

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

**КОВАЛЕНКО ТЕТЯНА ВІКТОРІВНА**



УДК 539.89:549.211

**ЗАКОНОМІРНОСТІ КРИСТАЛІЗАЦІЇ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ  
МОНОКРИСТАЛІВ АЛМАЗУ В РОСТОВИХ СИСТЕМАХ З МАГНІЄМ**

05.02.01 – матеріалознавство

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Київ – 2017

Дисертацією є рукопис.

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

**Науковий керівник:** чл.-кор. НАН України, доктор технічних наук, професор  
**Івахненко Сергій Олексійович**,  
Інститут надтвердих матеріалів  
ім. В.М. Бакуля НАН України, м. Київ  
завідувач відділу «Монокристалів надтвердих  
матеріалів»

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, професор  
**Маслов Володимир Петрович**,  
Інститут фізики напівпровідників  
ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, м. Київ,  
завідувач відділу «Фізико-технологічних основ сенсор-  
ного матеріалознавства»

кандидат технічних наук  
**Бояринцев Андрій Юрійович**,  
Інститут сцинтиляційних матеріалів  
НАН України, м. Харків,  
в. о. директора Інституту сцинтиляційних матеріалів  
НАН України

Захист відбудеться «19» жовтня 2017 р. о 13<sup>30</sup> на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.230.01 при Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України за адресою: 04074, м. Київ, вул. Автозаводська, 2.

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

Автореферат розіслано «18» вересня 2017 р.

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



В. І. Лавріненко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність роботи.** Перші роботи з дослідження кристалізації алмазу в розчин-розплавних системах на основі магнію було виконано О. О. Шульженком зі співробітниками в 70-х рр. минулого століття. Ці дослідження мають незаперечний пріоритет і вражають високим рівнем ідейного підходу та експериментальної майстерності, які протягом більше ніж 30 років залишались неперевершеними. В останні роки кількість робіт, що було присвячено вивченню 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 збільшилась. Такі дослідження виконано в Японії, Росії, Китаї, Бразилії, однак, відсутність системного підходу до вивчення процесів формування домішкового складу, а також обмежені можливості щодо створення необхідних значень тисків (7,7–8,5 ГПа) та температур (2000–2200 °С) не дозволили підійти до вивчення важливого аспекту встановлення закономірностей входження бору в кристалічну ґратку алмазу та отримання напівпровідників. Інтерес до напівпровідникових алмазів обумовлений тим, що вони мають зберігати свої властивості до температури ~300 °С та можуть бути дуже перспективними для створення активних елементів електронної техніки.

В останні роки в ІНМ НАН України було реалізовано нові методичні підходи щодо вирощування алмазу при екстремальних значеннях тиску та температури, а також створено необхідну базу для проведення досліджень по формуванню дефектно-домішкового складу монокристалів. Це дозволило виконати представлену науково-дослідну роботу по цілеспрямованому вивченню закономірностей входження домішок в алмаз, перш за все бору, 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 та температурах до 2200 °С.

Встановлення 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 є актуальною науково-технічною задачею для розробки нових технологій їх виробництва та використання.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами.** Роботу виконано в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України в рамках науково-дослідних робіт 1.6.7.1342 (тема 1342) «Дослідження складу розчинників та програмування  $p$ ,  $T$ -умов спрямованої кристалізації алмазу типів  $Pa$ - $Pb$  для застосування в електроніці та лазерній техніці» (№ державної реєстрації 0106U004174), III–101–10 (тема 1348) «Дослідження особливостей кристалічної ґратки, 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 °С.
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 °С.
4. Дослідити умови кристалізації монокристалів алмазу:
  - в системі Mg–C 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 °С;
  - в системі Fe–Mg–Al–C з вмістом магнію та алюмінію в сплаві-розчиннику 10–60 ат. % та 7–8 ат. %, відповідно.
5. Вивчити закономірності формування дефектно-домішкового складу та входження бору в напівпровідникові алмази типу  $IIb$ , а також габітус та електрофізичні властивості таких монокристалів.
6. Розробити дослідно-промисловий спосіб вирощування структурно досконалих монокристалів алмазу типу  $IIa$  та  $IIb$  масою до 0,06 карат.

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

**Предмет дослідження** – закономірності кристалізації напівпровідникових монокристалів алмазу типу  $IIb$  в системах Mg–C, Fe–Mg–C, Fe–Mg–Al–C в залежності від тиску, температури та складу сплавів-розчинників без додаткового легування ростової системи бором.

**Методи досліджень.** Для створення високого тиску до 8,5 ГПа та температури до 2200 °С при вирощуванні монокристалів алмазу використовували апарат високого тиску (АВТ) типу «тороїд». Дефектно-домішковий склад кристалів визначали методами ІЧ-, раманівської- та фотолюмінесцентної спектроскопії. Дослідження морфології вирощених кристалів було виконано методами оптичної та електронної мікроскопії; фазовий та елементний склад сплавів-розчинників контролювали методами рентгенофазового та рентгеноспектрального аналізу.

#### **Наукова новизна.**

1. Вперше встановлено утворення в системі Mg–C нової фази високого тиску MgC(II) при  $p = 7,5–7,9$  ГПа і  $T = 1550–1850$  °С з кристалічної ґраткою 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  $T = 1850$  °С та перитектоїдна  $MgC(II) + A \rightarrow MgC_2$  при  $T = 1827$  °С.

2. Вперше в сплавах Fe–Mg в діапазоні концентрацій 30–70 ат. % Mg з вуглецем при  $p = 7,7$  ГПа та  $T = 1700–2000$  °С встановлено утворення сполуки  $(Fe,Mg)_4C$  кубічної сингонії з періодом ґратки  $a \approx 0,38$  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 сплав-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 некомпенсованого 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).

5. Вперше встановлено, що при легуванні ростової системи Fe–Al–C магнієм  $\geq 30$  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 *IIa* та *IIb*, що відкриває перспективу для розробки нових високопродуктивних технологій виробництва таких алмазів.

3. Конструкції ростових комірок та дослідно-промислового способу вирощування структурно досконалих монокристалів алмазу типу *IIa* та *IIb* 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 дефектно-домішкового складу методом раманівської-, фотолюмінісцентної та ІЧ-спектроскопії. 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 сплавів-розчинників та умов вирощування.

Постановку задач дисертаційної роботи, 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 на-

уково-дослідній лабораторії «Фізика металів і кераміки» Київського національного університету ім. Т. Шевченка. Дослідження дефектно-домішкового складу кристалів алмазу методами 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 «Єврика», м. Львів (2007 р.), міжнародна конференція «Crystal materials» (м. Харків, 2007, 2010 рр.), Шоста міжнародна конференція «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (м. Черноголовка, РФ, 2010 р.), міжнародна конференція «Актуальные проблемы физики твердого тела» (м. Мінськ, Білорусь, 2013 р.), ХХ міжнародний семінар фізики та хімії твердого тіла (м. Львів, 2015 р.), міжнародна конференція «E-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» ІВТГМТ 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.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** подано загальну характеристику роботи, обґрунтовано її актуальність, сформульовано мету та задачі досліджень, визначено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, наведено інформацію про апробацію та публікації основних результатів роботи.

