

**Т.В. Коваленко**, канд. техн. наук<sup>1</sup>; **П.М. Литвин**, канд. фіз.-мат. наук<sup>2</sup>;  
**В.В. Лисаковський**, д-р техн. наук; **С.О. Івахненко**, член-кореспондент НАН України;  
**О.О. Заневський**, канд. хім. наук<sup>1</sup>; **В.В. Стрельчук**, д-р фіз.-мат. наук;  
**А.С. Ніколенко**, канд. фіз.-мат. наук<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут надтвердих матеріалів ім. В. Н. Бакуля Національної академії наук України, м. Київ, вул. Автозаводська 2, 0407, м. Київ, e-mail: [tetiana.v.kovalenko@gmail.com](mailto:tetiana.v.kovalenko@gmail.com)

<sup>2</sup>Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова Національної академії наук України, 03028, Україна, м. Київ, пр. Науки, 41

## ПОЛІЕДРИЧНІ ФОРМИ МОНОКРИСТАЛІВ АЛМАЗУ З РОЗВИНУТИМИ ГРАНЯМИ ТЕТРАГОНТРИОКТАЕДРА

Досліджено процес росту монокристалів алмазу в області термодинамічної стабільності при високих тисках 6–6,5 ГПа та температурах 1300–1500 °С (НРНТ-кристалізація) шляхом розчин-розплавної кристалізації на затравках. Показано, що при використанні розчинників Fe-Co-Ti-Cu утворюються поліедричні форми з розвитком граней {311} до 50–57 % від загальної площі поверхні кристала. Вивчені особливості кристалізації алмазів тетрагонтриоктаедричного габітусу з застосуванням апаратури високого тиску ТС40, отримано структурно досконалі кристали масою 1,97–3,75 карат в циклах вищої тривалістю 96 – 168 годин. Для дослідження особливостей формоутворення кристалів і акцесоріїв росту поверхні в залежності від умов вищої використано фотограмметрію та означено перспективу практичного використання результатів для створення алмазних напівпровідників при легуванні секторів росту {311} електрично активними домішками.

**Ключові слова:** алмаз, монокристал, домішка, габітус, фотограмметрія, грані кристала.

Морфологія алмазних монокристалів відображає ростові умови, в яких відбувалося їх вирощування, та дає інформацію про процеси кристалізації та формування дефектно-домішкового складу [1]. Для отримання НРНТ-монокристалів умови росту можливо цілеспрямовано змінювати та контролювати. У першу чергу це стосується складу ростових систем та головних параметрів, що впливають на процеси кристалізації – значень тиску та температури. Взагалі, НРНТ-алмази мають три габітусних типи: куб, октаедр та їх комбінацію у вигляді кубооктаєдрів з різним ступенем розвитку граней {100} та {111}. Грані {110} і {311} мають, як правило, другорядне значення для формування габітусу. Їх розвиток залежить від величин тиску та температури, при яких проходить кристалізація, та складу розчинника, що забезпечує рівень пересичення вуглецем ростової системи. Так, для сплавів-розчинників на основі Fe-Co-Ti у відповідних діапазонах температур вищої можливо значно підвищити ступінь розвитку простих форм {311} та {110}; інколи спостерігаються грані {511} та {711} [2, 3]. Особливостями вирощених НРНТ-монокристалів алмазу є неоднорідне захоплення домішок та дефектів, у першу чергу азоту та бору, різними секторами росту. Насамперед це стосується ростових секторів {111} та {311}, які зазвичай мають найбільшу кількість азоту та бору [4–7]. Легування бором алмазу має особливе значення для потреб твердотільної електроніки і визначає актуальну направленість досліджень по одержанню алмазів, легуваних бором.

Метою роботи було вивчення морфологічних особливостей росту та габітусу структурно-досконалих монокристалів алмазу, одержаних в ростових системах Fe-Co-Ti-Cu-C, при кристалізації на затравці методом температурного градієнту. Експерименти виконані в апаратурі високого тиску типу «тороїд» ТС40 з порожниною для розміщення контейнера у

вигляді сферичного сегменту діаметром 40 та глибиною 12 мм. Вирощування монокристалів проводили при тиску 6–6,5 ГПа та температурі 1300–1500 °С.

