

## **АКУСТОСТИМУЛЯЦИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ В ОБЛАСТИ ИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ**

А.Н. АВАГЯН<sup>1\*</sup>, С.М. ЯЙЛОЯН<sup>1</sup>, К.А. САРГСЯН<sup>1</sup>, Г.С. КАРАХАНИЯН<sup>1</sup>,  
Т.С. АЗАТЯН<sup>1</sup>, М.С. САКАНЯН<sup>2</sup>, А.К. КОСТАНЯН<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Манвеляна НАН РА, Ереван, Армения

<sup>2</sup>Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

\*e-mail: almaz-synthesis@mail.ru

(Поступила в редакцию 09 ноября 2025 г.)

Исследовано влияние ультразвукового воздействия на процессы зародышеобразования и роста синтетического алмаза в условиях высоких давлений и температур (НРНТ). Показано, что акустическое поле в диапазоне частот около 100 кГц и амплитуд порядка 1.5–2.5 мкм приводит к существенному снижению энергетического барьера фазового перехода графит–алмаз, ускорению образования стабильного зародыша и улучшению кинетики роста. Экспериментальные данные демонстрируют увеличение выхода алмаза, повышение монокристалличности и уменьшение дефектности структуры при действии ультразвука. На основе анализа процессов в твёрдой фазе и межфазной области предложена физико-математическая модель акустостимулированного фазового перехода, учитывающая динамическое изменение критического радиуса зародыша, снижение барьера  $\Delta G^*$ , усиление диффузии и повышение эффективности легирования кристалла примесями. Результаты работы подтверждают перспективность ультразвуковой стимуляции как инструмента управляемой интенсификации НРНТ-синтеза алмаза и оптимизации структуры растущих кристаллов.

### **1. Введение**

Синтез алмаза в условиях НРНТ является одной из наиболее эффективных технологий получения высококачественных кристаллов для применения в электронике, оптике, материаловедении и квантовых системах [1]. Несмотря на значительный прогресс в усовершенствовании катализаторных систем и конструкций установок, фундаментальные ограничения кинетики фазового перехода графит–алмаз остаются определяющим фактором, влияющим на выход и качество продукта. Особую роль играют процессы зародышеобразования, диффузионного переноса углерода, формирования межфазного слоя, а также динамика растворения графита в расплаве катализатора [2]. Даже при оптимальных температурах и давлениях локальные энергетические барьеры и неоднородности в активной зоне ограничивают стабильность и скорость роста кристаллов. Одним из наиболее перспективных путей управления этими процессами является воздействие ультразвукового поля [3]. Акустические волны в твёрдой фазе создают периодические напряжения и локальные колебания межфазной границы, что может существенно снизить энергетический барьер фазового перехода, ускорить

образование критического зародыша, улучшить транспорт углерода и стабилизировать структуру растущего кристалла.

В настоящей работе проводится систематическое исследование влияния ультразвука на кинетику НРНТ-синтеза алмаза, даётся энергетическое обоснование наблюдаемых эффектов и формируется физико-математическая модель, объясняющая механизмы акустостимулированного роста. Все изменения в синтезированных кристаллах алмаза описанные в данной работе (маханические, марфологические, оптические и т.д.) определялись по методикам ГОСТ 9206-80.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Конструкция экспериментальной установки

Установка (рис.1) представляет собой встроенную в гидропресс ДО-138Б модифицированную КВД-ячейку типа конус–сфера, совмещённую с генератором УЗГ- 10МЛ с интегрированным акустическим трактом. Передача УЗ осуществляется последовательно через зоны. Каждая граница характеризуется коэффициентом передачи  $T_i$  и отражения  $R_i$ :

$$T_i = \frac{2Z_i}{Z_i + Z_{i+1}}, \quad R_i = \frac{Z_i - Z_{i+1}}{Z_i + Z_{i+1}}, \quad (1)$$

