



БУРЧЕНЯ

Андрій Віталійович — кандидат технічних наук, старший науковий співробітник відділу монокристалів надтвердих матеріалів Інституту надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України

РОЗРОБКА МЕТОДУ ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ АЛМАЗА НА ЗАТРАВЦІ ЗА ВИСОКИХ ТИСКІВ І ТЕМПЕРАТУР З ВИКОРИСТАННЯМ КОНВЕКЦІЙНОГО ПЕРЕНОСУ ВУГЛЕЦЮ

За матеріалами наукового повідомлення
на засіданні Президії НАН України
11 березня 2026 р.

З використанням методів комп'ютерного моделювання досліджено процеси термогравітаційного конвективного масопереносу вуглецю в умовах надвисоких тисків і температур при вирощуванні монокристалів алмаза масою до 30 каратів та розміром до 25 мм. Встановлено, що створення та підтримання необхідних значень пересичень ростової системи вуглецем на фронті кристалізації в межах 15–22 мас. % можливе завдяки використанню стимульованих конвективних потоків. Керування швидкістю та напрямком поля конвекції здійснюється за допомогою радіального та осевого градієнтів температури в межах 0,5–1,5 °C/мм та 14–20 °C/мм відповідно.

Ключові слова: монокристал алмаза, термогравітаційна конвекція, апарат високого тиску, НРНТ.

Сучасний рівень розвитку науки і техніки дозволяє отримувати монокристали алмаза в лабораторних умовах двома основними методами. Перший — метод високих тисків і температур, або НРНТ-метод [1], суть якого полягає у перекристалізації джерела вуглецю через розчин-розплав на поверхню затравочного кристалу за високих тисків і температур. Другий — метод осадження алмаза з газової фази, або CVD-метод [2]. Кожен з цих методів має свої переваги і недоліки. Основним недоліком CVD-методу є те що, він потребує використання високоякісних односекторних алмазних пластин як поверхні для гомоепітаксимального росту нових алмазних шарів. Такі пластини попередньо можна виготовляти лише за наявності вирощених структурно досконалих НРНТ-монокристалів алмаза. Тому саме НРНТ-

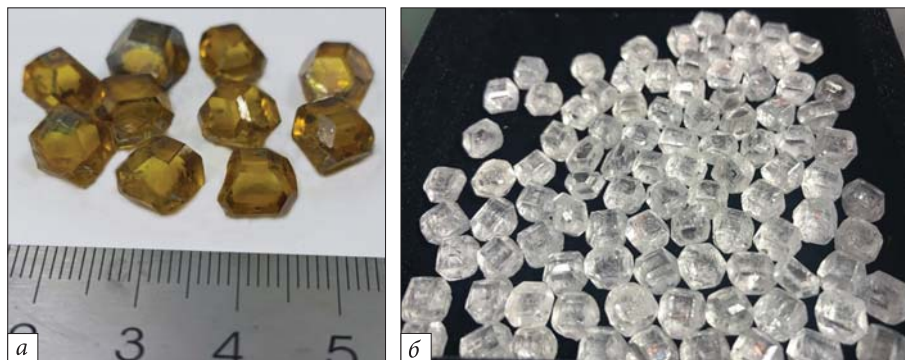


Рис. 1. Монокристали алмаза, отримані методом НРНТ-виращування в кубічних апаратах високого тиску: *а* — типу Ib масою 6—8 каратів; *б* — типу IIa масою 4—5 каратів