**У першому розділі** 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 пошире-

них 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.

Діаграму стану системи Mg–C при 7,7 ГПа вперше побудовано в роботах О. О. Шульженка та І. Ю. Ігнат'євої, в цій системі при тиску 7,7 ГПа встановлено існування карбідів MgC та MgC<sub>2</sub>. При 15 ГПа в системі встановлено утворення карбїду Mg<sub>2</sub>C. При атмосферному тиску існують декілька варіантів діаграми стану системи Mg–C, на яких присутні відомі карбїди MgC, MgC<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, також побудовано діаграму з урахуванням нестабільного стану цих сполук при нормальних умовах.

Вперше кристалізацію алмазу в ростових системах на основі магнію було заявлено в патентах (США, Німеччина, Велика Британія) В. М. Бакуля, О. О. Шульженка, А. Ф. Гетьмана у 70-х роках ХХ століття. В таких системах було отримано напівпровідникові алмази при мінімальному вмісті бору в ростовому середовищі. В сучасних роботах зарубіжних науковців було продовжено дослідження систем на основі магнію, було досліджено системи Mg–Ni, Mg–Cu, Mg–Si, Mg–Ge, Mg–Zn, Fe–Mg–Zn, Mg–Cu–Ni, Mg–Ag–Ni, в яких було отримано спонтанну кристалізацію алмазу та ріст кристалів на затравку з графіту при тиску 5,5–7,7 ГПа и температурі 1500–2000 °С. Характерною особливістю вирощування монокристалів в ростових системах з магнієм є значне підвищення швидкостей росту при збереженні структурної досконалості. Габітус монокристалів, що вирощено в ростових системах з магнієм, визначається температурою вирощування та є кубічним при температурах 1500–1900 °С та кубооктаедричним при більш високих температурах (>1900 °С).

Таким чином, вирощування монокристалів алмазу в області термодинамічної стабільності з використанням розчинників на основі магнію відкриває перспективи підвищення ефективності ростових циклів та отримання монокристалів високої структурної досконалості, що мають напівпровідникові властивості.

**У другому розділі** описано загальний методичний підхід до виконання досліджень, розглянуто умови їх проведення, методи створення і контролю високого тиску та температури, методи вивчення дефектно-домішкового складу монокристалів алмазу і методики визначення кількості домішок у кристалах.

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 АВТ 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 АВТ було розроблено систему елементів нагріву, які у всьому *p, T*-діапазоні вирощування не взаємодіють з матеріалом ростової комірки протягом часу циклу вирощування монокристалів алмазу. Було використано матеріал, який являє собою дисперсійно-композиційну суміш кристалічного графіту та аморфного вуглецю (сажі) і запобігає спонтанному зародкоутворенню в графітових нагрівачах.

Контроль температури вирощування здійснювали за значеннями потужності і сили струму електричного нагріву ростової комірки, які попередньо визначались

шляхом побудови залежності  $T = f(W, I)$  з використанням термопари. У якості термопарних датчиків було використано термопару (PtRh30/PtRh6). Калібровки тиску проводили шляхом вимірювання електричного опору реперних матеріалів (Bi, Ta, Ba, PbSe, PbTe) при кімнатній температурі.

Дефектно-домішковий склад монокристалів алмазу визначали спектроскопічними методами (на спектрофотометричній установці фірми «Bruker Optics», що включає ІЧ-спектрометр VERTEX 70v та ІЧ-мікроскоп HYPERION, а також за допомоги приборного комплексу Nicolet Instrument Corporation – Nexus з ІЧ-Фур'є-спектрометром Nicolet 6700 та ІЧ-мікроскопом Nicolet Continuum). Спектри комбінаційного розсіяння було отримано на двоканальному КР-модулі RAM II. Для реєстрації домішкових центрів в кристалах алмазу, пов'язаних з Si, використовували метод фотолюмінесцентної спектроскопії. ФЛ-спектри було отримано на двоканальному спектрометрі OceanOpticsSD2000 з роздільною здатністю 1,5 нм з напівпровідниковим лазером та частотою збудження 532,5 нм. Вимірювання проводились при кімнатній температурі та температурі рідкого азоту (77 К). Дифракційні спектри записували в фільтрованому випроміненні (Cu, Co) на дифрактометрі ДРОН-3 у дискретному режимі. Дослідження морфології монокристалів, вирощених в області термодинамічної стабільності, виконано методами оптичної, а також електронної мікроскопії на растровому електронному мікроскопі «ZEISS EVO50XVP» з роздільною здатністю 10 нм та збільшенням зображення до  $10^5$ .

Сучасні методи дослідження структури та властивостей ростових систем з магнієм та отриманих в цих системах кристалів дозволили визначити загальні закономірності взаємодії компонентів та особливості формування дефектно-домішкового складу монокристалів.

**У третьому розділі** розглянуто закономірності вирощування монокристалів алмазу в системі магній–вуглець з графіту методами спонтанної кристалізації та на затравці в області термодинамічної стабільності.

Як відомо, спонтанна кристалізація передбачає створення пересичень ростових систем вуглецем за рахунок підвищення температури, в результаті чого відбувається нуклеація та ріст кристалів. Вирощування на затравці можливо проводити двома способами. Перший – забезпечити ріст затравки або затравочної грані таким же шляхом, як і при спонтанній кристалізації. Другий – перекристалізація алмазу в температурному градієнті.

В системі Mg–C при температурі  $T = 1534\text{--}2200$  °C та тиску  $p = 7,7\text{--}8,5$  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 відрізняються за температурою. Основні габітусні типи кристалів, отриманих в системі Mg–C методом спонтанної кристалізації – кубічний та кубооктаедричний, серед кристалів кубічного габітусу зустрічаються кристали, сплюснені уздовж вісі симетрії четвертого порядку, в рідкісних випадках формувались сплюснені 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  $\sim 5$  мм/год.

В системі Mg–C встановлено існування карбиду MgC(II) типу ZnS-сфалерит (рис. 1) з періодом ґратки  $a = 0,5120(2)$  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 карбиду MgC(II) розширюється та зміщується в область більш низьких температур. Імовірно, нова фаза високого тиску є високотемпературною поліморфною модифікацією відомого в системі Mg–C карбиду MgC.