Ростовий об'єм діаметром 14 мм у вихідному стані заповнювався попередньо сформованим сплавом-розчинником Fe-Co-Ti-Cu у вигляді циліндру, що мав контактування з джерелом вуглецю по верхній площині. В нижній частині розчинника були розміщені затравочні кристали розміром 0,4 – 0,5 мм, що мали контакт з ним по площинам куба {100}, які при високих температурах ініціювали початок росту монокристалу з вуглецю, що надходив від джерела. Схема складання ростової комірки дозволяла створювати осьові та радіальні градієнти температури величиною 3–10 та 0,5–1,0 °С/мм відповідно, варіювання якими дозволяло змінювати кількість вуглецю, що поступає від джерела до затравок.

Вміст заліза і кобальту в сплавах-розчинниках складав 60–62 та 32–4 ат. %. В процесі приготування сплавів в їх склад добавляли певну кількість титану та міді, співвідношення атомного вмісту яких між собою складало 2:1 відповідно. Процес вирощування монокристалів проводили з керуванням температури по каліброваному значенню величини змінного електричного струму резистивного нагрівання ростової комірки. В проведених 6 циклах вирощування тривалістю від 96 до 168 годин одержано структурно досконалі кристали типу Па масою 1,97–3,75 карат. Вивчення отриманих поліедричних форм кристалів та ступеню розвитку граней за допомогою оптичної мікроскопії та гоніометрії, а також розробленого нами методу мікрофотограмметрії кристалів [8] дозволило дійти до висновку, що використані умови вирощування при застосованих температурних режимах приводять до утворення кристалів октаедр-тетрагоноктаедричного габітусу. Площинний розвиток граней {111} та {311} для досліджених зразків складав 23–40 і 35–57 % відповідно. Площа другорядних негабітусних граней (110) та (100), як правило, не перевищувала 20 %.

Детальне розглядання особливостей зовнішньої будови одного з шести вирощених кристалів, який має масу 2,72 карат та максимальну площу граней {311} понад 57 %, дозволяє узагальнити наступні основні особливості формування його габітусу.

Дослідження візуально та за допомогою оптичної мікроскопії показали відсутність включень розчинника в тій частині кристала, де використовувався стаціонарний режим росту в стабільних умовах; об'єм цієї частини складав понад 93 %. Дефектна частина кристала, яка вміщувала елементи реберно-скелетного росту та частинки сплаву розчинника розміром 0,05–0,8 мм, складала товщину <1 мм в напрямку від затравочної поверхні {100}. Ростові грані в процесі росту утворювали чітко виражені ребра та вершини, які при візуальному огляді дозволяли чітко визначати їх розмір і форму на поверхні кристалу (рис. 1). На гранях як габітусних, так і другорядних спостерігався смугастий рельєф, що представляв собою продовгуваті кристалічні утворення на їх поверхні шириною 25 – 50 мкм, висотою до 20 мкм та довжиною у середньому 100 – 300 мкм; смуги розділені впадинами 2-3 мкм, іноді глибшими. Утворення на поверхні кристалів у вигляді таких смуг досить часто можуть перетинати в одному напрямку зразу декілька граней. Подібні смуги спостерігались раніше на гранях монокристалів алмазу, вирощених в ростових системах Fe-Co-Ti-C, і описані нами раніше [2]; вони, насамперед, є результатом вторинного утворення алмазу за рахунок прикінцевої кристалізації сплаву-розчинника з виділенням залишкового вуглецю у вигляді алмазу шляхом мартенситоподібного перетворення. Таким чином, смугаста структура маскує усі деталі і особливості ростових поверхонь граней, але, незважаючи на це, вирощений кристал залишається оптично прозорим; смугасті утворення практично не впливають на їх об'ємні фізичні характеристики.

Цифрова 3D модель дослідженого кристалу, реконструйована методом мікрофотограмметрії (рис. 2) дозволяє провести детальний кількісний аналіз геометрії кристалу з використанням лінійних та кутових параметрів, а також площ та об'ємів. Так, максимальні розміри кристалу в напрямках осей координат (вісь аплікату відповідає напрямку кристалізації) складають 7,05; 7,51 та 5,63 мм. З цифрових моделей, представлених на рис. 2, можна бачити ступінь анізотропії ростових процесів, що проявляється у відхиленні габітусу

кристалу від ідеальної  $m\bar{3}m$  симетрії та розорієнтації між напрямком кристалізації та віссю ростової комірки. Цей ефект, можливо, пов'язаний з асиметрією просторового розподілу температури в об'ємі розчинника.