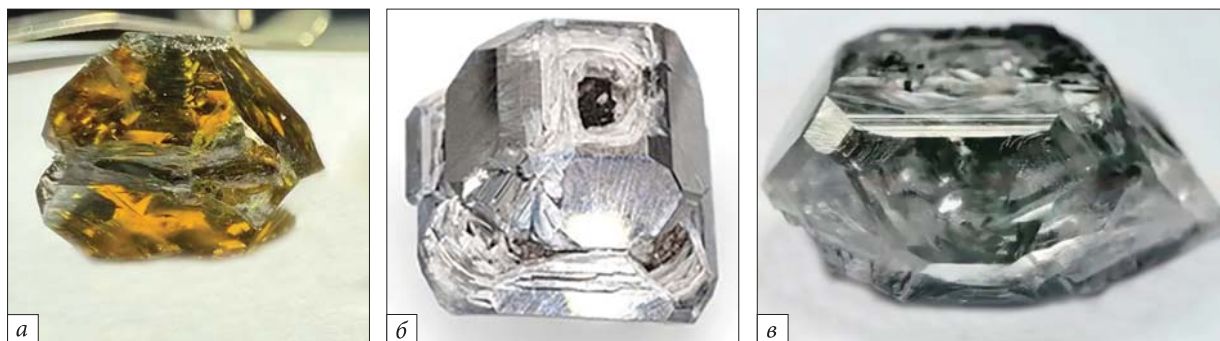


Рис. 2. Монокристали алмазів різних типів з елементами скелетних форм росту: *а* — типу Ib розміром 20,50×19,25×21 мм та масою 37 каратів; *б* – типу IIa розміром 28,90×28,50×22,53 мм та масою 156,47 карата; *в* — типу IIb розміром 28,55×28,25×20,75 мм та масою 150,42 карата. Фото: International Gemological Institute

метод отримання монокристалів алмаза є сьогодні найбільш затребуваним.

Крім того, поширенню НРНТ-методу сприяла поява апаратів високого тиску тривісного стиснення кубічного типу, які масово почали використовувати в промисловості з 2000-х років [3]. Завдяки високим показникам економічної ефективності та значним величинам ростового об'єму (до 1 дм³) ці апарати за короткий час стали беззаперечними лідерами в галузі отримання надтвердих матеріалів. Сьогодні з їх використанням отримують до 80 % промислових масштабів алмазних монокристалів масою 5—8 каратів¹ (рис. 1).

¹ Micron Diamond Powder Market Size, Share, Growth, and Industry Analysis by Type (Polycrystalline Diamond Powder, Monocrystalline Diamond Powder), by Application (Grinding, Slicing, Polishing, Others), Regional Insights and Forecast from 2026 to 2035.

Однак основною проблемою в реалізації НРНТ-методу є те, що при спробах отримати крупніші монокристали якість зразків погіршується внаслідок утворення реберних та скелетних форм росту, а також великої кількості включень сплаву-розчинника (рис. 2). При цьому для подальшого використання придатна лише невелика частина таких кристалів (близько 20—30 %), що значно знижує ефективність процесу кристалізації.

Утворення зазначених дефектів пов'язане насамперед зі зміною термобаричних умов виращування та значним перерозподілом температур і температурних градієнтів [4]. Такі зміни пояснюються збільшенням теплопровідності в нижній частині ростового шару завдяки росту монокристала алмаза від затравки. В результаті

<https://www.businessresearchinsights.com/market-reports/micron-diamond-powdermarket109314>

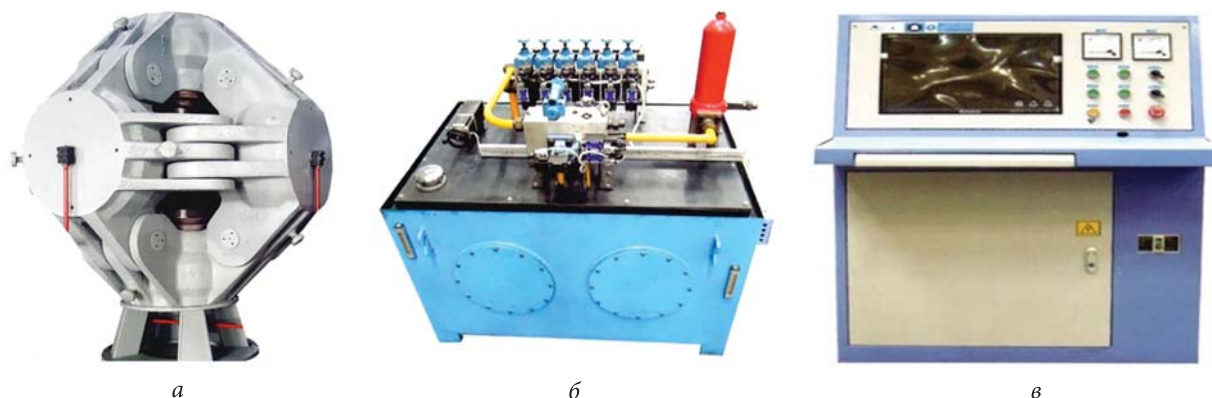


Рис. 3. Пресова установка тривісного стиснення кубічного типу моделі GY850 для створення високих тисків і температур із зусиллям навантаження 70 МН: *а* — апарат високого тиску кубічного типу; *б* — гідравлічна станція; *в* — система керування

це призводить до зниження рівня пересичення розчин-розплаву вуглецем, що й спричиняє порушення досконалості гранних форм.