где  $Z_i = \rho_i c_i$  — акустический импеданс слоя  $i$ . Полная передаточная функция:

$$T(\omega) = \sum_i T_i e^{-\alpha_i x_i}, \quad (2)$$

где  $\alpha_i$  — коэффициент затухания,  $x_i$  — толщина слоя. Для мелкозернистого графита  $\alpha \approx 1-3 \text{ см}^{-1}$ , поэтому амплитуда на границе D–E снижается до 50–60% от исходной. Интенсивность воздействия на реакционный объём описывается через

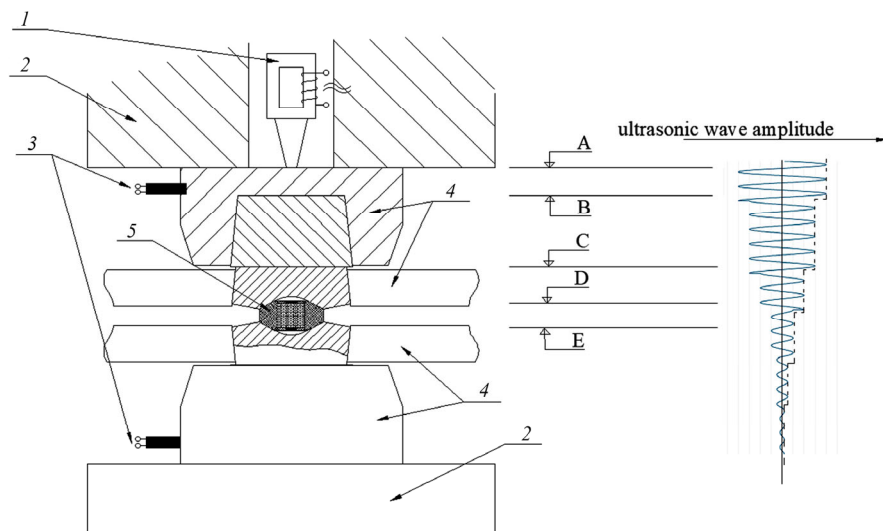


Рис.1. Схема установки по акустостимуляции НРНТ процесса синтеза алмаза и обозначения основных элементов: 1 – магнитостриктор; 2 – пресс; 3 – датчик; 4 – аппарат высокого давления; 5 – камера высокого давления (КВД). А – подача УЗ на опорную плиту. Границы: В – опорная плита / вставка опорной плиты; С – вставка опорной плиты / КВД; D – КВД / зона реакции; Е – зона реакции / КВД.

амплитуду смещения  $A$  и частоту  $\omega = 2\pi f$ . Среднее акустическое напряжение в области протекания реакции в КВД определяется как

$$\sigma_{ac} = E \frac{\omega A}{c_s} T(\omega), \quad (3)$$

где  $E$  — модуль упругости графита,  $c_s$  — скорость звука в графите,  $T(\omega)$  — частотная передаточная функция тракта, равная  $\approx 0.97$ , при  $\alpha = 1 \text{ см}^{-1}$  и  $x_i = 0.3 \text{ мм}$ .

## 2.2. Контроль параметров

Амплитуда перемещений в зоне реакции составляет 1.5–2.5 мкм и контролируется пьезодатчиком, встроенным в прокладку верхнего токоподвода (рис.1 (5)). Частота стабилизирована в пределах  $\pm 1\text{--}2 \text{ кГц}$  относительно базовой частоты 100 кГц, что важно для исключения расстройки резонансной цепи механического тракта [4]. Температура и давление определялись по стандартным методикам НРНТ-синтеза, т.е. температура — по Pt–Rh термопаре, давление — по калибровке висмута и температурным поправкам [5]. Длительность цикла 180 с, burst-режим — 50 мс активная фаза, 150 мс пауза. Такое сочетание обеспечивает стабильность условий в реакционной зоне и позволяет выделять вклад акустического поля в изменении кинетики фазового перехода.