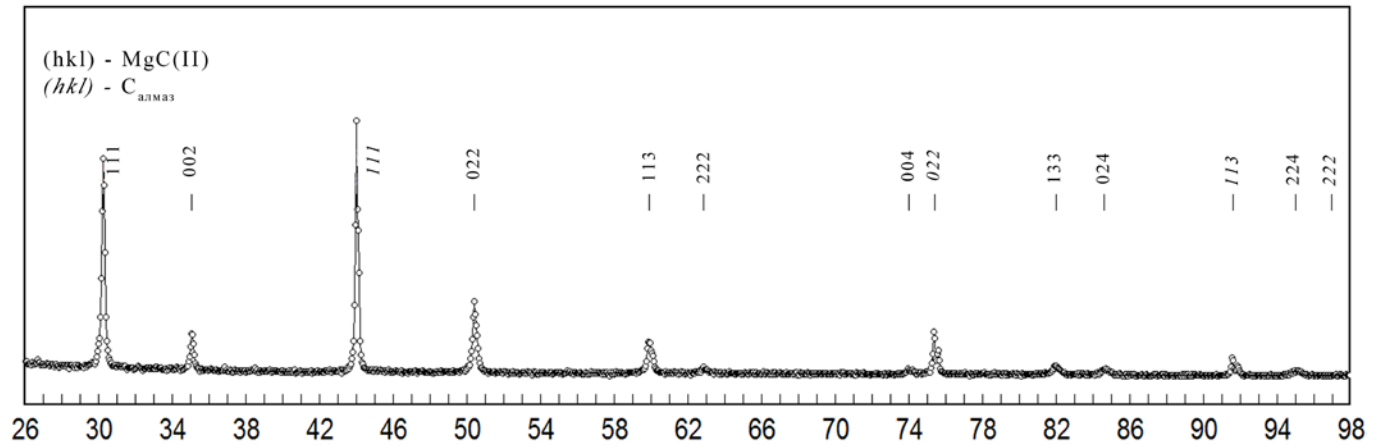


Рис. 1. Дифракційний спектр зразка, отриманого в системі Mg–C при  $p = 7,7$  ГПа,  $T = 1650$  °C.

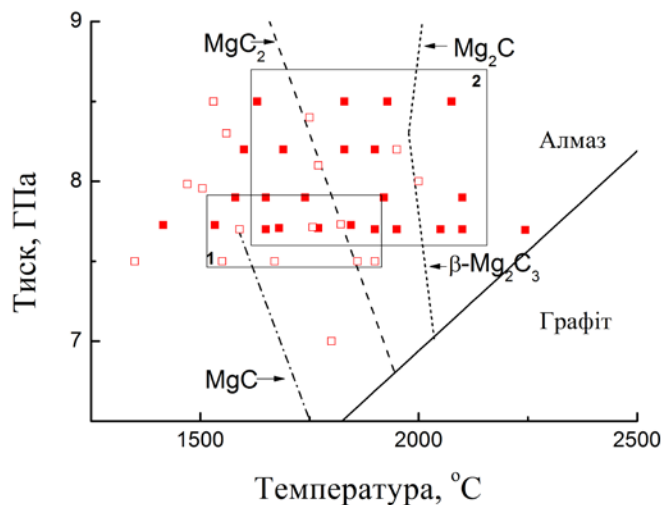


Рис. 2. Експериментальні точки, отримані при спонтанній кристалізації алмазу в системі Mg–C: 1 – область стабільності MgC(II), 2 – область спонтанної кристалізації.

рними лініями позначено області існування карбиду MgC(II), а також лінія, що відповідає поліморфному перетворенню  $\text{MgC} \rightarrow \text{MgC(II)}$ . Оскільки точки плавлення карбідів MgC(II) та  $\text{MgC}_2$  близькі (1850 °C і 1827 °C, відповідно), технологічно забезпечити процес вирощування в такому вузькому температурному інтервалі досить складно, тому вирощування монокристалів алмазу слід проводити при температурах, що перевищують температуру плавлення карбиду MgC(II).

В результаті аналізу даних ростових експериментів (рис. 2) було визначено дві основні області на  $p$ ,  $T$ -діаграмі вирощування монокристалів алмазу в системі магній–вуглець: 1 – область стабільності карбиду MgC(II) та 2 – область спонтанної кристалізації монокристалів алмазу. Встановлено, що для забезпечення максимального зародкоутворення при спонтанній кристалізації процес вирощування слід проводити при температурах, вищих за температуру плавлення карбиду  $\text{MgC}_2$ .

За даними рентгеноспектрального та рентгеноструктурного аналізів було уточнено діаграму фазових рівноваг системи Mg–C (рис. 3); на діаграмі пунктирними лініями позначено області існування карбиду MgC(II), а також лінія, що відповідає поліморфному перетворенню  $\text{MgC} \rightarrow \text{MgC(II)}$ .

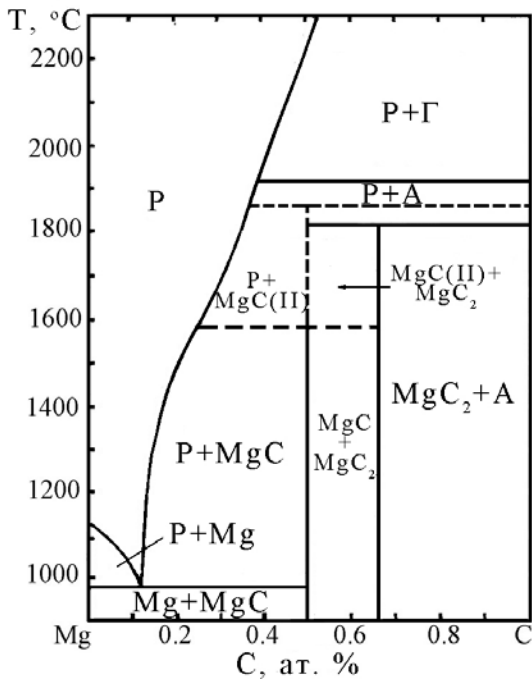


Рис. 3. Фазова діаграма системи Mg–C при тиску 7,7 ГПа.

ня в цій системі при  $p = 7,7$  ГПа –  $1534$  °C. Для системи Mg–C область кристалізації алмазу на  $p, T$ -діаграмі знаходиться за температурою значно вище лінії графіт–алмаз, у порівнянні з традиційними розчинниками на основі Fe та Ni, для яких область утворення алмазу чітко визначена між кривими евтектичного плавлення сплаву розчинника та фазовою рівновагою графіт – алмаз.

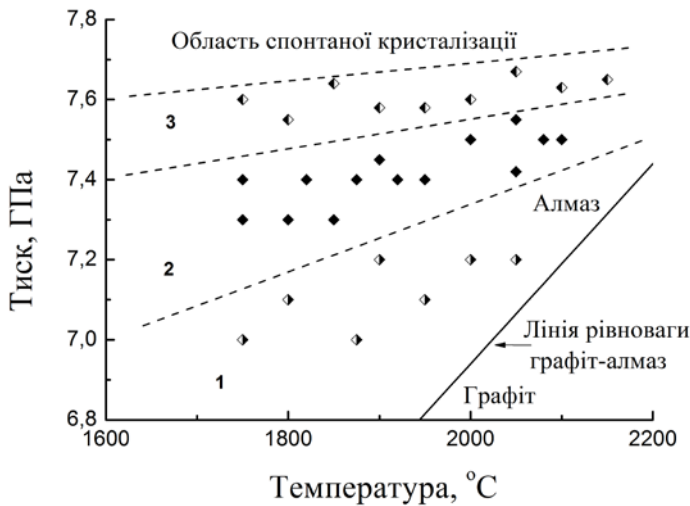


Рис. 4.  $P, T$ -області вирощування кристалів алмазу на затравку в системі Mg–C: 1 – область росту, в якій відбувається незначне нарощування на затравку, середня маса нарощеного алмазного шару  $\Delta m = 1,7$  мг; 2 – область росту з незначним спонтанним зародкоутворенням,  $\Delta m = 8$  мг; 3 – область утворення значної кількості спонтанних кристалів,  $\Delta m = 3$  мг.