Механізм забезпечення необхідного потоку вуглецю до фронту кристалізації в умовах рідкого стану розчин-розплаву реалізується як результат двох паралельних процесів — дифузії та конвекції. Традиційно вважали, що основну роль відіграють дифузійні процеси, а конвекційна складова практично відсутня. Крім того, вивченню конвекційної складової та методів керування нею приділяли мало уваги через наявність технічних труднощів дослідження цих процесів у закритих об'ємах камер високого тиску та досить малі об'єми кристалізаторів. Поява апаратів високого тиску з великими реакційними об'ємами уможливила кратне збільшення об'єму кристалізатора та досягнення значно більших розмірів монокристалів алмаза. Однак забезпечення росту гранних форм монокристалів алмаза з урахуванням лише дифузійного режиму масопереносу зі збільшенням маси та розмірів вирощеного монокристала алмаза не дозволяє підтримувати необхідні значення пересичень ростової системи вуглецем на фронті кристалізації. Саме тому вивчення процесів термогравітаційної конвекції при вирощуванні монокристалів алмаза, а також методів керуванням напрямком та швидкістю в процесі вирощування може дати змогу вирі-

шити питання забезпечення умов отримання монокристалів алмаза високої структурної досконалості зі збереженням гранних форм росту.

Роботи проводили на пресовій установці тривісного стиснення кубічного типу моделі GY850 (рис. 3) з діаметром плунжера 850 мм та зусиллям навантаження 70 МН. Цю модель було розроблено не так давно, а її застосування в промислових процесах вирощування монокристалів алмаза розпочалося приблизно 4—5 років тому. Об'єм стиснення в ній становить 620 см³ за розмірів нажимної площадки пуансона 70 × 70 мм. Установка дозволяє створювати тиски до 7 ГПа в камерах стиснення. Генерація надвисоких тисків в апаратах такого типу ґрунтується на утворенні прокладки стиснення, що формується частковим витіканням матеріалу контейнера в простір між нажимними пуансонами. Утримання необхідного рівня тиску в камері стиснення забезпечується завдяки роботі сил тертя між матеріалом прокладки стиснення та боковою поверхнею твердосплавного пуансона.

Як контейнер використано пірофілітовий куб з довжиною ребра 80,5 мм та осьовим отвором діаметром 66,0 мм (рис. 4). В середині отвору розміщується резистивна система нагрівання та кристалізатор із затравочною системою. Кристалізатор складається з джерела вуглецю, виготовленого з природного графіту марки

