання при 1282, 1215 см<sup>-1</sup>, і 1345, 1135 см<sup>-1</sup>, що відносяться до C і A дефектів, відповідно).

Використання як джерела вуглецю природного кристалічного графіту або його суміші із сажею не приводило до 100 % агрегації азоту в затравці; спостерігається тільки часткова агрегація С—А. Колір центральної області кристала не змінювався, у той час як жовті області на периферії затравочного кристала перетворювалися в безбарвні (рис. 5. 9). Очевидно, у кристалі є градієнт ступеня агрегування [160] ; самі кристали можна віднести до змішаного типу Ia+Ib [16]; процес агрегації фіксується в спектрах ІЧпоглинання, наведених на рис. 5. 9.



Рис. 5. 8. ІЧ-спектри затравочного кристала алмазу до (1) і після (2) проведення вирощування при 1950–2100 °С (зразок № 245) з використанням у якості джерела вуглецю синтетичного графіту МГ-ОСЧ: 1 – у вихідній затравці азот міститься у вигляді парамагнітних дефектів С, тип І*b*; 2 – спостерігається 100 % агрегація азотних дефектів С—А.



Рис. 5. 9. ІЧ-спектри монокристала алмазу типу ІІ*b*, вирощеного в системі Mg–C на затравці із графіту при 1950–2100 °C (зразок № 239) з використанням у якості джерела вуглецю природного кристалічного графіту ГСМ-1 із частковою агрегацією азотних центрів С→A, тип затравочного кристала І*a*+І*b*.

5.2. Вплив вмісту магнію в системі Fe-Mg-C на кількість бору в кристалах

В експериментах по вирощуванню монокристалів алмазу в системі Fe-Mg-C отримано монокристали алмазу розміром 200 мкм–1 мм, кубічного і кубооктаедричного габітусу. Збільшення вмісту магнію в розчин-розплавній системі Fe-Mg-C і температури вирощування приводило до збільшення швидкості росту кристалів, внаслідок чого спостерігалось утворення зростків і двійників.

Колір кристалів варіювався від безбарвних до світло-жовтих, при температурах вирощування вище 1900 °С отримано також кристали блакитного і чорного кольору, кількість яких зростає при збільшенні вмісту магнію у вихідному сплаві.

На спектрах дифузного розсіювання кристалів, вирощених при температурі 1900 °С, присутній широкий спектр смуг поглинання, пов'язаних із присутністю в кристалах домішкових атомів азоту, бору і кремнію (рис. 5. 10).

В області прояву власних коливань ґратки (рис. 5. 10) спостерігається система смуг поглинання, яка пов'язана з нескомпенсованим бором з характерними піками при 2460, 2810 см<sup>-1</sup>. Концентрація нескомпенсованого бору в таких кристалах (рис. 5. 11) при збільшенні вмісту магнію в ростовій системі від 30 до 70 ат. % збільшується в ~ 3 рази (від 5,76·10<sup>16</sup> до 1,70·10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup> або від 0,31 до 0,94 ррт, відповідно) [142].

В однофононній області спостерігаються піки, пов'язані із домішковими атомами азоту у вигляді парамагнітного атома заміщення, С-дефект (1345 і 1135 см<sup>-1</sup>) і у вигляді непарамагнітного А-дефекту (1282 см<sup>-1</sup>). Концентрація парамагнітного азоту зі збільшенням вмісту магнію в ростовій системі практично не змінюється. Концентрація азоту в непарамагнітних А-дефектах досягає максимуму в кристалах, вирощених у ростовій системі, що містить 50 ат. % Mg (5,03·10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>, 286 ppm).



Рис. 5. 10. Спектри дифузного відбиття кристалів алмазу, отриманих у системі Fe–Mg–C при P=7,7 ГПа і T=1900 °C із різним вмістом магнію в сплавірозчиннику: 1 – 30 ат. % Mg; 2 – 50 ат. % Mg; 3 – 70 ат. % Mg. Проявляються піки, пов'язані із домішковими атомами азоту в різній формі: A (1282 см<sup>-1</sup>) і C (1345, 1135 см<sup>-1</sup>), нескомпенсованого бору (2460,2810 см<sup>-1</sup>), кремнію (1420 см<sup>-1</sup>).

На спектрах (рис. 5. 10) присутня смуга поглинання при 1420 см<sup>-1</sup>, яка раніше спостерігалася в кристалах, вирощених з додаванням у ростову систему Si [145], а також у спектрах CVD-кристалів, вирощених на кремнієвій підкладці [161].

Спостерігається (рис. 5. 10) збільшення інтенсивності смуги поглинання при 1080 см<sup>-1</sup> з підвищенням вмісту магнію в ростовій системі, раніше ця смуга спостерігалася в спектрах CVD-кристалів, легованих бором, прояв на спектрах цієї смуги пов'язаний з виникненням деформаційних коливань В–Н [162].

Загальної закономірності впливу кількості магнію в ростовій системі на вміст азоту у вирощених кристалах не встановлено (рис. 5. 11), однак

залежність загального вмісту азоту в кристалах від вмісту магнію в сплаві Fe-Mg-C може бути описана поліномом

$$Y = A_0 + A_1 X + A_2 X^2$$
,

де коефіцієнти рівнянь для різних температур вирощування відповідають наступним значенням:

$$A_0$$
=-2,13·10<sup>20</sup>;  $A_1$ =1,60·10<sup>19</sup>;  $A_2$ =-1,65·10<sup>17</sup>, при T=1700 °C;  
 $A_0$ =1,08·10<sup>21</sup>;  $A_1$ =-3,56·10<sup>19</sup>;  $A_2$ =3,03·10<sup>17</sup>, при T=1800 °C;  
 $A_0$ =-5,44·10<sup>18</sup>;  $A_1$ =3,19·10<sup>18</sup>;  $A_2$ =-3,15·10<sup>16</sup>, при T=1900 °C;  
 $A_0$ =3,18·10<sup>19</sup>;  $A_1$ =-2,73·10<sup>18</sup>;  $A_2$ =1,07·10<sup>17</sup>, при T=2000 °C.



Рис. 5. 11. Залежність загальної концентрації азоту  $N_{3ar.}$  в кристалах алмазу від вмісту магнію в сплаві-розчиннику при різних температурах вирощування, угорі – ця залежність у вигляді y=f(x).

Концентрації домішкових атомів бору і азоту, розраховані по інтенсивності відповідних смуг поглинань згідно з формулами (2.3–2.5), представлено в табл. 5. 2

Вміст домішок бору і азоту в кристалах алмазу, отриманих методом

Сполука	T, °C	$N_A$ - $N_D$ , $ imes 10^{17}$ cm <sup>-3</sup>	N <sub>A</sub> -N <sub>D</sub> , ppm	$N_C, \  imes 10^{19} \  imes m^{-3}$	N <sub>C</sub> , ppm	$N_A, \  imes 10^{19} \  imes 10^{-3}$	$N_A$ , ppm	N <sub>заг.</sub> , ×10 <sup>19</sup> см⁻ <sup>3</sup>	N <sub>заг.</sub> , ppm
	1700	1,26	0,72	4,94	281	6,96	395	11,90	676
Fe-30 ат.	1800	1,4	0,80	8,36	475	19,72	1120	28,08	1595
% Mg	1900	0,68	0,39	3,40	193	2,83	161	6,22	354
	2000	1,34	0,76	1,82	103	2,78	158	4,60	261
	1700	1,85	1,11	5,76	327	11,73	666	17,49	994
Fe-50 ат.	1800	1,28	0,73	1,91	108	3,43	195	5,34	303
% Mg	1900	1,23	0,70	3,09	175	4,52	257	7,61	432
	2000	2,1	1,19	6,18	351	10,05	571	16,23	922
	1700	2,30	1,31	3,20	182	6,65	378	9,85	560
Fe–70 ат. % Mg	1800	2,04	1,16	2,27	129	4,52	257	6,80	386
	1900	1,75	0,99	3,23	184	3,48	198	6,71	381
	2000	2,86	1,63	1,27	722	23,70	1347	36,40	2068

спонтанної кристалізації в системі Fe-Mg-C при P=7,7 ГПа

Залежно від вмісту магнію в сплаві-розчиннику спостерігається зміна концентрації домішки бору у вирощених кристалах (рис. 5. 12). Мінімальна концентрація бору спостерігається у кристалах, вирощених у ростовій системі (Fe–30 ат. % Mg)+C, зі збільшенням вмісту магнію в ростовому середовищі до 70 ат. % і вище концентрація бору у вирощених кристалах збільшується в 1,5–2,6 раз (табл. 5. 2). Подальше збільшення вмісту магнію в сплаві-розчиннику до 100 % приводить до зростання концентрації бору в 1,5–4 рази, при збільшенні температури від 1700 до 2000 °C, відповідно (рис. 5. 12).

Залежність вмісту нескомпенсованої домішки бору в кристалах від вмісту магнію в сплаві Fe–Mg–C може бути описана поліномом

$$Y = A_0 + A_1 X + A_2 X^2 + A_3 X^3$$
,

де коефіцієнти рівнянь для різних температур вирощування відповідають наступним значенням:

 $A_0$ =-5,65·10<sup>16</sup>;  $A_1$ =8,94·10<sup>15</sup>;  $A_2$ =-1,15·10<sup>14</sup>;  $A_3$ =6,48·10<sup>11</sup>, при *T*=1700 °C;  $A_0$ =-2,44·10<sup>17</sup>;  $A_1$ =2,05·10<sup>16</sup>;  $A_2$ =-3,65·10<sup>14</sup>;  $A_3$ =2,34·10<sup>12</sup>, при *T*=1800 °C;  $A_0$ =-4,99·10<sup>17</sup>;  $A_1$ =3,55·10<sup>16</sup>;  $A_2$ =-6,91·10<sup>14</sup>;  $A_3$ =4,58·10<sup>12</sup>, при *T*=1900 °C;

$$A_0$$
=-6,79·10<sup>17</sup>;  $A_1$ =5,11·10<sup>16</sup>;  $A_2$ =-9,99·10<sup>14</sup>;  $A_3$ =6,66·10<sup>12</sup>, при *T*=2000 °С.