За участі фази MgC(II) реалізуються дві нові варіантні рівноваги: перитектична  $P + A \rightarrow \text{MgC(II)}$  при температурі  $1850$  °C та перитектоїдна  $\text{MgC(II)} + A \rightarrow \text{MgC}_2$  при  $1827$  °C. Область стабільної рівноваги алмазу з розплавом реалізується 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 витісняє фазові рівноваги не тільки з участю MgC, але й MgC(II), що приводить до розширення області стабільності алмазу.

Експерименти по вирощуванню монокристалів алмазу в системі магній–вуглець методом спонтанної кристалізації дозволили визначити умови стабільності алмазу та визначити мінімальну температуру спонтанного зародкоутворення

На рис. 4 представлено область  $p, T$ -діаграми, в якій проводились дослідження по вирощуванню монокристалів алмазу на затравці з графіту. В результаті аналізу даних ростових експериментів було визначено три основні області, в яких спостерігаються значні відмінності в умовах кристалізації монокристалів. В області 1 (рис. 4) відбувається незначний ріст затравочного кристалу від кубічної затравочної грані при тиску, що перевищує рівноважне значення на  $0,7$  ГПа ( $p = 7,0$ – $7,2$  ГПа). Область 2 є оптимальною для проведення експериментів по нарощуванню на затравку, спонтанне зародкоутворення при підвищенні тиску вище рівноважного значення на  $\sim 1,1$  ГПа ( $p = 7,4$ – $7,5$  ГПа) майже не спостерігалось. Підвищення тиску до значень, що перевищують рівноважний тиск на  $1,3$  ГПа ( $p = 7,6$ –

7,7 ГПа, область 3), призводить до утворення великої кількості спонтанних кристалів.

Висока температура вирощування алмазів в системі Mg–C приводить до підвищення 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.

Проведені дослідження дозволили вивчити особливості кристалізації алмазу в системі Mg–C методами спонтанної кристалізації та вирощування на затравці з графіту та фазові перетворення в цій системі при високих тисках та температурах.

**У четвертому розділі** розглянуто закономірності вирощування монокристалів алмазу в розчин-розплавних 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 тиску 7,7 ГПа показали, що в розчинниках Fe–30 ат. % Mg, Fe–50 ат. % Mg, Fe–70 ат. % Mg початок алмазоутворення спостерігається при  $T = 1700$  °C. Максимальна температура для кристалоутворення, яку було визначено для сплаву-розчиннику Fe–30 ат. % Mg – 1900 °C; при вмісті магнію в сплав-розчиннику 50 и 70 ат. % – 2000 °C. Встановлено, що область стабільності алмазу при тиску 7,7 ГПа має достатньо широкий інтервал по температурі – 250–300 °C для сплавів-розчинників, що містять 50 та 70 ат. % Mg.

В процесі спонтанної кристалізації в системі Fe–Mg–C було отримано кристали розміром від 100 мкм до 1,3 мм; габітус кристалів переважно кубічний та кубооктаедричний, при цьому спостерігається утворення подовжених індивідів. Лінійна швидкість росту спонтанних монокристалів алмазу типу *IIb* в системі Fe–Mg–C становить 1,5–2,0 мм/год, що в 3,5–5 разів перевищують швидкості росту в системі Fe–C.

Встановлено, що взаємодія компонентів сплаву-розчиннику Fe–Mg в діапазоні концентрацій 30–70 ат. % Mg з вуглецем при тиску 7,7 ГПа та температурі 1700–2000 °C супроводжується утворенням потрійного карбиду  $(Fe,Mg)_4C$ , у якому вуглець займає фіксоване положення *1a*, а залізо і магній статистично розміщуються в положенні *4e*. У цілому, структуру  $(Fe,Mg)_4C$  формує укладка тетраєдрів з атомів Fe/Mg, частина з яких центрована атомами вуглецю. Методами рентгеноспектрального та рентгенофазового аналізу встановлено, що сполука  $(Fe,Mg)_4C$  має кубічну сингонію з періодом кристалічної ґратки  $a \approx 0,38$  нм, який істотно зменшується при збільшенні кількості магнію в ростовій системі; в результаті збільшення розчинності магнію в карбіді  $Fe_4C$  з часом, спостерігається зменшення параметру ґратки від часу витримки при постійній температурі.

В розчин-розплавній системі Fe–Mg–C було проведено експерименти по вирощуванню монокристалів алмазу методом температурного градієнта в діапазоні температур 1700–2000 °C та тиску 7,7 ГПа, однак росту затравочних кристалів не спостерігали внаслідок утворення значної кількості спонтанних кристалів, що пригнічували ріст затравки.

Відомо, що в системі Fe–Al–C методом температурного градієнта можливо вирощувати структурно досконалі монокристали алмазу типу *Pa* та напівпровідникові монокристали типу *Pb* при легуванні ростової системи бором. Тому, враховуючи встановлений нами вплив магнію на швидкості росту кристалів, було проведено експерименти по вирощуванню монокристалів алмазу на затравці цим методом в системі Fe–Mg–Al–C з різним вмістом магнію.

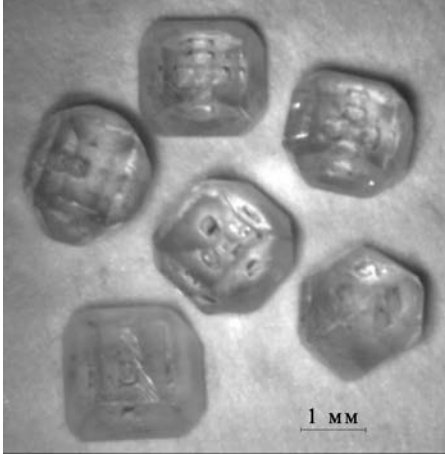


Рис. 5. Монокристали алмазу типу *Pa*, масою 0,045–0,05 карат (9–10 мг), які було вирощено в системі Fe–Al–Mg–C з вмістом магнію 20 ат. %.

Методом температурного градієнта було вирощено монокристали алмазу в багатоконпонентній системі Fe–Mg–Al–C при  $T = 1700\text{--}1900\text{ }^\circ\text{C}$  та  $p = 7,2\text{--}8,2\text{ ГПа}$ ; отримано структурно досконалі монокристали алмазу масою 2,5–11 мг (табл. 1). Для кристалів, що було вирощено в цій системі спостерігалось два основних габітусних типи – кубооктаедричний та октаедричний, в деяких випадках спостерігалось формування граней тетрагонтриоктаедру  $\{113\}$  у вигляді притуплюючих смуг на ребрах між гранями кубу та октаедру (рис. 5).