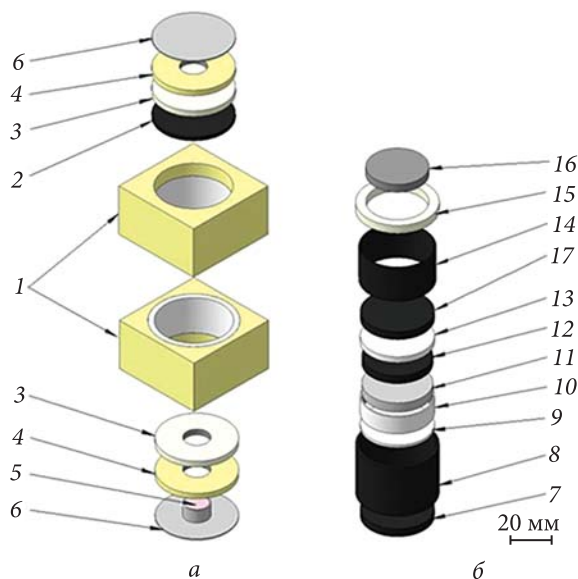


Рис. 4. Схема контейнера високого тиску (а) і комірки високого тиску (б): 1 — напівкуби з доломітовою вставкою; 2 — графітовий струморозподільний диск; 3 — теплоізоляційне доломітове кільце; 4 — теплоізоляційне пірофілітове кільце; 5 — теплоізоляційний доломітовий диск; 6 — сталевий струмопідвід; 7, 17 — графітовий струморозподільний диск; 8 — теплоізолювальна втулка на основі CsCl; 9, 13 — диски з CsCl; 10 — кільце з CsCl; 11 — сплав-розчинник; 12 — джерело вуглецю; 14 — циліндричний графітовий нагрівач; 15 — теплоізоляційне кільце з CsCl-ZrO₂; 16 — нагрівальний елемент із суміші графіту з ZrO₂

ГСМ-1 та сплаву-розчинника, виготовленого на базі Fe та Ni з додаванням легувальних добавок Al, Ti, Cu і В залежно від типу монокристала, що вирощується. Під сплавом-розчинником розміщується затравочний монокристал алмаза з ініціувальною гранню куба розміром 500×500 мкм.

Під час проведення тестових циклів вирощування було виявлено критичні недоліки заводської комплектації пресової установки. Передусім система охолодження, яка являє собою набір трубопроводів для підключення до централізованої системи водопостачання, не дозволяла контролювати режим охолодження робочих пуансонів. Нестабільність режиму охолодження критично впливала на рівень тепловідведення від ростової комірки і уне-

можливіювала точне відтворення температурних режимів вирощування в кожному циклі.

Другим критичним недоліком було те, що система керування процесом вирощування забезпечувала стабільність потужності нагріву з похибкою на рівні $\pm 2\%$. Постійні коливання потужності нагріву змінювали задану температуру в ростовій комірці, що зрештою призводило до погіршення якості вирощених монокристалів алмаза.

Було проведено модернізацію пресової установки і розроблено нову систему охолодження [5], що дає змогу контролювати температуру охолоджувальної рідини з точністю $0,05\text{ }^\circ\text{C}$ та швидкість її подачі в охолоджувальний контур на рівні $0,1\text{ л/хв}$. Загалом модернізована система охолодження дає можливість підтримувати необхідні температури кожного з шести твердосплавних пуансонів в автоматичному режимі з точністю $\pm 0,1\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж усього часу циклу вирощування.

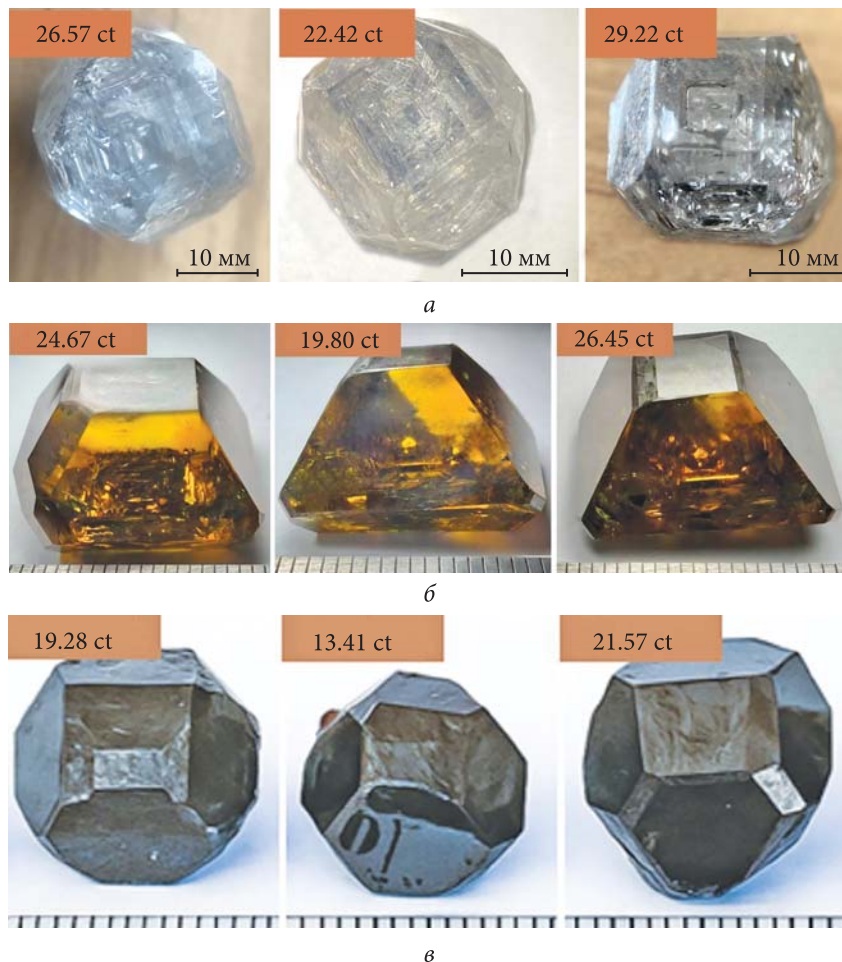
Система керування установки дозволяла здійснювати вимірювання та стабілізацію потужності нагрівання з похибкою не більш як $0,1\%$. Додатково систему керування було оснащено функцією автоматичного регулювання потужності нагрівання під час проведення циклу вирощування за показниками термодинамічних блоків, розміщених у контрольних точках ростової комірки, та забезпечення підтримки необхідного рівня температури за заданим алгоритмом.