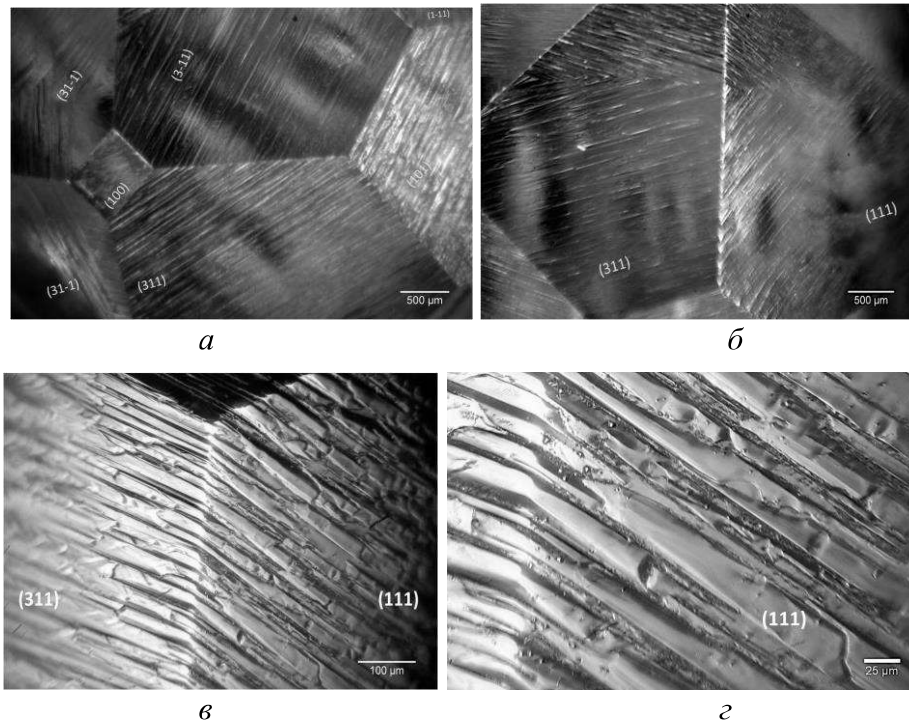


Рис. 1. Мікрофотографії поверхні вирощеного кристалу, оптична мікроскопія; а, б – режим темного поля; в, г – у відбитому світлі