## 3. Экспериментальные наблюдения и постановка задачи

### 3.1. Условия эксперимента

Исследования проводились на стандартной КВД, типа конус–сфера, обеспечивающей давление  $P = (5 \pm 0.2) \text{ ГПа}$  и температуру  $T = (1330 \pm 20)^\circ\text{C}$  в реакционном объеме [6]. В качестве катализатора использовался сплав Cr–Ni (50/50 мас.%). Рабочим материалом являлся мелкозернистый поликристаллический графит плотностью  $1.8 \text{ г/см}^3$  и характерным размером зерна порядка нескольких десятков мкм (ГМЗ–ОСЧ–7.3).

### 3.2. Наблюдаемые эффекты

В условиях УЗ-стимуляции наблюдались следующие закономерности: увеличение выхода алмаза с 3 до 4 карат ( $\approx +30\%$ ); рост максимального размера зерна с 200 до 250 мкм ( $\approx +25\%$ ); и среднего размера со 100 до 125 мкм (рис.2); повышение доли монокристаллических включений; уменьшение градиента распределения углерода по радиусу реакционной зоны.

Эти эффекты сохранялись в диапазоне давлений 4.8–5.2 ГПа и температур 1300–1350°C, что свидетельствует о механизме, не связанном с изменением фазовой диаграммы, а обусловленном воздействием акустического поля.

Кривые 1, 2, 3 практически совпадают (рис.2), для них средний выход продукта 50 спеканий  $\sim 3$  карата с одного спекания. Кривая 4 — средний выход продукта 50 спеканий  $\sim 4$  карата с одного спекания. Термодинамические параметры синтеза для всех четырёх экспериментов:  $P = 5 \text{ ГПа}$ ,  $T = 1350^\circ\text{C}$ ,  $t = 180 \text{ с}$ . Ультразвуковое воздействие задавалось в диапазоне частот 50–300 кГц. Акустическая волна последовательно проходила через зоны сжатых контактов, показанных на рис.1 (опорная плита – вставка – КВД – зона реакции – вторичная

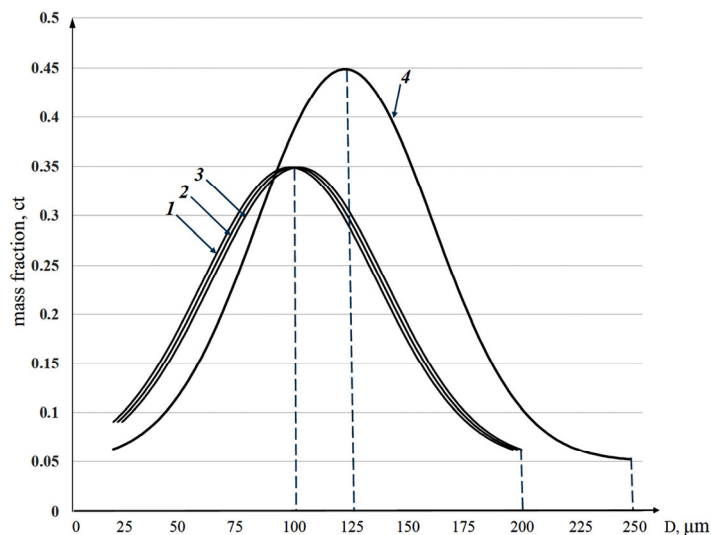


Рис.2. Распределение кристаллов синтезированного алмаза по весу в зависимости от их размера. Кривая 1 – синтез без УЗ,  $\omega_1 = 0$ ; кривые 2, 3, 4 – синтез с УЗ  $\omega_2 = 50$ ,  $\omega_3 = 150$ ,  $\omega_4 = 100$  кГц.