Оцінку щільності та швидкості процесів конвективного масопереносу на першому етапі проводили шляхом розв'язання споріднених диференціальних задач гідродинаміки і теплообміну [6] методом скінченних елементів [7] в програмному комплексі COMSOL² для кристалізатора з висотою і діаметром сплаву-розчинника 10 і 40 мм відповідно. Основним завданням при проведенні розрахунків було забезпечення концентрації вуглецю навколо всього кристала на рівні 15–22 мас. %, що є визначеною умовою росту досконалих гранних форм [8].

² The COMSOL Product Suite.

<https://www.comsol.com/products>

Рис. 5. Монокристали алмаза типів Па (а) Ib (б) IIb (в), отримані в експериментальних циклах вирощування на одичній затравці тривалістю 280—300 год



Процедура розрахунку поділялася на два етапи. На першому етапі виконано розрахунок розподілу температури в ростовій комірці шляхом розв'язання задачі джоульовського нагрівання із застосуванням закону Ома. Для розв'язання задачі електропровідності та отримання картини розподілу густини сили струму задавали електричний потенціал між двома торцевими поверхнями опорних плит так, щоб у контрольній точці над поверхнею затравочного кристала (рис. 5, т. В) температура була на рівні $\approx 1350 \pm 5$ °С. Максимальна температура при цьому обмежувалася значенням 1800 °С, що зумовлено термічною стійкістю матеріалів ростової комірки. Електро- і теплофізичні властивості матеріалів ростової комірки, використані при проведенні розрахунків, описано в [9—11].

На другому етапі на основі отриманих попередньо значень розподілу температури проводили розрахунок термогравітаційної конвекції шляхом розв'язання рівняння Нав'є—Стокса, доповненого рівнянням збереження енергії, наближенням Буссінеска та рівнянням стану рідини, необхідного для розрахунку залежності щільності від температури.

Отже, наведений вище підхід дозволяє отримати систему пов'язаних рівнянь для проведення розрахунку термогравітаційної конвекції ламінарних потоків із заданим розподілом температур.

За допомогою комп'ютерного моделювання методом скінченних елементів із використанням описаного вище підходу вдалося встановити, що стимулювання процесу конвекції рідкого розчину-розплаву можливе завдяки збільшен-