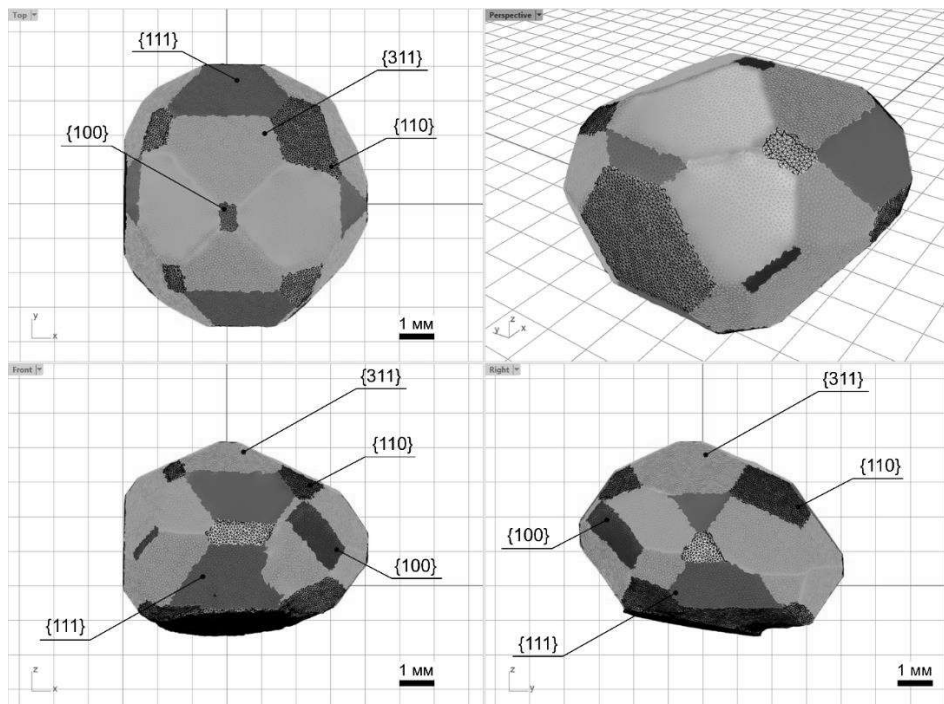


Рис. 2. Цифрова 3D-модель вирощеного кристалу, побудована за допомогою фотограмметрії; позначення відносяться до відповідних сімейств кристалографічних площин



монокристалів алмазу в області термодинамічної стабільності з контрольованим вмістом домішок азоту і бору з метою створення концепційних конструкцій електронних приладів».

**T.V. Kovalenko<sup>1</sup>, P.M. Lytvyn<sup>2</sup>, V.V. Lysakovskiy<sup>1</sup>, S.O. Ivakhnenko<sup>1</sup>, O.O. Zanevskyy<sup>1</sup>,  
V.V. Strelchuk<sup>2</sup>, A.S. Nikolenko<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Bakul Institute for Superhard Materials, National Academy of Sciences of Ukraine*

<sup>2</sup>*V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics National Academy of Sciences of Ukraine*

### **POLYHEDRIC FORMS OF DIAMOND SINGLE CRYSTALS WITH DEVELOPED FACES OF THE TETRAGONTRIOCTAHEDRON**

*The growth process of diamond single crystals in the thermodynamic stability region at high pressures of 6 – 6.5 GPa and temperatures of 1300 – 1500 °C (HPHT crystallization) by means of solution-melt crystallization on seeds was investigated. It was shown that when Fe-Co-Ti-Cu solvents are used, polyhedral forms with the development of {311} faces up to 50 – 57 % of the total surface area of the crystal are formed. The peculiarities of crystallization of diamonds of tetragontrioctahedral habit were studied using the high-pressure equipment TS40, structurally perfect crystals weighing 1.97 – 3.75 carats were obtained in growing cycles lasting 96 – 168 hours. Photogrammetry was used to study the features of crystal formation and surface growth accessories depending on the growing conditions, and the prospect of using the results to create diamond semiconductors when doping {311} growth sectors with electrically active impurities was considered.*

**Key words:** diamond, single crystal, impurity, habitus, photogrammetry, crystal faces.

### **Література**

1. Sunagawa I. Morphology of natural and synthetic diamond crystals // Materials science of the Earth's interior / I. Sunagawa (ed). Tokyo: Terra Scientific, 1984. – P. 303–330.
2. Lysakovskiy V.V., Ivakhnenko S.O., Kovalenko T.V., Kvasnytsya V.M., Burchenia A.V. Morphology of diamond single crystals grown in the Fe-Co-Ti(Zr)-C system. – J. Crystal Growth. – 2022. – Vol. 578. – 126422.
3. Burns R.C., Cvetcovic V., Dodge C.N., Evans D.J.F., Rooney M-L.T., Spear P.M., Welbourn C.M. Growth-sector dependence of optical features in large synthetic diamonds // J. Cryst. Growth. – 1990. – Vol. 104, N 2. – P. 257–279.
4. Zubkov V., Solomnikova A., Koliadin A., Butler J.E. Analysis of doping anisotropy in multisectorial boron-doped HPHT diamonds // Mater. Today Commun. – 2020. – Vol. 24. – 100995.
5. Klepikov I.V., Koliadin A.V., Vasilev E.A. Analysis of type IIb synthetic diamond using FTIR spectrometry // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. – 2017. – Vol. 286. – 012035.
6. Howell D., Collins A.T., Loudin L.C., Diggle P.L., D'Haenens-Johansson U.F.S., Smit K.V., Katrusha A.N., Butler J.E., Nestola F. Automated FTIR mapping of boron distribution in diamond // Diamond Relat. Mater. – 2019. – Vol. 96. – P. 207–215.
7. Solomnikova A., Lukashkin V., Zubkov V., Kuznetsov A., Solomonov A. Carrier concentration variety over multisectorial boron-doped HPHT diamond // Semicond. Sci. Technol. – 2020. – Vol. 35. – 095005.
8. Lytvyn P. M., Strelchuk V. V., Nikolenko A. S., Danylenko I. M., Ivakhnenko S. O., Kovalenko T. V., Gontar O. G., Malyuta S. V. Digital micro-photogrammetry in analysis and modeling habit and sectoral structure of real high-pressure high-temperature single-crystal diamonds // Rev. Sci. Instrum. – 2022. – Vol. 93. – 033903.
9. Rakovan J. Computer programs for drawing crystal shapes and atomic structures // Rocks & Minerals. – 2018. – Vol. 93, N 1. – P. 60–64.