Встановлено, що швидкості росту монокристалів алмазу методом температурного градієнта при градієнті  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мм}$  складають: масова 3–

10 мг/год, лінійна 1,1–1,97 мм/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. Зменшення вмісту магнію до 10 ат. % та нижче призводить до зниження швидкостей росту, однак і при цьому швидкість росту кристалів в системі Fe–Mg–Al–C перевищує швидкості росту в системі Fe–Al–C в 2,5 рази.

Таблиця 1

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

№ п/п	Склад сплаву-розчинника, ат. %	$T, ^\circ\text{C}$	$p, \text{ГПа}$	Тип кристала	Середня швидкість росту	
					масова, мг/год	лінійна, мм/год
1	Fe <sub>83</sub> –Mg <sub>10</sub> –Al <sub>7</sub>	1700-1750	7,5	<i>Pa</i>		
2	Fe <sub>82</sub> –Mg <sub>10</sub> –Al <sub>8</sub>	-/-	-/-	-/-	3	1,10
3	Fe <sub>78</sub> –Mg <sub>15</sub> –Al <sub>7</sub>	-/-	-/-	-/-	6,1	-/-
4	Fe <sub>77</sub> –Mg <sub>15</sub> –Al <sub>8</sub>	-/-	-/-	-/-	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	-/-	<i>Pb</i>	-/-	-/-
9	Fe <sub>42</sub> –Mg <sub>50</sub> –Al <sub>8</sub>	-/-	-/-	<i>Pb</i> *	>10	>2,0
10	Fe <sub>32</sub> –Mg <sub>60</sub> –Al <sub>8</sub>	-/-	8,2	-/-	-/-	-/-

\*недосконалі кристали

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 °С, 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.

Дані, що було отримано по вирощуванню монокристалів методом температурного градієнта на затравці в сплавах Fe–Mg–Al, дозволяють застосувати їх для розробки дослідно-лабораторної, дослідно-промислової та промислової технологій отримання алмазу, оскільки величини тисків та температур, які необхідні для здійснення процесів кристалізації, технічно цілком досяжні при використанні сучасної апаратури високого тиску.

У п'ятому розділі було вивчено дефектно-домішковий склад та деякі електрофізичні властивості монокристалів алмазу, що було вирощено в системах з магнієм.

Напівпровідникові кристали алмазу вирощують при додаванні в ростові системи бору або борвмісних сполук. В системах з магнієм напівпровідникові кристали алмазу типу *Пb* кристалізуються без додаткового легування ростової системи. Електропровідність кристалів при використанні джерела вуглецю (графіт) з постійним вмістом бору  $\leq (1-4) \cdot 10^{-5}$  мас. % підвищується за рахунок більш активного входження бору в них у порівнянні з розчинниками на основі перехідних металів (без магнію).

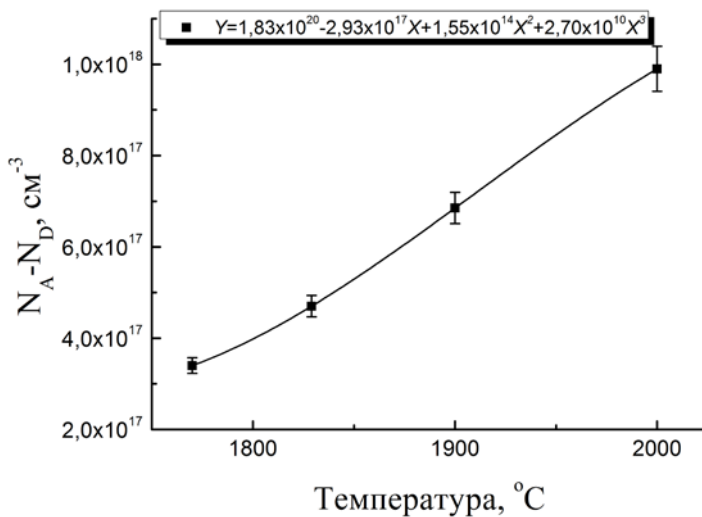


Рис. 6. Залежність концентрації некомпенсованого бору в кристалах, що було отримано в системі Mg–C, від температури вирощування у вигляді  $y = f(x)$ .

го бору ( $N_A - N_D$ ) в кристалах в  $\sim 3$  рази (рис. 6) і зміни кольору; кристали безбарвні при 1770–1829 °С та стають блакитними при 1900 °С і синіми при 2000 °С.

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 сплав-розчиннику: концентрація некомпенсованого бору підвищується в 1,5–2,6 рази від  $0,68 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  до  $2,86 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при 30–70 ат. % Mg (рис. 7). Підви-

Встановлено, що ефект збільшення швидкості дифузії на фронті кристалізації та, як наслідок, збільшення кількості домішки некомпенсованого бору в кристалах, що були вирощені з використанням одного і того ж графіту, спостерігається при спонтанній кристалізації алмазу в системі Mg–C при підвищенні температури вирощування. Проведені експерименти по вирощуванню кристалів алмазу в цій системі показали, що збільшення температури вирощування на 200 °С приводить до підвищення кількості некомпенсованого



щення вмісту магнію до 100 % (розчинник – чистий магній) збільшує концентрацію некомпенсованого бору в 1,5–4 рази для температур 1700–2000 °С, відповідно, від  $3,4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  до  $1,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (рис. 7).

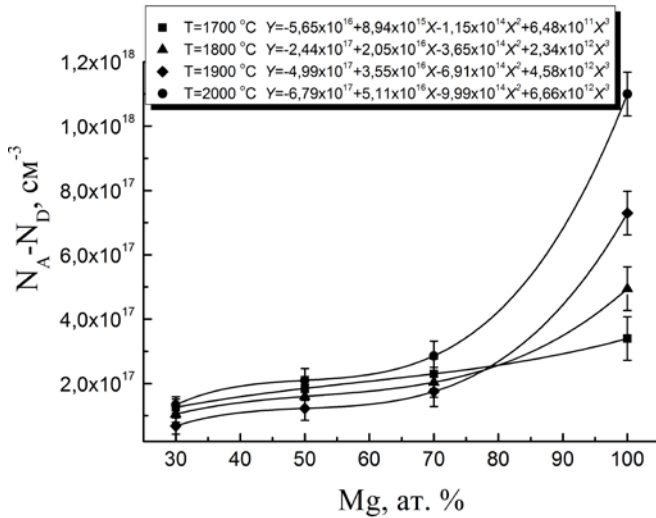


Рис. 7. Залежність концентрації некомпенсованого бору в кристалах, що було отримано в системі Fe–Mg–C, від вмісту магнію в сплав-розчиннику у вигляді  $y = f(x)$  при різних температурах вирощування.

зі зростанням вмісту Mg в сплав-розчиннику; при 50 ат. % Mg та більше концентрація некомпенсованого бору зростає до  $(1,0\text{--}6,5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  і вище.