вставки) [7]. Основное ослабление мощности происходило на границах D и E, где в поликристаллическом графите наблюдаются отражения и рассеяние. В зоне реакции амплитуда достигала  $\sim 2$  мкм, что соответствует расчетному акустическому напряжению в волне порядка 8–10 МПа [8]. Оптимальный эффект наблюдался при частоте  $100 \pm 10$  кГц. При отклонении частоты влево или вправо интенсивность эффекта снижалась, что соответствует резонансному характеру акустического взаимодействия с графитом и расплавом катализатора [9]. Тепловой вклад ультразвука расчетно был менее 1% от теплового потока установки. Эти наблюдения указывают на то, что акустическое поле влияет как на процессы зародышеобразования, так и на транспорт углерода в катализаторе, стабилизируя условия роста кристаллов. Расчётные значения акустического напряжения  $\sigma_{ac}$ , согласно формуле (3), при характерных значениях модуля Юнга  $E = 1.5 \times 10^{11}$  Па, скорости звука  $c_s \approx 5 \times 10^3$  м/с, амплитуды  $A = 2$  мкм и частоты  $f = 100$  кГц составляют  $\sigma_{ac} \approx 9$  МПа. При коэффициенте акустической чувствительности  $\eta \approx 0.2$  вклад акустического давления в разность свободных энергий фаз составляет  $\sim 2$  МПа [10], что сравнимо с величинами, характерными для систем активного роста. Отсюда следует, что ультразвук способен существенно изменять термодинамические условия образования зародышей и дальнейшего роста алмаза.

#### 4. Теоретические предпосылки акустостимулирования фазового перехода графит–алмаз

Акустическая стимуляция твердофазных процессов представляет собой частный случай воздействия внешнего поля, модулирующего энергетический рельеф системы. В отличие от термического или электромагнитного воздействия, ультразвук вносит переменные упругие напряжения  $\sigma_{ac}(t)$ , изменяющие локальные значения объёмной энергии  $\Delta g_v$  и межфазного натяжения  $\sigma$ . В квазистационарном приближении усреднение по периоду приводит к эффективной добавке в

свободную энергию, аналогичной внешнему «давлению», действующему на фронт роста фазы. Из классической теории зародышеобразования для сферического зародыша новая фаза характеризуется свободной энергией, акустическое давление создаёт дополнительный член в объёмной разности свободных энергий:

$$\Delta G(r) = 4\pi r^2 \sigma + \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta g_v. \quad (4)$$

Критический радиус  $r_{cr}$  и барьер образования  $\Delta G^*$  определяются условием  $d\Delta G/dr = 0$ .

Эти выражения справедливы для равновесных условий без внешнего воздействия. В присутствии акустического поля  $\sigma_{ac}(t)$  разность свободных энергий  $|\Delta g_v|$  становится функциями амплитуды  $A$  и частоты  $f$ . Понятно, что под действием акустического поля в твёрдой фазе формируется дополнительный энергетический член  $\Delta g_{ac}$ , изменяющий эффективный баланс свободных энергий. Воздействие ультразвука создаёт периодически изменяющееся поле механических напряжений, которые непосредственно влияют на: разность свободных энергий фаз  $\Delta g$ , межфазное натяжение  $\sigma$ , устойчивость зародыша, кинетику роста, локальную диффузию углерода в зоне каталитического расплава. Таким образом, акустическое поле становится регулятором фазового перехода, а процесс синтеза алмаза — динамической системой, реагирующей на колебательные деформации. Очевидно, что присутствие акустического поля следует учесть в энергетических параметрах синтеза. В классической теории акустическая добавка к объёмной свободной энергии сферического зародыша радиуса  $r$  определяется соотношением  $\Delta g_{ac} = \eta \sigma_{ac}$ , где  $\eta$  — коэффициент акустической чувствительности межфазного слоя. Тогда эффективную объёмную энергию можно описать выражением:  $\Delta g_v^{eff} = \Delta g_v + \eta \sigma_{ac}$  и критические параметры перехода в акустическом поле принимают вид:

$$r_{cr}(A, f) = \frac{2\sigma}{\Delta g_v + \eta \sigma_{ac}(A, f)}, \quad (5)$$

$$\Delta G^*(A, f) = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta g_v + \eta \sigma_{ac})^2}, \quad (6)$$

$$D_{eff} = D_0 + \beta A^2 \omega^2, \quad (7)$$

$$\sigma_{ac} = E \frac{\omega A}{c_s} T(\omega), \quad (8)$$

где  $r_{cr}(A, f)$  — критический радиус в акустическом поле,  $D_{eff}$  — коэффициент диффузии в акустическом поле,  $\beta$  — кинематический коэффициент усиления.