Рис. 5. 12. Залежність концентрації нескомпенсованої домішки бору ( $N_A$ - $N_D$ ) в кристалах алмазу від вмісту магнію в сплаві-розчиннику при різних температурах вирощування, угорі – ця залежність у вигляді y=f(x).

## 5. 3. Дефектно-домішковий склад монокристалів алмазу, що були отримані у системі Fe–Mg–Al–C

Типовий спектр монокристала алмазу, вирощеного методом температурного градієнта з використанням сплавів-розчинників з вмістом магнію 30 ат. % і більше представляє собою типовий спектр монокристала алмазу з вмістом азоту менше  $10^{18}$  см<sup>-3</sup> і незначним вмістом домішки бору. В однофононній області спектра відсутні смуги поглинання, пов'язані з домішками азоту і бору. У багатофононній області присутній пік 2810 см<sup>-1</sup>, що вказує на присутність у вирощених кристалах нескомпенсованої домішки бору. Концентрація бору в кристалах становить (2,7·10<sup>15</sup>–6,5·10<sup>15</sup>) см<sup>-3</sup> (0,015–0,05 ррт) і більше (див. рис. 5. 13 і табл. 5. 3).



Рис. 5. 13. ІЧ-спектр монокристала алмазу, вирощеного методом температурного градієнта з використанням сплаву-розчинника Fe<sub>62</sub>–Mg<sub>30</sub>–Al<sub>8</sub> при *P*=7,7 ГПа і *T*=1850 °C.

Для кристалів, вирощених з використанням сплаву-розчинника з вмістом магнію 10–25 ат. % ІЧ-спектри є типовими спектрами кристалів ІІ*а* типу з вмістом азоту менше 10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>, у яких відсутні додаткові смуги поглинання в однофононній і багатофононній областях спектра (рис. 5. 14). У таких кристалах домішка бору відсутня [150].

Проведені експерименти показали, що при вирощуванні монокристалів методом температурного градієнта з використанням багатокомпонентних сплавів-розчинників збільшення вмісту магнію від 30 до 60 ат. % приводить до різкого зростання вмісту бору в кристалах (~в 20 раз); при цьому при концентрації магнію в багатокомпонентному сплаві до 30 ат. % у вирощених кристалах наявність бору не встановлено.



Рис. 5. 14. ІЧ-спектр монокристала алмазу, вирощеного методом температурного градієнта з використанням сплаву-розчинника Fe<sub>72</sub>–Mg<sub>20</sub>–Al<sub>8</sub> при *P*=7,7 ГПа і *T*=1750 °C.

Таблиця 5.3

## Концентрація бору в монокристалах алмазу, вирощених у системі Fe-Mg-Al-C

№ п/п	Склад сплаву-розчинника, ат. %	$N_A$ - $N_D$ , cm <sup>-3</sup>	$N_A$ - $N_D$ , ppm
1	Fe <sub>83</sub> -Mg <sub>10</sub> -Al <sub>7</sub>	-	-
2	$Fe_{82}$ -Mg <sub>10</sub> -Al <sub>8</sub>	-	-
3	Fe <sub>78</sub> -Mg <sub>15</sub> -Al <sub>7</sub>	-	-
4	Fe <sub>77</sub> –Mg <sub>15</sub> –Al <sub>8</sub>	-	-
5	Fe <sub>73</sub> –Mg <sub>20</sub> –Al <sub>7</sub>	-	-
6	Fe <sub>72</sub> –Mg <sub>20</sub> –Al <sub>8</sub>	-	-
7	Fe <sub>67</sub> –Mg <sub>25</sub> –Al <sub>8</sub>	-	-
8	Fe <sub>62</sub> -Mg <sub>30</sub> -Al <sub>8</sub>	$2,7 \cdot 10^{15}$	0,015
9	Fe <sub>62</sub> –Mg <sub>30</sub> –Al <sub>8</sub>	$4,2 \cdot 10^{15}$	0,024
10	Fe <sub>62</sub> –Mg <sub>30</sub> –Al <sub>8</sub>	$4,8 \cdot 10^{15}$	0,027
11	$Fe_{52}$ -Mg <sub>40</sub> -Al <sub>8</sub>	$5,7 \cdot 10^{15}$	0,032
12	Fe <sub>52</sub> –Mg <sub>40</sub> –Al <sub>8</sub>	$6,1 \cdot 10^{15}$	0,037
13	Fe <sub>52</sub> –Mg <sub>40</sub> –Al <sub>8</sub>	$6,8 \cdot 10^{15}$	0,039
14	Fe <sub>42</sub> –Mg <sub>50</sub> –Al <sub>8</sub>	9,8·10 <sup>15</sup>	0,056
15	Fe <sub>42</sub> -Mg <sub>50</sub> -Al <sub>8</sub>	$1,3.10^{16}$	0,074
16	Fe <sub>42</sub> -Mg <sub>50</sub> -Al <sub>8</sub>	$1,0.10^{16}$	0,057
17	Fe <sub>32</sub> –Mg <sub>60</sub> –Al <sub>8</sub>	$>6,5\cdot10^{16}$	0,4
Залежність вмісту нескомпенсованої домішки бору в кристалах від вмісту магнію в сплаві Fe–Mg–Al (рис. 5. 15) може бути описана квадратичною залежністю

 $Y=1,2\cdot 10^{16}-6,45\cdot 10^{14}X+1,25\cdot 10^{13}X^2$ 



Рис. 5. 15. Залежність концентрації нескомпенсованої домішки бору (N<sub>A</sub>-N<sub>D</sub>) в кристалах алмазу від вмісту магнію в сплаві-розчиннику Fe–Mg–Al–C при температурі вирощування 1750–1800 °C; угорі – ця залежність у вигляді y=f(x).

# 5. 4. Вплив кількості бору в кристалах на напівпровідникові властивості

Напівпровідникові кристали в ростових системах з магнієм можливо одержати в системах: Mg–C при T=1770-2000 °C, P=7,7 ГПа методом спонтанної кристалізації і при вирощуванні на затравці; Fe–Mg–C при T=1700-2000 °C, P=7,7 ГПа методом спонтанної кристалізації; Fe–Al–Mg–C з вмістом магнію  $\geq$ 30 ат. % при T=1800-1900 °C, P=7,7-8,2 ГПа методом спонтанної кристалізації і методом температурного градієнта.

Усі вивчені закономірності по входженню бору в ростові системи з магнієм дозволили одержувати напівпровідникові кристали і вивчити їх вольтамперні характеристики.

Вольтамперні характеристики (ВАХ) монокристалів алмазу, вирощених у системі Mg–C, визначали вимірами з використанням постійного струму. Для виміру зразок фіксувався між електродами для визначення його об'ємних характеристик. Для всіх зразків ВАХ вимірювали як у прямому, так і у зворотному напрямку при поступовому збільшенні – а потім при поступовому зменшенні прикладеної напруги. Величина електричного опору визначалася на омічній ділянці ВАХ; для зразків довільної форми використовували перерахунок опору до одиниці товщини зразка [163]; результати вимірів представлені на рис. 5. 16–5. 18.



Рис. 5. 16. Залежність електричного опору від напруги безбарвних монокристалів алмазу, отриманих методом спонтанної кристалізації при P=7,7 ГПа, T=1770-1850 °C (зразки № 130, 133, використовували перерахунок величини опору R до товщини зразка h), концентрація нескомпенсованої домішки бору – 3,4·10<sup>17</sup>–6,2·10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>(1,9–3,5 ррт).

Для безбарвних кристалів, отриманих методом спонтанної кристалізації при P=7,7 ГПа, T=1770-1850 °C із концентрацією нескомпенсованої домішки бору  $3,4\cdot10^{17}-6,2\cdot10^{17}$  см<sup>-3</sup> (1,9–3,5 ррт) (табл. 5. 1) значення опору склало  $1,4\cdot10^7-2,9\cdot10^9$  Ом/см.

Збільшення температури до 1900 °С у процесі вирощування приводить до збільшення нескомпенсованої домішки бору в кристалах від  $6,4\cdot10^{17}$  см<sup>-3</sup> (3,6 ppm) до  $1,1\cdot10^{18}$  см<sup>-3</sup> (6,4 ppm), в результаті чого опір кристалів знижується від  $1,6\cdot10^7$  до  $8,3\cdot10^6$  Ом/см для блакитних і синіх кристалів, відповідно.



Рис. 5. 17. Залежність електричного опору від напруги блакитних (зразки  $\mathbb{N}$  135) і синіх (зразки  $\mathbb{N}$  139), монокристалів алмазу, отриманих методом спонтанної кристалізації при *P*=7,7 ГПа, *T*=1900–2000 °С (використовувалося перерахування величини опору *R* до товщини зразка *h*), концентрація нескомпенсованої домішки бору в таких кристалах 6,4·10<sup>17</sup>–1,13·10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>(3,6–6,4 ррт).



Рис. 5. 18 Залежність електричного опору монокристалів алмаза чорного кольору (зразки № 150, використовувалося перерахування величини опору *R* до товщини зразка *h*), отриманих методом спонтанної кристалізації при *P*=7,7 ГПа, *T*=1900–2000 °C, концентрація нескомпенсованої домішки бору в таких кристалах >3·10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup> (17 ррт).

Опір кристалів з концентрацією нескомпенсованої домішки бору >3·10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup> (17 ррт) різко зменшується до (1,1–9,5)·10<sup>4</sup> Ом/см, (для окремих кристалів – до 2,2·10<sup>2</sup> Ом/см), (рис. 4. 17).