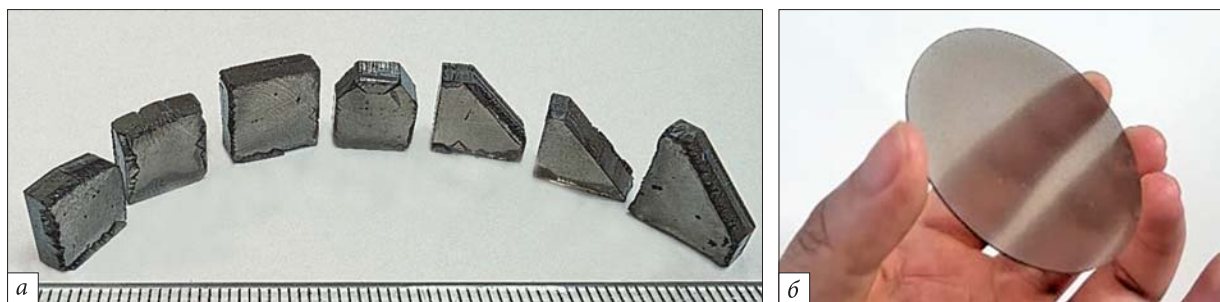


Рис. 6. Зразки монокристалів алмаза, отримані шляхом гомоепітаксiального росту алмаза CVD-методом на ініціювальних поверхнях з НРНТ-монокристалів алмаза: *а* — алмазні пластини, отримані з односекторних підкладок, виготовлених із секторів росту [100] та [111]; *б* — алмазна пластина діаметром 2 дюйми, отримана шляхом росту на мультисекторній поверхні, сформованій з кількох односекторних НРНТ-пластин алмаза

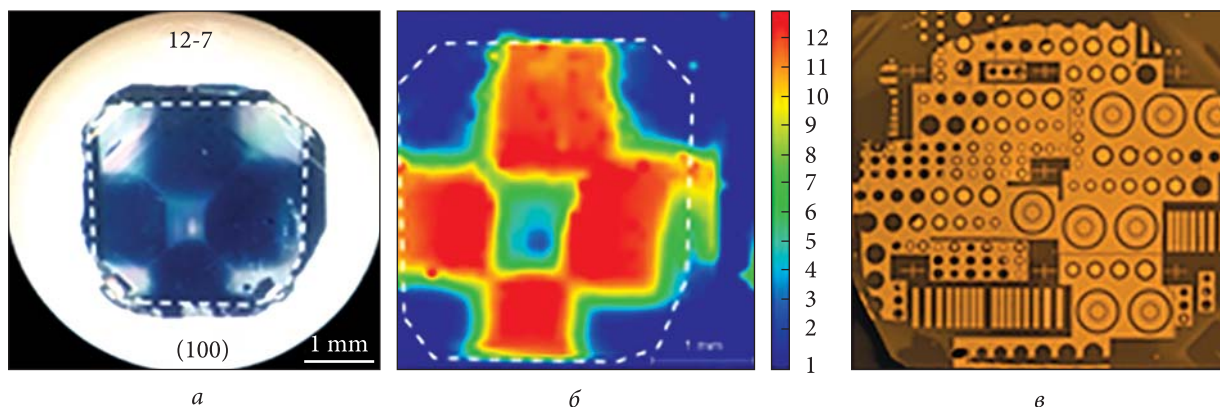


Рис. 7. Приклад вирощеної багатосекторної пластини алмаза: *а* — загальний вигляд; *б* — 2D-розподіл концентрації некомпенсованої домішки бору, отриманий за допомогою мікроінфрачервоної фур'є-спектроскопії; *в* — отримані структури на поверхні алмазної пластини

ню величин градієнтів температури. На відміну від стандартного підходу до НРНТ-кристалізації алмаза, де радіальний градієнт має бути мінімальним і не перевищувати $0,2\text{--}0,3\text{ }^\circ\text{C}/\text{мм}$, а осьовий градієнт температури повинен становити $5\text{--}10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мм}$, для інтенсифікації процесів конвективного масопереносу необхідно використовувати збільшені величини радіальних та осьових градієнтів температури — на рівні $0,5\text{--}1,5$ і $14\text{--}20\text{ }^\circ\text{C}/\text{мм}$ відповідно.

Експериментальні дані засвідчили, що перевищення значень осьового градієнта температури понад $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{мм}$ призводить до збільшення дефектних NV-центрів (азотно-заміщена вакансія). Значення, нижчі за $14\text{ }^\circ\text{C}/\text{мм}$, не до-

зволяють створити ефективно поле конвективного масопереносу, що в разі маси монокристала більш як $10\text{--}12$ каратів призводить до утворення дефектів росту у вигляді захвату вклучень та збільшення щільності дислокацій. Підтримання сталих значень швидкості конвекції та забезпечення величин концентрацій вуглецю навколо вирощеного монокристала алмаза на різних етапах росту на рівні $15\text{--}22$ мас. % можна забезпечити зміною температурних умов кристалізації шляхом регулювання потужності нагрівання та умов охолодження.