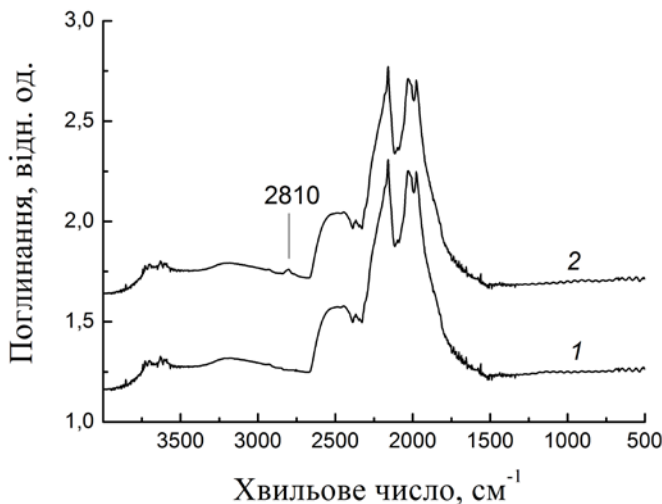


Рис. 8. ІЧ-спектри монокристалів алмазу, що було вирощено методом температурного градієнту при  $p = 7,7 \text{ ГПа}$  з використанням сплаву-розчиннику: 1 –  $\text{Fe}_{72}\text{--Mg}_{20}\text{--Al}_8$ ,  $T = 1750 \text{ °C}$ ; 2 –  $\text{Fe}_{62}\text{--Mg}_{30}\text{--Al}_8$ ,  $T = 1850 \text{ °C}$ .

який присутній в джерелі вуглецю та елементах реакційної комірки; наявність кремнію в кристалах підтверджується картиними фотолюмінісцентної спектроскопії (рис. 9) з характерним дуплетом піків з максимумами 736,46 и 736,81 нм; домішковий дефект за участю атому кремнію представляє собою його комбінацію в положенні, що заміщує атом азоту, плюс вакансія (Si–V).

Вирощування структурно досконалих монокристалів алмазу в системах з магнієм методом температурного градієнта можливо проводити в багатокомпонентній системі Fe–Mg–Al–C. Легування системи Fe–C алюмінієм та магнієм в кількості 7–8 ат. % та 10–25 ат. %, відповідно, дозволяє вирощувати монокристали Па типу з вмістом азоту  $< 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , ІЧ-спектр такого кристалу наведено на рис. 8, крива 1. Підвищення кількості магнію в сплав-розчиннику в межах 30–40 ат. % приводить до захоплення кристалом некомпенсованої домішки бору (рис. 8, крива 2) у кількості  $2,7 \cdot 10^{15}$ – $6,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  і більше, яка збільшується

Встановлено, що зі збільшенням некомпенсованої домішки бору, що входить в кристалічну ґратку алмазу без додаткового легування ростової системи сполуками, які містять бор (вихідний високочистий графіт містить домішку бору в кількості до  $4 \cdot 10^{-5}$  мас. %, що було визначено методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою), при температурах вирощування 1770–2000 °С, питомий опір монокристалів алмазу зменшується від  $2,9 \cdot 10^9$  до  $2,2 \cdot 10^2 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ .

Встановлено, що крім азоту та бору, в кристалах, що було вирощено в ростових системах з магнієм, в процесі кристалізації може входити кремній,

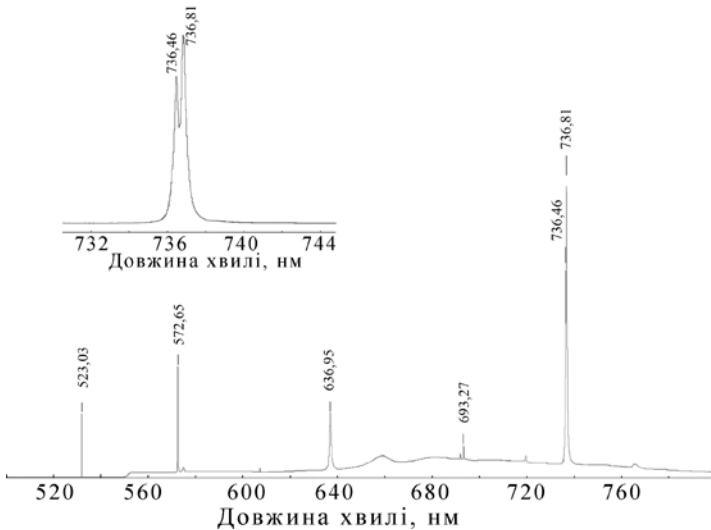


Рис. 9. Спектри фотолюмінесценції монокристалу алмазу, що було вирощено в системі Mg–C на затравці з графіту.

швидкостями росту  $\sim 2$  мм/год без додаткового легування ростової системи бором при використанні сплаву-розчинника 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 *Pa* масою 0,04–0,06 карат зі швидкостями росту 1,80–1,90 мм/год. Результати дисертаційної роботи отримали позитивну оцінку для розробки промислової технології та подальшого використання для виробництва структурно досконалих напівпровідникових алмазів типу *Pb* та діелектричних монокристалів типу *Pa* на підприємстві «Алькор-Д».

## ОСНОВНІ ВИСНОВКИ ТА РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ

В роботі вирішено актуально науково-технічну задачу вирощування структурно досконалих напівпровідникових монокристалів алмазу при спонтанній кристалізації та вирощуванні на затравці в ростових системах Mg–C, Fe–Mg–C, Fe–Mg–Al–C шляхом вивчення закономірностей кристалізації та формування дефектно-домішкового складу монокристалів, що дозволило отримати алмази *Pa* та *Pb* типів масою до 0,06 карат, в залежності від умов вирощування та складу сплаву-розчинника.

Основні висновки та результати роботи полягають у наступному.

1. Розроблено методи отримання монокристалів алмазу шляхом розчин-розплавної 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  $p = 7,0\text{--}8,5$  ГПа та  $T = 1350\text{--}2250$  °C; встановлено, що лінійна швидкість росту зростає з температурою від  $\sim 100$  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  $p, T$ -діаграмі, в яких спостерігаються характерні відмінності в умовах кристаліза-

Всі особливості зміни дефектно-домішкового складу алмазу можна пояснити зміною термодинамічної активності основних домішок заміщення вуглецю в кристалічній ґратці алмазу, азоту та бору, в залежності від складу ростової системи та температури вирощування.

Результати роботи пройшли дослідно-виробничі випробування на ТОВ «Алькор-Д» (м. Київ). Випробування показали, що запропонований спосіб вирощування дозволяє отримувати структурно досконалі напівпровідникові монокристали алмазу типу *Pb* масою 0,04–0,06 карат зі

ції 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 ґраткою типу ZnS-сфалерит з періодом  $a = 0,5120(2)$  нм при тиску 7,5–7,9 ГПа в діапазоні температур 1550–1850 °С 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  $J+A \rightarrow \text{MgC(II)}$  при температурі 1850 °С та перитектоїдна  $\text{MgC(II)}+A \rightarrow \text{MgC}_2$  при 1827 °С.

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

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 некомпенсованого бору в межах  $(0,68–1,34) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3} \rightarrow (1,23–2,10) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3} \rightarrow (1,75–2,86) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , відповідно; при збільшенні вмісту магнію до 100 ат. % (розчинник–чистий магній) кількість некомпенсованого бору збільшується до  $3,4 \cdot 10^{17}–1,1 \cdot 10^{18} \text{ (см}^{-3}\text{)}$ , в залежності від температури вирощування від 1770 до 2000 °С; такі кристали відносяться до типу *IIb*.