Як показали наші дослідження, збільшення нескомпенсованої домішки бору, яка входить у кристалічну ґратку алмазу при температурах 1770–2000 °C, на кілька порядків зменшує опір монокристалів алмазу від  $2,9\cdot10^9$  до  $2,2\cdot10^2$  Ом/см (рис. 5. 19), при цьому зразки моють добрі напівпровідникові властивості [164].



Рис. 5. 19. Залежність опору монокристалів алмазу від вмісту нескомпенсованої домішки бору.

Для серії зразків № 133 типу ІІ*b* (табл. 5. 1) характерною рисою є те, що ВАХ містить кілька прямолінійних ділянок: омічну (на цій ділянці спостерігається лінійна залежність струму від напруги  $I \sim U$ ) і квадратичну  $(I \sim U^2)$ , що характерно для струмів, обмежених просторовим зарядом (рис. 5. 20). При цьому, сила струму, отримана при знятті напруги відрізняється від значень, отриманих при збільшенні напруги – спостерігається гістерезис ВАХ. Таке явище відбувається в результаті поляризації зразка, яка обумовлена виникненням об'ємного заряду на розподілених в об'ємі зразка центрах захоплення.

Схожі процеси спостерігалися також і для інших серій зразків з вмістом бору ~10<sup>17</sup>–10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup> в діапазоні температур вирощування 1770–2000 °С.



Рис. 5. 20. ВАХ безбарвних монокристалів алмазу (зразки № 133), отриманих методом спонтанної кристалізації при *P*=7,7 ГПа, *T*=1829 °С, у яких спостерігається гістерезис ВАХ.

Особливістю вимірювань усіх зразків, що містять нескомпенсовану домішку бору в кількості ~ $10^{17}$ – $10^{19}$  см<sup>-3</sup> (табл. 5. 1) було те, що наявність об'ємного заряду приводила до дещо завищеного значення опору зразків після першого і другого вимірювань, однак, після термоциклювання протягом двох-трьох циклів значення стабілізувалося; саме такі величини опорів наведено на рис. 5. 20.

Особливістю був прояв при першому циклі вимірювань об'ємного заряду, який зникає при термоциклюванні; при проведенні 2-3 циклів вимірювань центрів відбувається «термоочистка» захоплення і електропровідність визначається домішковими центрами алмазу (рис. 5. 21). Для зразка 133.2 розрахована енергія активації електропровідності  $E_a=0,36\pm0,01$  еВ, що є близькою енергії активації акцепторного рівня до величини бору 0,368±0,008 eB.



Рис. 5. 21. Температурна залежність опору зразків безбарвних монокристалів алмазу (зразки ■ - № 133.2, ■ – 133.3) після термоочистки.

#### 5. 5. Входження кремнію в монокристали алмазу

Для зразків алмазу, отриманих вирощуванням на затравці (п. 3. 4) було встановлено входження домішки кремнію в кристалічну структуру. Досліджені методами раманівської і фотолюмінесцентної спектроскопії візуально безбарвні кристали в області нарощеного шару проявляли на спектрах характерні піки (рис. 5. 22): інтенсивний – при 1332 см<sup>-1</sup> (алмаз), пік другого порядку при ~2650 см<sup>-1</sup> (алмаз) [16], а також пік ~2225 см<sup>-1</sup>.

Характерною рисою кристалів, вирощених у системі магній–вуглець, є присутність у спектрах нарощеного шару піка в області ~2225 см<sup>-1</sup>, який відповідає домішковому центру, пов'язаному з Si [165].

Цей пік часто фіксується методом фотолюмінесценції в алмазних плівках, вирощених методами CVD, а також у монокристалах, вирощених методом HPHT, відповідає дефекту Si–V [16]. Зміна умов вирощування, а також використання як джерела вуглецю кристалічного графіту і сумішей на його основі (п. 2. 5) практично не змінює характер раманівського спектра – спектри зразків у зоні нарощеного шару кристалів, вирощених з використанням різних джерел вуглецю, ідентичні.



Рис. 5. 22. Раманівські спектри монокристала алмазу, вирощеного з використанням у якості джерела вуглецю кристалічного графіту: а) – область затравочного кристала; б) – область нарощеного шару.

Проведення фотолюмінесцентної (ФЛ) спектроскопії для монокристалічних шарів, отриманих на затравках, дозволило підтвердити, що пік ~2225 см<sup>-1</sup> на раманівських спектрах відноситься до домішкового дефекту, пов'язаному з Si. На рис. 5. 23–5. 24 наведено спектри ФЛ, на яких при температурі рідкого азоту для розрізнення тонкої структури піків (T=77 K) спостерігається дуплет піків з максимумами 736,46 і 736,81 нм (рис. 4. 14), які відповідають домішковому дефекту за участю атомів Si [166,167]. Крім того, при 575 і 637 нм фіксуються піки, характерні для вирощених і підданих НРНТ-обробці алмазів [16].

Наявність кремнію у вирощених кристалах у вигляді домішки в кристалічній структурі алмазу, на нашу думку, можна пояснити його наявністю у вихідному джерелі вуглецю, а також в елементах ростової комірки (табл. 5. 4). Елементний аналіз джерела вуглецю із застосуванням рентгеноспектрального аналізу (п. 2. 8), що представляє собою суміш графіту ГСМ-1 і сажі ПМ-75



Рис. 5. 23. Спектри фотолюмінесценції досліджуваних зразків (1 - затравочний кристал, 2 – нарощений шар).



Рис. 5. 24. Спектри фотолюмінесценції монокристала алмазу, вирощеного в системі на основі магнію.

(п. 2. 5) показав вміст кремнію в них 0,09 ат. %. Це дозволяє укласти, що в процесі кристалізації алмазу кремній з аморфного вуглецю попадає в монокристал і є причиною виникнення інтенсивного раманівського піка ~2225 см<sup>-1</sup> на спектрах вирощених кристалів.

#### Таблиця 5.4

Елемент	Вміст, %		
	мас.	ат.	
С	97,98	99,23	
0	0,58	0,44	
Si	0,21	0,09	
S	0,38	0,15	
Fe	0,21	0,05	
W	0.62	0.04	

Вміст різних елементів у джерелі вуглецю, визначений методом рентгеноспектрального аналізу

Згідно [39], основною моделлю домішкового дефекту за участю атома кремнію є його комбінація в положенні, що заміщує вуглець, плюс вакансія; комплекс перебуває в нейтральному зарядовому стані.

Центри Si–V досить докладно вивчені в роботах [149–169], де кремній спеціально вводили в ростову систему в кількості 6–10 ат. %; характерною рисою дефектно-домішкових центрів із кремнієм є те, що вони утворюються в монокристалах алмазу з низькою концентрацією азоту (менш 10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>) [150] з невеликими швидкостями росту. Потрібно вважати, що механізми утворення дефектів типу Si–V у цих роботах і у вивченій у нашій роботі ростовій системі Mg–C аналогічні.

## 5. 6. Можливість одержання монокристалів алмазу типу ІІb

Як показали отримані раніше результати і проведені нами дослідження, легування ростової системи залізо-вуглець алюмінієм і магнієм (п. 4. 3)

дозволяє суттєво змінювати дефектно-домішковий склад і тип монокристалів алмазу.

У системі Fe–C без легування Al і Mg кристали алмазу мають тип *Ib* з вмістом азоту до  $10^{19}$ – $10^{20}$  см<sup>-3</sup>; введення алюмінію і магнію в кількості до ~6,5 ат. % [65, 66] і 9,2 ат. % [132], відповідно, не змінює тип кристалів і вони містять азот у кількості  $\geq 5 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, однак при перевищенні цих критичних концентрацій на 0,5–1 ат. % кристали стають безбарвними типу *IIa*. Таким чином, легування магнієм і алюмінієм приводить до того, що в ростових системах Fe–Al–C і Fe–Mg–C можливо зменшити вміст азоту в кристалах на 2– 3 порядки і одержувати алмази *IIa* типу з вмістом азоту менш 1·10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup> [170].

Легування системи Fe–C одночасно Al i Mg у кількості 7–8 ат. % i 10– 25 ат. %, відповідно, дозволяє здійснити застосування методу температурного градієнта для вирощування структурно досконалих монокристалів типу II*a*; подальше підвищення вмісту магнію в цій системі дає можливість одержання кристалів типу II*b*.

Легування магнієм розчин-розплавної системи Fe–Al–C приводить до зміни типу алмазів, що вирощуються, у послідовності

$$Ib \xrightarrow[10-25am.\%Mg]{} IIa \xrightarrow[]{\geq 30am.\%Mg}{} IIb$$

Таким чином, у ростовій системі, що досліджувалась, напівпровідникові монокристали алмазу можна одержувати без використання борвмісних добавок, шляхом введення в ростовую систему магнію в кількості від 30 ат. %.

Усі ці особливості зміни дефектно-домішкового складу алмазу можна пояснити зміною термодинамічної активності основних домішок заміщення вуглецю в кристалічній ґратці алмазу, азоту й бору, залежно від складу ростової системи і температури вирощування [171]. Головною особливістю зміни термодинамічної активності є те, що бор, який входить у вигляді незначної кількості в джерело вуглецю (<1·10<sup>-5</sup> масс. %), за рахунок підвищення його активності на фронті кристалізації входить у кристал у значних кількостях. Як було показано раніше нами (п. 5. 1), а також згідно з даними [69] при вирощуванні алмазу в системі Mg–C бор може міститись кристалах у кількості  $3,4\cdot10^{16}-1,1\cdot10^{18}$  см<sup>-3</sup>. У системі Fe–Mg–C його кількість становить (1,26–2,86)·10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup> і в системі Fe–Mg–Al–C досягає до  $6,5\cdot10^{17}$  см<sup>-3</sup>. Такий відносно великий вміст бору у вигляді нескомпенсованої домішки в монокристалах обумовлює їх напівпровідникові властивості, опір таких кристалів знаходиться в межах (1,4·10<sup>7</sup> – 2,2·10<sup>2</sup>) Ом/см (п. 5. 4).