За результатами розрахунків було проведено експериментальні цикли вирощування монокристалів алмаза з використанням розробленої

конструкції ростової комірки й отримано зразки типів Ib, Pa, Pb масою до 30 каратів і розміром до 25 мм (рис. 5). Усі зразки отриманих монокристалів алмаза мають високий ступінь структурної досконалості без ознак утворення скелетних форм росту.

Лінійні та масові швидкості росту отриманих монокристалів алмаза в середньому становили до 110 мкм/год та 25 мг/год відповідно. Ці значення швидкостей росту дещо вищі за відповідні значення швидкостей росту монокристалів алмаза, вирощених з використанням стандартних підходів. На практиці це дозволяє скоротити тривалість циклу вирощування на 10—15 % при збереженні високої структурної досконалості монокристалів. Використання такого підходу в промислових умовах значно підвищує економічну ефективність одного циклу вирощування.

Є кілька перспективних напрямів використання отриманих в роботі монокристалів алмаза. Насамперед це застосування таких монокристалів алмаза в процесах гомоепітаксiального росту алмазних шарів методом CVD. На міжнародному ринку зараз спостерігається великий попит на алмазні пластини діаметром 3 дюйми і більше — їх використовують як тепловідвідні підкладки у високопродуктивних серверах та потужних комп'ютерах, а також в оптиці для виготовленні лінз, оптичних вікон та ін. Розміри НРНТ-кристалізатора не дозволяють отримати такі великі пластини, тому їх виготовлення можливе лише завдяки поєднанню CVD- і НРНТ-методів. Для створення настільки великих однорідних поверхонь осадження необхідно використовувати односекторні пластини якомога більшого розміру, оскільки кожна межа поділу є потенційним джерелом утворення структурних дефектів. Пластини шліфують та підганяють одну до одної, формуючи площу осадження необхідного розміру, де ступінь кінцевої обробки поверхні надзвичайно високий — шорсткість поверхні становить 50—100 нм (рис. 6).

Ще одним перспективним напрямом використання монокристалів алмаза типу Pb є отримання на їх основі напівпровідникових елементів. У межах проекту Національного фонду досліджень України разом із Інститутом фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України було проведено роботи з виготовлення латеральних діодів Шоткі Au/Pt/Ni/алмаз на основі напівпровідникових монокристалів алмаза, легованих бором з концентрацією акцепторної домішки порядку 10^{18} см^{-3} (рис. 7).

Отримані зразки таких діодів демонструють високі прямі струми (3 мА) та низькі зворотні струми (близько 10^{-11} А). Найбільшу частку якісних структур зі значною асиметричною випрямною вольт-амперною характеристикою отримано для пластин алмаза орієнтації (100) з помірним рівнем некомпенсованої домішки бору в секторі {111} в межах до $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Пластини з орієнтацією (010) і рівнями домішок бору до $\sim 1,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ показали дещо гірші результати, тоді як орієнтація (111) з концентрацією бору до $\sim 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ продемонструвала найменш прийнятні результати. Загалом отримані вольт-амперні характеристики свідчать про істотні нелінійні випрямні властивості, що відкриває перспективи для практичного застосування в електронних пристроях.

Крім того, тривають роботи щодо застосування напівпровідникових алмазних пластин як електродів у конденсаторах високої ємності. Дослідження напівпровідникових алмазних пластин показали, що зі зростанням концентрації бору (за приблизно сталої концентрації компенсуючої домішки азоту) спостерігається тенденція до підвищення ємності подвійного шару в електроліті — від 8 до 14 мкФ·см⁻². Отримані значення питомої ємності поверхні монокристала алмаза типу Pb з урахуванням його хімічної інертності свідчать про перспективність цього матеріалу для застосування як електродів у суперконденсаторах.