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 *IIa* та *IIb* масою до 0,06 карат зі швидкостями росту до 2 мм/год отримали позитивну оцінку для наступного впровадження.

## СПИСОК ОСНОВНИХ ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### Видання, що внесено до переліку міжнародних наукометричних баз

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. Lysakovskiy, M. A. Serga, **T. V. Kovalenko**, S. A. Ivahnenko // Journal of Crystal



Growth. – V. 311, № 3. – P. 680–683. *Автором було проведено експерименти по вирощуванню монокристалів алмазу.*

2. 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. Lysakovskiy, S. A. Gordeev, A. V. Burchenya // Journal of superhard materials. – 2017. – № 2. – P. 83–87. *Автором проведено експерименти по вирощуванню монокристалів алмазу методом температурного градієнту та визначено особливості формування дефектно-домішкового складу алмазів.*

### Фахові видання

3. Коваленко Т. В. Дослідження спонтанної кристалізації алмаза в системах на основі магнію / **Т. В. Коваленко**, С. О. Ивахненко, Н. М. Білявіна, 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. *Автором розроблено комірку для спонтанної кристалізації алмазу та проведено експерименти по вирощуванню монокристалів, проаналізовано результати рентгеноспектральних досліджень.*

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. 160–163. *Автором проведено експерименти по вирощуванню монокристалів алмазу в системах на основі магнію, визначено параметри вирощування кристалів на затравці.*

5. Коваленко Т. В. Особенности выращивания монокристаллов алмаза в системах на основе магния при температуре до 2000 °С / **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. *Автором вдосконалено комірку високого тиску для вирощування монокристалів в ростових системах з магнієм.*

6. Коваленко Т. В. 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, 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. *Автором на основі розрахунків температурних полів у ростовій комірці оптимізовано конструкцію ростової комірки для вирощування монокристалів алмазу в системах на основі магнію.*

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. *Автором проведено експерименти по вирощуванню монокристалів алмазу, розглянуто причини виникнення та запропоновано модель домішкового дефекту*

8. 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. *Автором проведено експерименти по вирощуванню монокристалів алмазу на затравці в системі Mg–C, проаналізовано результати спектрометричних досліджень отриманих монокристалів та результати фазового аналізу сплаву розчиннику після впливу високих тисків та температур.*

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 инструмент—техника и технология изготовления и применения: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2015. – Вып. 18. – С. 220–224. *Автором проведено експерименти по вирощуванню монокристалів алмазу, встановлено наявність домішкових центрів та розглянуто причини їх виникнення.*

### Патенти

10. 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. *Автором вдосконалено та випробувано пристрій для створення високого тиску.*

### Матеріали конференцій

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. Д 6. *Автором проведено експерименти по кристалізації алмазу в системі Mg–C та проаналізовано особливості алмазоутворення.*

12. Kovalenko T. V. Carbide formation in Mg–C system under high pressure / **T. V. Kovalenko**, M. A. Serga, V. V. Lysakovskiy // International Conference “Crystal Materials’2007” (ICCM’2007). – 2007. – Kharkov, Ukraine. – P. 101. *Автором проведено експерименти при високих тисках та температурах, вивчено процес карбідоутворення в системі Mg–C.*

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. Lysakovskiy, A. N. Katrusha, M. A. Serga, O. A. Zanevsky, A. P. Chepugov // International Conference “Crystal Materials’2010” (ICCM’2010). – 2010. –Kharkov, Ukraine. – P. 163. *Автором вдосконалено комірку високого тиску для вирощування монокристалів алмазу.*

14. Коваленко Т. В. Рентгеноструктурные исследования сплавов-растворителей углерода на основе магния, полученных при высоких давлениях и температурах / **Т. В. Коваленко**, С. А. Ивахненко, В. В. Лысаковский, М. А. Серга, А. П. Чепугов // Фазовые превращения и прочность кристаллов: сб. тезисов VI Международной конференции (16–19 ноября 2010, Черногловка), РФ, Черногловка, 2010, – С. 218. *Автором проведено експерименти при високих тисках та температурах, проаналізовано результати рентгеноспектральних досліджень.*

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. *Автором проведено експерименти по вирощуванню монокристалів алмазу.*

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 Меж-

дународной 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. *Автором проведено експерименти по вирощуванню монокристалів алмазу різних типів, встановлено особливості кристалізації в ростових системах з магнієм.*

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. *Автором запропоновано уточнену діаграму стану системи Mg–C.*

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. *Автором проведено експерименти при високих тисках та температурах, досліджено фазові перетворення в системі Fe–Mg–C, проаналізовано особливості утворення дефектно-домішкових центрів в алмазі за участі атомів бору, кремнію, водню, азоту.*

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. *Автором проведено експерименти по вирощуванню монокристалів алмазу, проаналізовано напівпровідникові властивості кристалів.*

20. Бурчеля А. В. Избирательное вхождение бора в алмаз при НРНТ кристаллизации / А. В. Бурчеля, **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. *Автором проаналізовано результати ІЧ-досліджень монокристалів алмазу.*

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. *Автором проведено експерименти по вирощуванню напівпровідникових монокристалів, визначено їх властивості.*

## АНОТАЦІЯ

**Коваленко Т. В. Закономірності кристалізації напівпровідникових монокристалів алмазу в ростових системах з магнієм. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство. – Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ, 2017.

Дисертацію присвячено вирішенню важливої науково-технічної задачі, що полягає в розробці способу отримання монокристалів алмазу в розчин-розплавних системах з магнієм та встановленню закономірностей формування дефектно-домішкового складу напівпровідникових монокристалів типу *Pb* в системах Mg–C, Fe–Mg–C, Fe–Mg–Al–C в залежності від вмісту магнію та температури вирощування. Вивчено особливості спонтанної кристалізації монокристалів алмазу в системі Mg–C при  $p = 7,0\text{--}8,5$  ГПа та  $T = 1350\text{--}2250$  °С; встановлено, що лінійна швидкість росту зростає з температурою від  $\sim 100$  мкм/год при 1550–1600 °С до 3–5 мм/год при 2200 °С. Швидкість росту при вирощуванні на затравці при  $p = 7,7$  ГПа,  $T = 1950\text{--}$

2000 °C склали: лінійна – 0,6–0,8 мм/год, масова – 24–38 мг/год. При вирощуванні кристалів в системі Fe–Mg–Al–C збільшення кількості магнію приводить до підвищення швидкостей росту – масових в 3 рази з ~3 до 10 мг/год та лінійних в ~2 рази з 1,1 до 2,0 мм/год; підвищення вмісту магнію в розчиннику  $\geq 30$  ат. % приводить до утворення монокристалів типу *Pb*. Кристали типу *Pb*, що було вирощено в ростових системах з магнієм, є напівпровідниковими, що обумовлено наявністю в них некомпенсованої домішки бору, яка потрапляє на фронт кристалізації з джерела вуглецю (графіту), що містить домішку бору в кількості  $10^{-5}$  мас. % та без використання інших борвмісних добавок. Такі особливості зміни дефектно-домішкового складу алмазу – збільшення кількості некомпенсованого бору до рівня, що обумовлює напівпровідникові властивості, можна пояснити зміною термодинамічної активності основних домішок заміщення вуглецю в кристалічній ґратці алмазу, азоту та бору, в залежності від складу ростових систем та температури вирощування.