## 5. 7. Висновки по розділу

1. Встановлено, що головною особливістю дефектно-домішкового складу монокристалів алмазу, що кристалізуються в області термодинамічної стабільності методом спонтанної кристалізації в розчиннику Fe–Mg при вмісті магнію 30, 50, 70 ат. %, є збільшення вмісту бору в межах (0,68–1,34)·10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>  $\rightarrow$ (1,23–2,10)·10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>  $\rightarrow$ (1,75–2,86)·10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>, відповідно; при збільшенні вмісту магнію до 100 ат. % (розчинник–чистий магній) кількість бору збільшується до 3,4·10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup> – 1,1·10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup> в залежності від температури вирощування від 1770 до 2000 °C; такі кристали відносяться до типу ІІ*b* і їх можливо отримувати без введення борвмісних добавок.

2. Методом кристалізації алмазу на затравці із графіту в системі Mg–C отримано монокристали типу IIb з вмістом бору  $(3-3,5) \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>, зменшення вмісту бору в таких кристалах відбувається з-за зменшення швидкості росту в порівнянні зі спонтанної кристалізацією; встановлено, що при використанні синтетичних графітів відбувається ріст кристалів типу Ib.

3. Кристали типу II*b*, вирощені в системах з магнієм, мають напівпровідникові властивості, обумовлені наявністю у кристалах акцепторного рівня бору з енергією активації  $E_a=0,36$  eB; збільшення кількості домішки бору, яка входить у кристалічну ґратку алмазу при температурах 1700–2000 °C, зменшує опір монокристалів від 2,9·10<sup>9</sup> до 2,2·10<sup>2</sup> Ом/см.

4. Встановлено, що в системі Fe–Mg–Al–C напівпровідникові алмази типу ІІ*b* утворюються при вмісті магнію ≥30 ат. %, кількість бору у вирощених кристалах становить 2,7·10<sup>15</sup>–6,5·10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup> і більше; при вмісті магнію в сплавірозчиннику 10–25 ат. % в системі кристалізуються алмази типу ІІ*а*.

5. Вперше встановлено, що в кристали, вирощені в системах з магнієм, входить кремній, який присутній у джерелі вуглецю і елементах реакційної комірки; моделлю дефекту є його комбінація в положенні, що заміщує вуглець, плюс вакансія (Si–V).

#### ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Розроблено методи отримання монокристалів алмазу шляхом розчинрозплавної кристалізації та вирощування на затравці в розчин-розплавних системах Mg–C, Fe–Mg–C, Fe–Mg–Al–C при тисках до 8,2 ГПа та температурах до 2200 °C.

2. Вивчено особливості спонтанної кристалізації монокристалів алмазу в системі Mg–C при p = 7,0-8,5 ГПа та T = 1350-2250 °C; встановлено, що лінійна швидкість росту зростає з температурою від ~ 100 мкм/год при 1550–1600 °C до 3–5 мм/год при 2200 °C; основними формами росту є кристали кубічного та кубооктаедричного габітусів, на гранях яких присутні ступені росту висотою 1– 3 мкм та шириною до 60 мкм.

3. При вирощуванні алмазів на затравці з графіту визначено три основні області на *р*, *T*-діаграмі, в яких спостерігаються характерні відмінності в умовах кристалізації монокристалів; визначено оптимальні умови вирощування зразків без утворення спонтанних кристалів; встановлено, що швидкості росту кристалів складають: лінійна – 0,6–0,8 мм/год, масова – 24–38 мг/год.

4. Вперше встановлено утворення нової фази високого тиску MgC(II) з кристалічною граткою типу ZnS-сфалерит з періодом a = 0,5120(2) нм при тиску 7,5–7,9 ГПа в діапазоні температур 1550–1850 °C в системі Mg–C яка є поліморфною модифікацією стабільної при високих тисках та температурі сполуки MgC(II); показано, що з її участю реалізуються дві нонваріантні рівноваги: перитектична  $\mathcal{K}+A \rightarrow MgC(II)$  при температурі 1850 °C та перитектоідна MgC(II)+A $\rightarrow$ MgC<sub>2</sub> при 1827 °C.

5. Вперше встановлено умови вирощування методом температурного градієнта в розчинниках Fe–Al–Mg з вмістом магнію до 30 ат. % структурно досконалих монокристалів алмазу типу ІІ*а* та оптимізовано умови їх отримання; збільшення кількості магнію в розчиннику до 60 ат. % приводить до утворення напівпровідникових монокристалів типу ІІ*b*.

6. Встановлено, що головною особливістю дефектно-домішкового складу монокристалів алмазу, що кристалізуються методом спонтанної кристалізації в

розчиннику Fe–Mg в області термодинамічної стабільності при вмісті магнію 30, 50, 70 ат. %, є збільшення вмісту нескомпенсованого бору в межах (0,68–1,34)·10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup> $\rightarrow$ (1,23–2,10)·10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup> $\rightarrow$ (1,75–2,86)·10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>, відповідно; при збільшенні вмісту магнію до 100 ат. % (розчинник–чистий магній) кількість нескомпенсованого бору збільшується до 3,4·10<sup>17</sup> –1,1·10<sup>18</sup> (см<sup>-3</sup>), в залежності від температури вирощування від 1770 до 2000 °C; такі кристали відносяться до типу ІІ*b*.

7. Встановлені закономірності утворення напівпровідникових властивостей при вирощуванні монокристалів алмазу в ростових системах з магнієм без додаткового легування бором та використанні вихідного графіту з мінімальною його кількістю слід пояснювати зміною термодинамічної активності вуглецю, азоту та бору на фронті кристалізації, в залежності від складу ростових систем та температури вирощування.

8. Вперше встановлено, що в кристали, які було вирощено в системах з магнієм, входить кремній, який також присутній в джерелі вуглецю та елементах реакційної комірки; моделлю дефекту є його комбінація в положенні, що заміщує вуглець, плюс вакансія (Si-V).

9. Результати дисертаційної роботи пройшли дослідно-виробничу перевірку на ТОВ «Алькор-Д» (м. Київ). Конструкції ростових комірок та спосіб вирощування структурно досконалих монокристалів алмазу типу П*a* та П*b* масою до 0,06 карат зі швидкостями росту до 2 мм/год отримали позитивну оцінку для наступного впровадження.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Лейпунский О. И. Об искусственных алмазах / О. И. Лейпунский // Успехи химии. – 1939. – Вып. 8. – С. 1519–1534.

2. Ulrich H. Chemische Thermodinamik / H. Ulrich. – Dresden, Leipzig : Steinkopff, 1930. –192 p.

3. Berman R. On the graphite-diamond equilibrium / R. Berman, F. Simon //
J. Electrochem. Soc. – 1955. –Vol. 59, № 2. – P. 333–338.

4. Diamond-graphite equilibrium line from growth and graphitization of diamond / [Bundy F. P., Bovenkerk H. P., Strong H. M., Wentorf R. H.] // J. Chem. Phys. – 1961. – Vol. 35, № 2. – P. 383–391.

Bundy F. P. Melting of Graphite at Very High Pressure / F. P. Bundy //
 J. Chem. Phys. – 1963. – Vol. 38, № 3. – P. 618–630.

6. Kennedy C. S. The equilibrium boundary between graphite and diamonds /
C. S. Kennedy , G. C. Kennedy // J. Geophys. Res. – 1976. –Vol. 81, № 14. –
P. 2467–2470.

7. Bundy F. P. Direct conversion of graphite to diamond in static pressure apparatus / F. P. Bundy // J. Chem. Phys. – 1961. – Vol. 35, № 2. – P. 631–643.

8. Сверхтвердые материалы. Получение и применение : в 6 т. [под ред.
Н. В. Новикова]. – Киев : ИПЦ «Алкон» НАН Украины, 2003–2008. – 6 т.

9. Bundy F. P. A history of the science and technology of diamond synthesis /
F. P. Bundy // High–pressure science and technology–1993, Colorado Springs,
Colorado (USA), 28 Jun–2 Jul 1993 : AIP Conf. Proc. – № 309. – P. 495–498.

10. Bovenkerk H. P. The commercialization of high pressure synthesized diamond / H. P. Bovenkerk // High–pressure science and technology–1993, Colorado Springs, Colorado (USA), 28 Jun–2 Jul 1993 : AIP Conf. Proc. – № 309. – P. 499–503.

11. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon;

updated through 1994 / [F. P. Bundy, W. A. Bassett, M. S. Weathers, R. J. Hemley et. al.] // Carbon. – 1996. – Vol. 34, № 2. – P. 141–153.

12. Физические свойства алмаза : справочник [под ред. Н. В. Новикова]. –
К. : Наукова думка, 1987. – 191 с.

13. Федосеев Д. В. Алмаз : справочник / Д. В. Федосеев, Н. В. Новиков,
А. С. Вишневский. – К. : Наукова думка, 1981. – 77 с.

14. Robertson R. Two types of diamond / R. Robertson, J. J. Fox, A. E. Martin // Philosophical Transactions of the Royal Society A. – 1934. – Vol. 232. – P. 463– 535.

15. Dischler B. Handbook of Spectral Lines in Diamond. Tables and Interpretations / B. Dischler. – Berlin : Springer, 2012. – 1478 p.

16. Zaitsev A. M. Optical Properties of Diamond. Data Handbook /A. M. Zaitsev. – Berlin : Springer, 2010. – 519 p.

17. Природные алмазы России / Вечерин П. П., Журавлев В. В., Квасков В. Б. и др. [под. ред. В. Б. Кваскова]. – М. : ПОЛЯРОН, 1997. – 304 с.