REFERENCES

[СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Duong A.T., Nguyen T.T.H., Nguyen T.M.H., Pham A.T., Dinh T.M.H., Sunglae C. Temperature gradient: a simple method for single crystal growth. *VNU Journal of Science: Mathematics – Physics*. 2019. **35**(1): 41—46. <https://doi.org/10.25073/2588-1124/vnumap.4311>
2. Li X., Perkins J., Collazo R., Nemanich R.J., Sitar Z. Investigation of the effect of the total pressure and methane concentration on the growth rate and quality of diamond thin films grown by MPCVD. *Diamond and Related Materials*. 2006. **15**(11–12): 1784—1788. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2006.09.00>
3. Liberman R.C. Multi-anvil, high pressure apparatus: a half-century of development and progress. *High Pressure Research*. 2011. **31**(4): 493—532. <https://doi.org/10.1080/08957959.2011.618698>
4. Li Z.-C., Jia X.-P., Huang G.-F., Hu M.-H., Li Y., Yan B.-M., Ma H.-A. FEM simulations and experimental studies of the temperature field in a large diamond crystal growth cell. *Chinese Physics B*. 2013. **22**(1): 014701. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/22/1/014701>
5. Burchenia A.V. Directional control of growth parameters for growing of structurally perfect diamond type Ib single crystals of weighing 5 to 10 carats in six-anvil apparatus. Ph.D. (Engin.) Thesis. Kyiv, 2019 [in Ukrainian]. [Бурчєня А.В. Спрямоване керування параметрами росту для одержання структурно досконалих монокристалів алмазу типу Ib масою від 5 до 10 каратів у шестипуансонних пресах. Дис. ... канд. техн. наук. Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, Київ, 2019.]
6. Heiland H.G., Wozniak G., Wozniak K. Flow and temperature field measurements of thermal convection in small vertical gap using liquid crystals. *Heat and Mass Transfer*. 2007. **43**: 863—870. <https://doi.org/10.1007/s00231-006-0165-z>
7. Chaskalovic J. *Finite Element Methods for Engineering Science*. Springer Berlin, Heidelberg, 2008. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-76343-7>
8. Yurudu C., Jones J.M., Ulrich J. Modeling of diffusion for crystal growth. *Soft Materials*. 2012. **10**(3): 257—284. <https://doi.org/10.1080/1539445X.2011.599715>
9. Askeland D.R. *The Science and Engineering of Materials*. Springer New York, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-0443-2>
10. Grimvall G. *Thermophysical Properties of Materials*. Elsevier Science, 1999. V. 445. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-82794-4.X5000-1>
11. Savitskiy O.V., Lysakovskiy V.V., Bovsunivskiy O.V. Resistance of graphite materials under high pressure and high temperature. *Tooling Materials Science*. 2019. **22**: 299—304 [in Ukrainian]. [Савіцький О.В., Лисаковський В.В., Бовсунівський О.В. Електрорезистивні властивості графіту під дією високих тисків та високих температур. *Інструментальне матеріалознавство*. 2019. Вип. 22. С. 299—303.]

Andrii V. Burchenia

V. Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2128-5143>

DEVELOPMENT OF DIAMOND SINGLE CRYSTAL GROWTH METHOD ON SEED UNDER HIGH PRESSURE AND HIGH TEMPERATURE BY CONVECTIONAL CARBON MASS TRANSFER EFFECT USING

According to the materials of report at the meeting of the Presidium of the NAS of Ukraine, March 11, 2026

Processes of thermogravitational convective carbon mass transfer under ultrahigh pressures and temperatures were investigated using computer modeling methods during diamond single crystals growth process weighing up to 30 carats and dimensions up to 25 mm. It was found that the creation and maintenance of dissolved carbon concentration at the crystallization front within 15—22 wt. % is possible through the use of stimulated convective flows as a one of mass transfer method. To create effective convection field is need to use radial and axial temperature gradients within 0.5—1.5 °C/mm to 14—20 °C/mm, respectively.

Keywords: diamond single crystal, thermogravitational convection, high pressure apparatus, HPHT.

Cite this article: Burchenia A.V. Development of diamond single crystal growth method on seed under high pressure and high temperature by convectional carbon mass transfer effect using (according to the materials of report at the meeting of the Presidium of the NAS of Ukraine, March 11, 2026). *Visn. Nac. Akad. Nauk Ukr.* 2026. (6): 59—66. <https://doi.org/10.15407/visn2026.06.059>