**Ключові слова:** кристалізація, розчин-розплавна система, монокристал, алмаз, дефектно-домішковий склад, магній, бор, кремній.

## АННОТАЦІЯ

**Коваленко Т. В. Закономерности кристаллизации полупроводниковых монокристаллов алмаза в ростовых системах с магнием. – Рукопись.**

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 – материаловедение. Институт сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев, 2017.

Диссертация посвящена решению важной научно-технической задачи, которая состоит в разработке способа получения монокристаллов алмаза в раствор-расплавных системах с магнием и установлению закономерностей формирования дефектно-примесного состава монокристаллов типа *Pb* в системах Mg–C, Fe–Mg–C, Fe–Mg–Al–C в зависимости от содержания магния и температуры выращивания.

Разработаны конструкции ячеек для выращивания монокристаллов алмаза в АД типа «тороид» ТС–20 в раствор-расплавной системе Mg–C, Mg–Fe–C, Mg–Fe–Al–C при давлении до 8,2 ГПа и температурах до 2200 °C.

Установлено, что в системе Mg–C при давлении 7,5–7,9 ГПа и диапазонах температур 1550–1800 °C происходит образование новой фазы высокого давления MgC (II) с кристаллической решеткой типа ZnS-сфалерит с периодом  $a = 0,5120(2)$  нм. Определена область стабильности соединения MgC (II) на диаграмме состояния при давлении 7,7 ГПа; показано, что с ее участием реализуются два невариантных равновесия: перитектическое  $J+A \rightarrow MgC(II)$  при температуре 1850 °C и перитектоидное  $MgC(II)+A \rightarrow MgC_2$  при 1827 °C.

Изучены особенности кристаллизации алмаза в системе Mg–C при выращивании из графита на затравке. Определены три основные области, в которых наблюдаются значительные различия кристаллизации монокристаллов: с незначительным ростом затравки при давлении, превышающем равновесное значение на 0,7 ГПа ( $p = 7,0–7,2$  ГПа); с незначительным спонтанным алмазообразованием при повышении давления выше равновесного на ~1,1 ГПа ( $p = 7,4–7,5$  ГПа); область образования большого количества спонтанных кристаллов алмаза при повышении давления выше равновесного на ~1,3 ГПа ( $p = 7,6–7,7$  ГПа). Установлено, что линейная ско-

рость роста при спонтанной кристаллизации в системе магний-углерод возрастает с температурой от ~100 мкм/ч при 1550–1600 °С до 3–5 мм/ч при 2200 °С; при выращивании на затравке при  $p = 7,7$  ГПа,  $T = 1950–2000$  °С скорости роста составляли: линейная – 0,6–0,8 мм/ч, массовая – 24–38 мг/ч.

Впервые в сплавах Fe–Mg в диапазоне концентраций 30–70 ат. % Mg с углеродом при  $p = 7,7$  ГПа и  $T = 1700–2000$  °С установлено образование соединения  $(\text{Fe},\text{Mg})_4\text{C}$  кубической сингонии с периодом решетки  $a \approx 0,38$  нм; увеличение содержания магния в исходных сплавах приводит к существенному уменьшению периодов решетки фазы  $(\text{Fe},\text{Mg})_4\text{C}$ .

Впервые с использованием сплава-растворителя на основе Fe–Al с добавлением магния 10–25 ат. % при  $p = 7,5$  и  $T = 1700–1750$  °С методом температурного градиента выращены структурно совершенные монокристаллы алмаза типа *IIa*; установлено, что увеличение количества магния приводит к увеличению скоростей роста – массовых в 3 раза с ~3 до 10 мг/ч и линейных в ~2 раза с 1,1 до 2,0 мм/ч. Возрастание содержания магния в растворителе  $\geq 30$  ат. % приводит к образованию монокристаллов типа *IIb*, количество бора в таких кристаллах составляет  $2,7 \cdot 10^{15} – 6,5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup> и более.

Впервые установлено, что в кристаллы, выращенные в системах с магнием, входит кремний, который присутствует в источнике углерода и элементах реакционной ячейки; моделью дефекта является его комбинация в замещающем углерод положении плюс вакансия (Si-V).

**Ключевые слова:** кристаллизация, раствор-расплавная система, монокристалл, алмаз, дефектно-примесный состав, магний, бор, кремний.

## ABSTRACT

**Kovalenko T. V. Regularities of semiconductor diamond single crystals crystallization in growth systems with magnesium. – The manuscript.**

The thesis for the degree of candidate of technical sciences, speciality 05.02.01 – Material Science. – V. Bakul Institute for Superhard Materials, NAS of Ukraine, Kyiv, 2017.

The thesis 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 *IIb* single crystals defect-impurity composition formation in Mg–C, Fe–Mg–C, Fe–Mg–Al–C systems depending on magnesium content and growth temperature.

The features of diamond single crystals spontaneous crystallization in the Mg–C system at  $p = 7.0–8.5$  GPa and  $T = 1350–2250$  °C were studied. It was established that the linear growth rate increases with a temperature from ~100 μm/h at 1550–1600 °C to 3–5 mm/h at 2200 °C. The growth rate of the crystals on the seed at  $p = 7.7$  GPa,  $T = 1950–2000$  °C was: linear – 0.6–0.8 mm/h, mass – 24–38 mg/h. In the Fe–Mg–Al–C system an increase of magnesium amount leads to increasing of growth rates in 3 times for mass growth rates (from ~ 3 to 10 mg/h) and in ~2 times for linear growth rates (from 1.1 to 2.0 mm/h). Increasing magnesium content in the solvent  $\geq 30$  at. % leads to the type *IIb* single crystals formation.

Type *IIb* crystals grown in magnesium-based systems possess semiconducting properties due to the presence in them of uncompensated boron impurity. Boron enters to the crystallization front from a carbon (graphite) source that contains an boron admixture in an amount of  $10^{-5}$  wt. % without using other boron-containing additives. The features of diamond defect-impurity composition change – an increase in the amount of uncompensated boron to a level conducive to semiconductor properties may be explained by the change in the thermodynamic activity of the main carbon substitution impurities in the diamond crystal lattice, nitrogen and boron, depending on the composition of the growth systems and growth temperature.

**Keywords:** crystallization, solution-melt system, single crystal, diamond, defect-impurity composition, magnesium, boron, silicon.

Підписано до друку 29.08.2017 р. Формат 60x90/16. Папір офсет №1.  
Друк офсет. Ум. друк. арк. 1,2. Обл.-вид. арк. 0,9. Тираж 100. Зам.2554

Друк «ІВЦ АЛКОН»

04074, м. Київ-74, вул. Автозаводська 2, тел./факс: (044) 430-82-47  
*Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 987 від 22.07.2002 р.*