18. Meyer H. O. A. Natural diamond / H. O. A. Meyer, A. Seal // Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films / ed. by M. A. Prelas, G. Popovici,
L. K. Bigelow. – New York : Marcel Dekker, 1998. – P. 481–526.

19. Kaizer W. Nitrogen, a major impurity in common type I diamond /
W. Kaizer, W. L. Bond // Physical review. – 1959. – Vol. 115, № 4. – P. 857–863.

20. Соболев Е. В. Примесные центры в алмазе / Е. В. Соболев, В. И. Лисойван // Тез. докл. VIII науч. конф. ИНХ СО АН СССР. – 1971. – С. 60–61.

21. Taylor W. R. Nitrogen-defect aggregation characteristics of some Australasian diamonds: time-temperature constraints on the source regions of pipe and alluvial diamonds / W. R. Taylor, A. L. Jaques, M. Ridd // Am. Mineral. – 1990. – Vol. 75. – P. 1290-1310.

22. Weerdt F. D. Optical study of the annealing behaviour of the 3107 cm<sup>-1</sup> defect in natural diamonds / F. D. Weerdt, A. T. Collins // Diamond & Related Materials.  $-2006. - N_{2} 15. - P. 593-596.$ 

23. Goss J. P. Extended defects in diamond: the interstitial platelet / J. P. Goss,
B. J. Coomer, R. Jones et. al. // Phys. Rev. B. – 2003. – Vol. 67. – P. 165–208.

24. Kanda H. Synthesis of diamond with the highest nitrogen concentration /
H. Kanda, M. Akaishi, S. Yamaoka // Diamond and Related Materials. – 1999. –
Vol. 8, № 8–9. – P. 1441–1443.

25. Synthesis and characterization of a single diamond crystal with a high nitrogen concentration / [Z. Zhuang-Fei, J. Xiao-Peng, L. Xiao-Bing et al.] // Chinese Physics B. -2012. - Vol. 21, No 3. - P. 1733–1738.

26. Field J. E. The Properties of Natural and Synthetic Diamond / J. E. Field. – San Diego : Academic Press, 1992. – 710 p.

27. Солодова Ю. П. Геммология алмаза: учебник / Ю. П. Солодова,М. В. Николаев, К. К. Курбатов и др.– М. : Агат, 2008. – 416 с.

28. Walker J. Optical absorption and luminescence in diamond / J. Walker // Reports on Progress in Physics. – 1979. – Vol. 42, № 10. – P. 1606–1659.

29. Pan L. S. Diamond: electronic properties and applications / L. S. Pan,D. R. Kania. – N. Y. : Springer, 1995. – 471 p.

30. Breeding C. M. The "type" classification system of diamonds and its importance in gemology / C. M. Breeding, J. E. Shigley // Gems & Gemology. – 2009. – Vol. 45, № 2. – P. 96–111.

31. Ropp R. C. Encyclopedia of the alkaline earth compounds / R. C. Ropp. – Oxford : Elsevier, 2013. – 1187 p.

32. Tonkov E. Yu. Phase Transformations of Elements Under High Pressure /
E. Yu Tonkov , E. G. Ponyatovsky. – N. Y. : CRC Press, LLC, 2005. – 377 p.

33. Kennedy G. C. Melting and phase transformations in solid state of some pure metals at high temperatures and pressures / G. C. Kennedy, R. C. Newton // Solids under pressure / eds. W. Paul, D. M. Warshauer : McGraw-Hill Book Co, 1963. – P. 163–178.

34. Urtiew P. A. The melting temperature of magnesium under shock loading /
P. A. Urtiew, R. Grover // J. Appl. Phys. – 1977. – № 48. – P. 1122–1126.

35. Errandonea D. Melting of alkaline-earth metals to 80 GPa / D. Errandonea,
R. Boehler, M. Ross // Phys. Rev. B. – 2002. – № 65. – 012108. – P. 1–4.

36. Moriarty J. A. Possible high-pressure structural phase transitions in Na, Mg and Al / J. A. Moriarty, A. K. McMahan // Bull. Am. Phys. Soc. – 1982. – № 27. – P. 324.

37. Moriarty J. A. High-pressure structural phase transitions in Na, Mg and Al /
J. A. Moriarty, A. K. McMahan // Phys. Rev. Lett. – 1982. – № 48. – P. 809–812.

38. Moriarty J. A. First-principles pressure-temperature phase diagrams in metals / J. A. Moriarty // High pressure science and technology–1993 / eds. S. C. Schmidt ; NY : AIP Press, 1994. – P. 233–236.

39. Moriarty J. A. First-principles temperature-pressure phase diagram of magnesium / J. A. Moriarty, J. D. Althoff // Phys. Rev. B. – 1995. – № 51. – P. 5609–5616.

40. Phase diagram and thermodynamic properties of solid magnesium in the quasi-harmonic approximation / [J. D. Althoff, P. B. Allen, R. M. Wentscovitch, J. A. Moriarty] // Phys. Rev. B. – 1993. – № 48. –P. 13253–13260.

41. Wentscovitch R. M. hcp-to-bcc pressure-induced transition in Mg simulated by *ab initio* molecular dynamics / R. M. Wentscovitch // Phys. Rev. B. – 1994. –  $N_{2}$  50. – P. 10358–10361.

42. Greff C. W. *Ab initio* thermoelasticity of magnesium / C. W. Greff // Phys. Rev. B.  $-1999. - N_{\odot} 59. - P. 3427-3433.$ 

43. Диаграмма состояния системы магний – углерод при давлении 7,7 ГПа / А. А. Шульженко, И. Ю. Игнатьева, Н. Н. Белявина, И.С. Белоусов // Сверхтвердые материалы. – 1988. – № 6. – С. 3–5.

44. Шульженко А. А. Металлографические и рентгеноструктурные исследования сплавов магний-углерод, полученных при высоких давлениях и температурах / А. А Шульженко, И. Ю. Игнатьева // Обработка материалов при высоких давлениях : Сб. науч. тр. – Киев: ИПМ. – 1987. – С.80–81.

45. Игнатьева И. Ю. Изучение эволюции диаграммы состояния системы магний-углерод в зависимости от давления на основе термодинамических расчетов / И. Ю. Игнатьева, О. М. Барабаш, Т. Н. Легкая // Сверхтвердые материалы. – 1990. – № 5. – С. 3–7.

46. Thermodynamic description of the C–Ge and C–Mg systems / [B. Hu, Y. Du, H. Xu et al.] // J. Min. Metall. Sect. B. Metall. -2010. - Vol. 46,  $N \ge 1 - P. 97 - 103$ .

47. Ehrlich P. Unpublished research / P. Ehrlich // FLAT Rev. Ger. Sci., Inorganic Chemistry Part A. – 1939–1946.

48. Irmann F. The magnesium carbides / F. Irmann // Helv. Chim. Acta. – 1948. – № 31. – P. 1584–1602.

49. Nayeb-Hashemi A. A. Phase diagrams of binary magnesium alloys /
A. A. Nayeb-Hashemi, J. B. Clark // Metals Park, Ohio : ASM International, 1988. –
370 p.

50. Measurement of carbon solubility in magnesium alloys using GD-OES / [H.–L. Chen, N. Li, A. Klostermeier, R. Schmid-Fetzer] // J. Anal. At. Spectrom. – 2011. – № 26. – P. 2189–2196.

51. Chen H.–L. The Mg–C phase equilibria and their thermodynamic basis / H.–L. Chen, R. Schmid-Fetzer // Int. J. Mater. Res. – 2012. – № 11. – P. 1–23.

52. Binnewies M. Thermochemical Data of Elements and Compounds /M. Binnewies, E. Milke. – 2nd ed. – Weinheim : Wiley-VCH, 2008. – 928 p.

53. High-pressure and high-temperature stability of antifluorite Mg<sub>2</sub>C by in situ X-ray diffraction and ab initio calculations / [O. O. Kurakevych, T. A. Strobel, W. A. Crichton et al.] // J. Phys. Chem. – 2014. –  $N_{2}$  118. – P. 8128–8133.

54. Irmann F. Zur kenntnis der magnesiumcarbide / F. Irmann. – Zuerich : Grutli-Buchdruckerei, 1949. – 82 p.

55. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов : в 2 т. / М. Хансен, К. Андерко. – М. : Металлургия, 1962. – Т.1. – 608 с.

56. Ropp R. C. Encyclopedia of the alkaline earth compounds / R. C. Ropp. – Oxford : Elsevier, 2013. – 1187 p.

57. Novak J. Zur kenntnis der magnesiumcarbide / J. Novak // J. Physic Chem. - 1910. – Vol. 73, № 3. – P. 513–546.

58. Косолапова Т. Я. Карбиды / Т. Я. Косолапова. – М. : Металлургия, 1968. – 300 с.

59. Synthesis of Mg2C: A magnesium methanide / [O. O. Kurakevych, T. A. Strobel, D. Y. Kim et al.] // Angew. Chem. Int. Ed. – 2013. – Vol. 52, № 34. – P. 8930–8933.

60. Synthesis of  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub>: A Monoclinic High-Pressure Polymorph of Magnesium Sesquicarbide / [T. A. Strobel, O. O. Kurakevych, D. Y. Kim et al.] // Inorg. Chem. – 2014. – No 53. – P. 7020–7027.

61. Fjellvåg H. Crystal structure of magnesium sesquicarbide / H. Fjellvåg,
P. Karen // Inorg. Chem. – 1992. – № 31. – P. 3260–3263.

62. First-Principles Study of Electronic States in Mg<sub>2</sub>C / [D. K. Trivedi, K. L. Galav, U. Paliwal, K. B. Joshi] // AIP Conf. Proc. – 2015. – P. 020040-1–020040-4.