Надійшла 01.09.22

## References

1. Sunagawa, I. (1984). Morphology of natural and synthetic diamond crystals. *Materials science of the Earth's interior*. I. Sunagawa (Ed.). Tokyo: Terra Scientific.
2. Lysakovskiy, V.V., Ivakhnenko, S.O., Kovalenko, T.V., et al. (2022). Morphology of diamond single crystals grown in the Fe-Co-Ti(Zr)-C system. *J. Crystal Growth*, 578, 126422.
3. Burns, R.C., Cvetcovic, V., Dodge, C.N., et al. (1990). Growth-sector dependence of optical features in large synthetic diamonds. *J. Cryst. Growth*, 104, 257–279.
4. Zubkov, V., Solomnikova, A., Koliadin, A., & Butler, J.E. (2020). Analysis of doping anisotropy in multisectorial boron-doped HPHT diamonds. *Mater. Today Commun.*, 24, 100995.
5. Klepikov, I.V., Koliadin, A.V., & Vasilev, E.A. (2017). Analysis of type IIb synthetic diamond using FTIR spectrometry. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 286, 012035.
6. Howell, D., Collins, A.T., Loudin, L.C., et al. (2019). Automated FTIR mapping of boron distribution in diamond. *Diamond Relat. Mater.*, 96, 207–215.
7. Solomnikova, A., Lukashkin, V., Zubkov, V., et al. (2020). Carrier concentration variety over multisectorial boron-doped HPHT diamond. *Semicond. Sci. Technol.*, 35, 095005.
8. Lytvyn, P. M., Strelchuk, V. V., Nikolenko, A. S., et al. (2022). Digital microphotogrammetry in analysis and modeling habit and sectoral structure of real high-pressure high-temperature single-crystal diamonds. *Rev. Sci. Instrum.*, 93, 033903.
9. Rakovan, J. (2018). Computer programs for drawing crystal shapes and atomic structures. *Rocks & Minerals*, 93, 1, 60–64.

УДК 548.4:539.3

DOI: 10.33839/2708-731X-25-1-149-154

**С. О. Гордєєв**, канд. техн. наук; **В. В. Лисаковський**, д-р техн. наук; **В. Ю. Ключок**, асп.;  
**А. В. Бурчєня**, канд. техн. наук; **Т. О. Сакал**

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України,  
04074 м. Київ, вул. Автозаводська, 2, e-mail: sgordeev9090@gmail.com*

## ОСОБЛИВОСТІ НАПРАВЛЕНОГО РОСТУ МОНОКРИСТАЛІВ АЛМАЗУ В СИСТЕМІ Fe–Ni–Zn–C

*Вивчено особливості процесу росту монокристала алмазу типу Ib в розчин–розплавній системі Fe–Ni–Zn–C методом температурного градієнта в апараті високого тиску типу «тороїд» ДО 044 при тиску 6 ГПа та температурі 1400 °С. Використані добавки Zn в джерело вуглецю при вирощуванні алмазу в межах від 5 до 30 мас. %, що дозволило отримувати структурно досконалі монокристали масою до 3,65 ст. Встановлено, що зі збільшенням легуючої добавки Zn спостерігається зростання масових швидкостей росту монокристалів алмазу до 8–9 мг/год.*

**Ключові слова:** монокристал алмазу, добавки, габітус, Fe–Ni–Zn–C дефектів, октаєдр, вирощування.

### Вступ

Класичним методом для вирощування монокристалів алмазу є метод температурного градієнта [1, 2] за умови знаходження ростової системи в області термодинамічної стабільності алмазу. Проведені раніше дослідження показали, що монокристали алмазу, отримані таким способом, можливо вирощувати з високим ступенем структурної досконалості