63. Crystal Structures and Chemical Bonding of Magnesium Carbide at High Pressure / [Hanyu Liu, Guoying Gao, Yinwei Li et al.] // J. Phys. Chem. – 2015. – № 119. – P. 23168–23174.

64. Evolution of crystal and electronic structures of magnesium dicarbide at high pressure / [Dashuai Wang, Yan Yan, Dan Zhou, Yanhui Liu] // Scientific Reports. – 2015. – № 5. – Режим доступа к журн. http://www.nature.com/articles/srep17815.

65. Strong H. M. The growth of large diamond crystals / H. M. Strong, R. H. Wentorf // J. Naturwissenschften. – 1972. – Vol. 59, № 1. – P. 1–7.

66. Wentorf R. H. Some studies of diamond growth rates / R. H. Wentorf //
J. Phys. Chem. – 1971. – Vol. 75, № 12. – P. 1833–1837.

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

68. Новиков Н. В. Развитие синтеза сверхтвердых материалов и расширение их применения / Н. В. Новиков // Сверхтвердые материалы: синтез, свойства, применение. – Киев : Наук. думка, 1983. – 236 с.

69. Синтетические сверхтвердые материалы : в 3 т. Т. 1. Синтез сверхтвердых материалов [под ред. Н. В. Новикова]. – К. : Наукова думка, 1986. – 280 с.

70. Бутыленко А. К. Диаграмма плавкости Мп–Ni–C / А. К. Бутыленко,
И. Ю. Игнатьева // ДАН УССР. Сер. А. – 1976. – № 1. – С. 79–82.

71. Crystal Growth of Diamond / [Y. N. Palyanov, I. N. Kupriyanov, A. F. Khokhryakov et al.] // Handbook of Crystal Growth [ed. By P. Rudolph]. – Elsevier, 2015. – Ch. 17. – P. 671–713.

72. Бутыленко А. К. Влияние давления до 60 кбар на диаграмму плавкости системы Mn–Ni–C / А. К. Бутыленко, И. Ю. Игнатьева // ДАН УССР. Сер. А. – 1977. – № 2. – С. 161–165.

73. Современная кристаллография : в 4 т. Т. 3. Образование кристаллов /
[А. А. Чернов, Е. И. Геваргизов, Х. С. Багдасаров и др.]. – М. : Наука, 1980. –
408 с.

74. Пат. 3890430 США, МКИ С 01 Д 31/06. Method of producing diamond materials // В. Н. Бакуль, А. А. Шульженко, А. Ф. Гетьман. – Опубл. 28.01.74.

75. Пат. 1315778 Великобритания, Int. С 01 В 31/06. Способ синтеза алмазов // А.А. Шульженко, А.Ф. Гетьман. – Опубл. 12.08.71.

76. Пат. 954019 Канада, Int. С 01 В 31/06. Способ синтеза алмазов // А. А. Шульженко, А.Ф. Гетьман. – Опубл. 03.09.74.

77. Некоторые оптические и электрические свойства полупроводниковых алмазов, синтезированных в системе Fe–Mg–Zn–C / [В. Н. Бакуль, А. С. Вишневский, А. Ф. Гетьман и др.] // Синтетические алмазы. – 1975. – № 1. – С. 3–6.

78. Распределение удельного сопротивления монокристаллов полупроводникового синтетического алмаза по их объему / [П. И. Баранский, И. А. Петровский, В. И. Торишний и др.] // Сверхтвердые материалы. – 1988. – № 4. – С. 23–26.

79. Sideris Jr A. J. Some properties of diamond synthesized in the new Mg– Ni–C system / A. J. Sideris Jr, G. S. Bobrovnitchii, A. L. D. Skury // High Pressure Research. – 2009. – Vol. 29, № 4. – P. 618–624.

80. Особливості кристалізації алмазу в системі Mg–Zn–B–C /
[О. І. Чернієнко, О. О. Бочечка, В. М. Ткач та ін.] // Сверхтвердые материалы. –
2015. – № 6. – С. 18–33.

81. High-pressure synthesis and characterization of diamond from an Mg–Si–
C system / [Y. N. Palyanov, I. N. Kupriyanov Y. M. Borzdov, Y. V. Bataleva] //
CrystEngComm. – 2015. – № 17. – P. 7323–7331.

82. Особенности роста алмаза в системах на основе магния /
А. А. Шульженко, Н. В. Новиков, Г. В. Чипенко // Сверхтвердые материалы. –
1988. – № 3. – С. 10–11.

83. Novikov N. V. The increase of synthetic diamond growth rate / N. V. Novikov, A. A. Shul'zhenko // Science and Technology of New Diamond [ed. by S. Saito, O. Fukunaga]. – Terra Scientific Publishing Company, 1990. – P. 217–219.

84. Andreev A.V. Diamond formation and wettability in Mg–Cu–C system under high pressure and high temperature / A.V. Andreev, H. Kanda // Diamond and Related Materials.  $-1997. - N_{\odot} 6. - P. 28-32.$ 

85. Morphology of diamond crystals grown in magnesium-based systems at high temperatures and high pressures / [A. F. Khokhryakov, A. G. Sokol, Y. M. Borzdov, Y. N. Palyanov] // Journal of Crystal Growth. – 2015. – № 426. – P. 276–282.

86. Germanium: a new catalyst for diamond synthesis and a new optically active impurity in diamond / [Y. N. Palyanov, I. N. Kupriyanov, Y. M. Borzdov, N. V. Surovtsev] // Scientific Reports. – 2015. – № 5. – Режим доступа к журн. http://www.nature.com/articles/srep14789.

87. Diamond crystallization from an Mg–C system under high pressure, high temperature conditions / [Y. N. Palyanov, Y. M. Borzdov, I. N. Kupriyanov, A. F. Khokoryakov et al.] // CrystEngComm. – 2015. – № 17. – P. 4928–4936.

88. High pressure and high temperature device : пат. 3732043 США : МКИ B30B 11/32 / Bakul V. N., Prikhna A. I., Shulzhenko A. A. ; заявл. 22.04.71 ; опубл. 08.05.73. 89. Перетворювачі термоелектричні. Номінальні статистичні характеристики перетворення : ДСТУ 2837–94. – [Чинний від 01–01–1997]. – К. – Держстандарт України, 1994. – 87 с. – (Національний стандарт України).

90. Дріт з платини та платинородієвих сплавів для термоелектричних перетворювачів. Технічні умови : ДСТУ 10821:2007. – [Чинний від 01–01–2010]. – К. – Держстандарт України, 2009. – 8 с. – (Національний стандарт України).

91. Циклис Д. С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях / Д. С. Циклис. – М. : Химия, 1978. – 431 с.

92. Wakatsuki M. Notes on compressible gasket and Bridgman-anvil type high pressure apparatus / M. Wakatsuki, K. Ichinose, T. Aoki // Jap. J. of Applied Phys. – 1972. – Vol. 11, № 4. – P. 578–590.

93. Герасимович А. В. Измерение электросопротивления реперных металлов в установках синтеза с помощью тензометрической схемы /
А. В. Герасимович, И. С. Белоусов // Синтетические алмазы. – 1974. – № 2. –
С. 10–11.

94. Герасимович А. В. Ячейка для измерения сверхвысоких давлений /
А. В. Герасимович, Э. Б. Вишневский, А. Ф. Ляшенко // Синтетические алмазы.
– 1973. – № 3. – С. 4–7.

95. High-pressure calibration / [D. L. Decker, W. A. Basset, L. Merill et al.] //
J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1972. – Vol. 1, № 3. – P. 773–832.

96. Fixed points for high pressure calibrations / [D. L. Decker, W. A. Basset,
L. Merill et al.] // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1972. – Vol. 1, № 3. – P. 773.

97. Патент на корисну модель 81410 Україна, МПК В01Ј 3/06 (2006.01), В30В 15/02 (2006.01). Пристрій для створення високого тиску / Новіков М. В., Балабанов П. А., Осіпов О. С., Петруша І. А., Коваленко Т. В.; заявник та власник Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України. – U201301271 ; заявл. 04.02.2013 ; опубл. 25.06.2013, Бюл. № 12.

98. Автоматизированная система регистрации данных тарировки аппарата высокого давления / [С. А. Ивахненко, С. А. Виноградов, Я. А. Подоба, В. И. Винник] // Породоразрушающий и металообабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – 2012. – Вып. 15. – С. 421–426.

99. Магній первинний у чушках. Технічні умови : ДСТУ 2187–93. – [Чинний від 01–01–1994]. – К. – Держстандарт України, 1994. – 10 с. – (Національний стандарт України).

100. Порошок железный. Технические условия : ГОСТ 9849-86. – [Действителен от 01-07-1992]. – М. – Госстандарт СССР, 1991. – 14 с. – (Госстандарт СССР).

101. Алюминий первичный. Марки : ГОСТ 11069–2001. – [Действителен от 01–01–2003]. – М. – Стандартинформ, 2008. – 8 с. – (Межгосударственный технический комитет стандартизации).

102. Графит специальный малозольный. Технические условия : ДСТУ
ГОСТ 18191–78. – [Действителен от 01–07–1979]. – К. – Госстандарт Украины,
1994. – 6 с. – (Национальный стандарт Украины).

103. Pat. 3030662 US, B 01 J 3/06. Pressure distribution in reaction vessels /
H. Strong ; General Electric. – № 112425 ; filed 24.05.1961 ; publ. 24.04.1962.

104. Пат. 1917 Украина, МПК2 В 01 Ј 3/06. Шихта для виготовлення контейнера апарату високого тиску / С. О. Івахненко, В. М. Доценко, В. І. Мельник [та ін.] ; заявитель и патентообладатель Институт сверхтвердых материалов им. В. Н.Бакуля АН Украины. – № 2055051 ; заявл. 28.08.1991 ; опубл. 20.12.1994.

105. Особенности выращивания монокристаллов алмаза в системах на основе магния при температуре до 2000 °C / [Т. В. Коваленко, С. А. Ивахненко, Н. Н. Белявина и др.] // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент-техника и технология изготовления и применения: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2010. – Вып. 13. – С. 255–259.

106. High-pressure cell for diamond single crystals growth at the temperatures up to 2000 °C / [T. V. Kovalenko, S. A. Ivakhnenko, V. V. Lysakovskyi et al.] // International Conference "Crystal Materials'2010" (ICCM'2010). – 2010. – Kharkov, Ukraine. – P. 163.

107. Мармер Э. Н. Углеграфитовые материалы : справочник /
Э. Н. Мармер. – М. : Металлургия, 1973. – 136 с.

108. Углерод технический для производства резины. Технические условия : ДСТУ ГОСТ 7885–86. [Действителен от 01–01–1988]. – К. – Госстандарт Украины, 2010. – 17 с. – (Национальный стандарт Украины).

109. Лыков А. В. Теория теплопроводности / А. В. Лыков. – Москва : Высшая школа, 1967. – 599 с.

110. Норри Д. Введение в метод конечных элементов / Д. Норри,Ж. де Фриз. – Москва: Мир, 1981. – 304 с.

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

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

113. Расчет температурных полей в ячейке аппарата высокого давления для выращивания монокристаллов алмаза при температурах до 2000 °С /

[Т. В. Коваленко, А. Н. Катруша, С. А. Ивахненко и др.] // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент-техника и технология изготовления и применения: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им.
В. Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – Вып. 14. – С. 218–221.

114. Зенкевич О. Конечные элементы и аппроксимация / О. Зенкевич,К. Морган. – М. : Мир, 1986. – 304 с.

115. Computer modeling of diamond single crystal growth by the temperature gradient method in carbon-solvent system / [S. E. Demina, V. V. Kalaev, V. V. Lysakovskyi, M. A. Serga, T. V. Kovalenko] // Journal of Crystal Growth. – 2009. – V. 311, № 3. – P. 680–683.

116. Печарский В. К. Комплекс программ структурного анализа для УВК СМ-4 / В. К. Печарский, П. Ю. Завалий, Л. Г. Аксельруд // Вестн. Львовского ун-та. Сер. Химия. – 1974. – Вып. 25. – С. 9–11.

117. The International Centre for Diffraction Data [Electronic resourse]. – USA, 1997–2016. – Mode of access: World Wide Web: http://www.icdd.com/translation/rus/pdf2.htm. – Title from the screen.

118. X-ray and Crystal structure databases, software [Electronic resourse]. – Kyiv, 2010. – Mode of access: World Wide Web: http://xray.univ.kiev.ua/index.files/Page1499.htm. – Title from the screen.

119. Печарский В. К. О методе учета влияния преимущественной ориентации (текстуры) в порошковом образце при исследовании атомной структуры вещества / В. К. Печарский, Л. Г. Аксельруд, П. Ю. Завалий // Кристаллография. – 1987. – Вып. 32, № 4. – С. 874–877.

120. Марків В. Я. Аппаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх рентгенівськими дифракційними спектрами / В. Я. Марків, Н. Н. Бєлявіна // Друга міжн. конф. «Конструкційні та

функціональні матеріали» (КФМ'97) : Зб. наук. праць – Львів, 1997. – С. 260– 261.

121. High-Pressure, High-Temperature Processing of Low-Nitrogen Boron-Doped Diamond / [A. I. Chepurov, A. P. Yelisseyev, E. I. Zhimulev et al.] // Inorganic Materials. – 2008. –Vol. 4, № 4. – P. 377–381.

122. Chrenko R. M. Boron, the dominant acceptor in semiconducting diamond
/ R. M. Chrenko // Physical review B. – 1972. – Vol. 7, № 10. – P. 4560–4567.

123. Collins A. T. The nature of the acceptor centre in semiconducting diamond / A. T. Collins, A. W. S. Williams // J. Phys. C: Solid St. Phys. – 1971. – Vol. 4. – P. 1789–1800.

124. Fisher D. Brown colour in natural diamond and interaction between the brown related and other colour-inducing defects / D. Fisher, S. J. Sibley, C. J. Kelly // Journal of Physics: Condensed Matter.  $-2009. - N \ge 21. - P. 1-10.$ 

125. Клюев Ю. А. Инфракрасные спектры синтетических алмазов /
Ю. А. Клюев, В. И. Непша, Г. Н. Безруков // Алмазы. – 1972. – Вып. 5. – С. 5–
10.

126. Спектроскопические исследования поликристаллов, спеченных из алмазных микропорошков / [Т. А. Начальная, Г. А. Подзярей, А. И. Прихна и др.] // Сверхтвердые материалы. – 1981. – № 3. – С. 23–27.

127. О состоянии примесного азота в искусственном алмазе /
[Е. В. Соболев, Ю. А. Литвин, Н. Д. Самсоненко и др.] // ФТТ.– 1968. – Вып. 10,
№ 7. – С. 2266–2268.

128. Chrenko R. M. Dispersed paramagnetic nitrogen content in large laboratory diamond / R. M. Chrenko, H. M. Strong, R. E. Tuft // Phil. Mag. – 1971. – Вып. 23, № 182. – Р. 313–318.

129. Kaiser W. Nitrogen a major impurity in common type I diamond /
W. Kaiser, W. L. Bond // Phys. Rev. – 1959. – V. 115, № 4. – P. 857–863.

130. Коваленко Т. В. Дослідження спонтанної кристалізації алмаза в системах на основі магнію / Т. В. Коваленко, М. А. Серга, В. В. Лисаковський // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА–2007: Збірник тез, 22–24 травня 2007 р, м. Львів. – С. D 6.

131. Дослідження спонтанної кристалізації алмаза в системах на основі магнію / [Т. В. Коваленко, С. О. Івахненко, Н. М. Білявина та ін.] // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология изготовления и применения. – 2007. – Вып. 10. – С. 280–284.

132. Kovalenko T. V. Carbide formation in Mg–C system under high pressure / T. V. Kovalenko, M. A. Serga, V. V. Lysakovskyi // International Conference "Crystal Materials'2007" (ICCM'2007). – 2007. – Kharkov, Ukraine. – P. 101.

133. Бокий Г. Б. Кристаллохимия / Г. Б. Бокий. – М. : Наука, 1971. – 400 с.

134. Верма А. Полиморфизм и политипизм в кристаллах / А. Верма, П. Кришна – М. : Мир, 1969. – 274 с.

135. Kovalenko T. V. Phase transformations in magnesium–carbon system at pressure up to 8,5 GPa / T. V. Kovalenko, S. O. Ivakhnenko // The XXth international seminar on physics and chemistry of solids, Lviv (Ukraine), 12–15 Sept 2015. – 2015. – P. 76.

136. Захаров А. М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем / А. М. Захаров. – М. : Металлургия, 1990. – 240 с.

137. Агрегация азота в синтетических Іb алмазах при высокотемпературном отжиге без стабилизирующего давления / [H. M. Казючиц, М. С. Русецкий, Я. И. Латушко и др.] // Тез. докл. 11 международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом», Минск, Беларусь, 23–25 сентября 2015. – С. 411–413.

138. Особенности синтеза алмаза в системах на основе магния / Т. В. Коваленко, С. А. Ивахненко, М. А. Серга, В. В. Лысаковский // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент-техника И применения: сб. тр. – К.: технология изготовления И науч. ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – Вып. 11. – С. 171–174.

139. Kovalenko T. Diamond crystallization in Mg-based systems in the thermodynamic stability region / T. Kovalenko, S. Ivakhnenko // EMRS 2013 Fall Meeting, Poland, Warsaw, 16–20 September 2013. – P. 121.

140. Коваленко Т. В. Кристаллизация алмаза типа IIa+IIb с высокими скоростями роста в системах на основе магния / Т. В. Коваленко, С. А. Ивахненко, О. А. Заневский // Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докладов Международной научной конференции (15–18 октября 2013 года, Минск). В 3 т. Т. 3 / ГНПО «ГНПЦ НАН Беларуси по материаловедению». Минск: Ковчег, 2013. – С. 207–209.

141. Effects of Mg on diamond growth and properties in Fe-C system under high pressure and high temperature condition / [Guo-Feng Huang, You-Jin Zheng, Zhan-Chang Li, Qiang Gao et al.] // Chin. Phys. B. – 2016. – Vol. 25, № 8. – P. 088104-1–088104-4.

142. Фазовые превращения в системе Fe-Mg-C при высоких давлениях / Н. Н. Белявина С. А. Ивахненко, [Т. В. Коваленко, И дp.] // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент-техника И технология изготовления И применения: сб. науч. тр. \_ К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2016. – Вып. 19. – С. 327–334.

143. Structure and stability of Fe<sub>4</sub>C bulk and surfaces: A density functional theory study / [Chun-Mei Denga, Chun-Fang Huoa, Li-Li Bao et al.] // Chemical Physics Letters. – 2007. – V.448. – № 1–3. – P. 83–87.

144. Rahman G. Elastic and magnetic properties of cubic Fe4C from firstprinciples / G. Rahman, U. J. Haseen. – Cond-mat.mtrl-sci. – 2014. – arXiv:1408.5489. – Mode of access: http://arxiv.org/abs/1408.5489v1.

145. Strong H. M. The growth of large diamond crystals / H. M. Strong,
R. H. Wentorf // J. Naturwissenschften. – 1972. – Vol. 59, № 1. – P. 1–7.

146. Wentorf R. H. Some studies of diamond growth rates / R. H. Wentorf //
J. Phys. Chem. – 1971. – Vol. 75, № 12. – P. 1833–1837.

147. Лысаковский В. В. Закономерности кристаллизации алмаза на затравку в раствор-расплавных системах Fe-Co-Ti(Zr)-C : дис. ...канд. техн. наук : 05.02.01 / В. В. Лысаковский. – К., 2008. – 131 с.

148. Рентгеноструктурные исследования сплавов-растворителей углерода на основе магния, полученных при высоких давлениях и температурах / [Т. В. Коваленко, С. А. Ивахненко, В. В. Лысаковский и др.] // Фазовые превращения и прочность кристаллов: сб. тезисов VI Международной конференции (16–19 ноября 2010, Черноголовка), Черноголовка, 2010, – С. 218.

149. Patent 4 034 066 US, IC C01 B031/06. Method and high pressure reaction vessel for quality control of diamond growth on diamond seed / H. M. Strong, R. E. Tuft, – publ. 05.07.1977.

150. Defect-and-impurity state of diamond single crystals grown in the Fe– Mg–Al–C system / [T. V. Kovalenko, S. A. Ivakhnenko, V. V. Lysakovsky et al.] // Journal of superhard materials. – 2017. –  $N_{2}$  2. – P. 83–87.

151. Лысаковский В. В. Особенности выращивания монокристаллов алмаза в системе Fe–Co–Zr–C / В. В. Лысаковский // Сверхтвердые материалы. – 2014. – № 5. – С. 11–16.

152. Лысаковский В. В., Ивахненко С. А. Кинетика роста монокристаллов алмаза в растворителях Fe—Co, легированных титаном и цирконием / В. В.

Лысаковский, С. А. Ивахненко // Сверхтвердые материалы. – 2009. – № 1. – С. 11–17.

153. Коваленко Т. В. Борсодержащие примесные центры в алмазах, выращенных в системе магний—углерод / Т. В. Коваленко, С. А. Ивахненко, А. М. Куцай // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент-техника и технология изготовления и применения: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2015. – Вып. 18. – С. 220–224.

154. Коваленко Т. В. Особенности дефектно-примесного состава алмазов, полученных в системе магний–углерод / Т. В. Коваленко, С. А. Ивахненко, А. М. Куцай // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. –2015. – 3/11 (75). – С. 39–42.

155. Природные и синтетические алмазы / [Г. Б. Бокий, Г. Н. Безруков,Ю. А. Клюев и др.]. – Москва : Наука, 1986. – 221 с.

156. Малоголовец В. Г. Новые данные о поглощении синтетическими алмазами в однофононной области / В. Г. Малоголовец, А. С. Вишневский // Докл. АН СССР. – 1975. – Вып. 225, № 2. – С. 319–321.

157. Berman R. Physical properties of diamond / R. Berman. – Oxford : Clarendon press, 1965. – 443 p.

158. Клюев Ю. А. ИК–исследования синтетических алмазов /
Ю. А. Клюев, В. И. Непша, Г. Н. Безруков // Алмазы. – 1972. – № 9. – С. 1–5.

159. Коваленко Т. В. Свойства алмазов, выращенных на затравке в системе магний–углерод / Т. В. Коваленко, С. А. Ивахненко // Сверхтвердые материалы. – 2013. – № 3. – С. 3–10.

160. Aggregation of nitrogen in synthetic diamonds annealed at high temperature without stabilizing pressure / N. M. Kazuchits, M. S. Rusetsky,

V. N. Kazuchits, A. M. Zaitsev // Diamond Relat. Mater. – 2016. – V. 64. – P. 202– 207.

161. Gheeraert E. IR characterization of diamond films on Si substrates /
E. Gheeraert, A. Deneuville // Diamond Relat. Mater. – 1992. – V. 1, № 5–6. –
P. 584–587.

162. Chen Ch.-F. Electrical properties of boron-doped diamond films after annealing treatment / Chia-Fu Chen, Sheng Hsiung Chen // Diamond Relat. Mater. – 1995. – V. 4, № 4. – P. 451–455.

163. Коваленко Т. В. Электрофизические свойства полупроводниковых алмазов, выращенных в системе магний-углерод / Т. В. Коваленко, Л. А. Романко, С. А. Ивахненко // Материалы и покрытия в экстремальных условиях (МЕЕ-2016) : Сб. науч. трудов – К., 2016. – С. 58.

164. Diamond single crystals with semiconducting properties grown in Mg–C system / [T. Kovalenko, S. Ivakhnenko, O. Gontar et al.] // EMRS 2016 Fall Meeting, Poland, Warsaw, 16–20 September 2016. – P. 121.

165. Коваленко Т. В. Si–V центр в монокристаллах алмаза, выращенных в системах на основе магния / Т. В. Коваленко, С. А. Ивахненко, А. Н. Катруша, В. В. Лысаковский // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент–техника и технология изготовления и применения: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2012. – Вып. 15. – С. 268–171.

166. Growth and characterization of Si-doped diamond single crystals grown by the HTPT method / G. Sittas, H. Kanda, I. Kiflawi, P. M. Spear // Diamond Relat. Mater. – 1996. – № 35. – P. 866–869.

167. The irradiation and annealing of Si-doped diamond single crystals /
I. Kiflawi, G. Sittas, H. Kanda, D. Fisher // Diamond Relat. Mater. – 1997. – № 6. –
P. 146–148.

168. Silicon-containing defects in HPHT diamond synthetized in Mg–Si–C // [V. Nadolinny, A. Komarovskikh, Yu. Palyanov, Yu Borzdov et al.] // Phys. Status Solidi A. – 2015. – Vol. 212, № 11. – P. 2357–2362.

169. EPR study of Si- and Ge-related defects in HPHT diamonds synthesized from Mg-based solvent-catalysts // [V. Nadolinny, A. Komarovskikh, Yu. Palyanov, I. Kupriyanov et al.] // Phys. Status Solidi A. – 2016. – Vol. 213, № 10. – P. 2623–2628.

170. Synthesis of diamond with the highest nitrogen concentration / Kanda H., Akaishi M., Yamaoka S. // Diamond and Related Materials. – 1999. – Vol. 8, N 8–9. – P. 1441–1443.

171. Бурченя А. В. Избирательное вхождение бора в алмаз при НРНТ кристаллизации / А. В. Бурченя, Т. В. Коваленко // Надтверді, композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування: тези доповідей дев'ятої конференції молодих вчених та спеціалістів, 25–27 жовтня 2016 р., м. Київ. – С. 92.

ЗАТВЕРДЖУЮ Директор ТОВ «Алькор-Д» Малень Л.Л. ЛБКОР-Д«02 лютого 2017 р. Ідентифікаційний код 39398033 АКТ дослідно-виробничої перевірки результатів дисертаційної роботи Коваленко Т. В.

езультатів дисертаційної роботи Коваленко Т. В. «Закономірності кристалізації напівпровідникових монокристалів алмазу в ростових системах з магнієм»

м. Київ

«02» лютого 2017 р.

Даний акт складено про те, що в період з 21 листопада 2016 по 27 січня 2017 р на підприємстві «Алькор-Д» було проведено роботи по дослідновиробничому випробуванню способу вирощування монокристалів алмазу в ростовій системі. Fe-Mg-Al-C з різним вмістом магнію, який було розроблено відповідно до досліджень, проведених в дисертаційній роботі Коваленко Т. В. «Закономірності кристалізації напівпровідникових монокристалів алмазу в ростових системах з магнієм».

Випробування виконувались в наступних умовах:

- пресове обладнання: прес ДО-044 з використанням апарату високого тиску типу «тороїд» ТС-20, контейнер виготовлено по кресленнях ІНМ НАН України;

- ростова комірка: нагрівач – пресований з суміші графіту ГСМ-2 та сажі ПМ-75, джерело вуглецю – кристалічний графіт ГСМ-1;

- в якості вихідних металів сплаву-розчинника використано пресовану суміш вихідних порошків магнію МГ-98, армко-заліза та алюмінію А999 (табл.).

Таблиця

№ п/п	Склад сплаву- розчинника, ат. %	Кількість добавки магнію, ат. %	Кількість циклів вирощування	Тип кристалів
1	Fe-Al <sub>8</sub>	10	13	IIa
2	Fe-Al <sub>8</sub>	20	10	IIa
3	Fe-Al <sub>8</sub>	30	15	IIb
4	Fe-Al <sub>8</sub>	40	15	IIb

Сплави-розчинники та тип кристалів, що в них отримано

В процесі виробничої перевірки було виготовлено дослідну партію монокристалів алмазу кількістю 53 шт. загальною масою 2,65 карат, з яких –
30 напівпровідникових алмазів типу IIb, які передано для вивчення електрофізичних характеристик.

Випробування показали, що запропонований спосіб вирощування дозволяє отримувати структурно-досконалі напівпровідникові монокристали алмазу типу ІІb масою 0,04–0,06 карат зі швидкостями росту ~2 мм/год без додаткового легування ростової системи бором при використанні сплавурозчинника Fe–Al–Mg з вмістом Mg 30, 40 ат. %. При додаванні до ростової системи Fe–Al–C магнію в кількості 10, 20 ат. % продемонстровано вирощування монокристалів алмазу типу ІІа масою 0,04–0,06 карат зі швидкостями росту 1,80–1,90 мм/год.

Результати, що отримані, свідчать про доцільність вирощування монокристалів алмазу в ростових системах Fe–Al–Mg–C з різним вмістом магнію. Робота є перспективною для розробки промислової технології та подальшого використання для виробництва структурно досконалих напівпровідникових алмазів типу IIb та діелектричних монокристалів типу IIa на підприємстві «Алькор-Д».

Від ІНМ НАНУ:

С. н. с. Зачето Заневський О. О. Від ТОВ «Алькор–Д» Начальник виробничого відділу з обробки алмазів

Даценко О.В.

Дисертант Коваленко Т. В.