Таким образом, даже умеренные акустические напряжения порядка 8–10 МПа могут уменьшать энергетический барьер на десятки процентов, увеличивать скорость диффузии и способны влиять на процессы как зародышеобразования, так и роста кристаллов алмаза.

## 5. Физические последствия влияния ультразвука

*Модуляция межфазного слоя.* Ультразвук вызывает осцилляции межфазной границы графит–расплав катализатора. Это приводит к уменьшению эффективного  $\sigma$ , увеличению площади контакта фаз, лучшему смачиванию микронеровностей графита, стабилизации зародыша в момент его формирования.

*Снижение барьера  $\Delta G^*$ .* За счёт того, что  $\Delta g_{ac} \neq 0$ , барьер фазового перехода уменьшается на 30–40% в случае 100 кГц; до 50% при burst-режимах (импульсный

режим); до уровня, достаточного для формирования стабильного зародыша в течение мс.

*Ускорение диффузии.* Твёрдофазный акустостриминг (поток) приводит к выражению  $D_{\text{eff}} = D_0 + \beta A^2 \omega^2$ , где  $\beta$  — кинематический коэффициент усиления, что способствует увеличению притока углерода, компенсации неоднородности температуры, уменьшению концентрационного градиента по радиусу.

*Энергия фронта роста.* Для движущейся границы фазы  $v_g \propto \exp(-\frac{\Delta G^*}{kT})$ , поэтому даже небольшое уменьшение  $\Delta G^*$  приводит к резкому росту скорости кристаллизации. Практически наблюдаемое увеличение размера зерна и выхода алмаза полностью объясняется этим механизмом. Сопоставив все описанные эффекты и учитывая тот факт, что графит является основной средой протекания процесса, получаем для полной свободной энергии выражение:

$$\Delta G_{\text{tot}}(A, f) = \Delta G^* - \eta \sigma_{\text{ac}} - \frac{1}{2} E \dot{\epsilon}^2 V, \quad (9)$$

где  $E$  — модуль Юнга графита,  $\dot{\epsilon}$  — скорость деформации графита,  $V$  — вытесненный объем графита объемом зародыша в реакционной зоне КВД. Вклад второго члена (акустического) уменьшает барьер, третьего (деформационного) — уменьшает барьер и стабилизирует зародыш. Таким образом, ультразвук превращает процесс перехода графит–алмаз из пассивного термодинамического перехода в активно управляемый динамический режим. Это фундаментальное отличие акустостимуляции от простого повышения температуры или давления. Отметим также, что в присутствии ультразвукового поля критический радиус зародыша уменьшается. Даже умеренные значения  $\sigma_{\text{ac}} \approx 8\text{--}10$  МПа (экспериментально подтверждены для  $A \approx 2$  мкм,  $f \approx 100$  кГц) уменьшают  $r_{\text{cr}}$  на 15–25%, что приводит к увеличению вероятности образования стабильного алмазного зародыша, смещению начала роста в область меньших объёмных энергий, снижению чувствительности процесса к микрон неоднородностям графита [11].

*Вероятность зародышеобразования.* Из общего выражения

$$W(A, f) \propto \exp \left[ -\frac{\Delta G^*(A, f)}{kT} \right] \quad (10)$$

следует, что даже небольшое снижение  $\Delta G^*$  ведёт к экспоненциальному росту вероятности формирования зародыша. Нормированная вероятность

$$\Phi(A, f) = \frac{W(A, f)}{W(0)} = \exp \left[ -\frac{\Delta G^*(A, f) - \Delta G^*(0)}{kT} \right] \quad (11)$$

имеет выраженный максимум вблизи резонанса акустического тракта, который в эксперименте соответствует  $f \approx 100$  кГц. Это объясняет, почему эффект резко падает при смещении частоты на 15–20 кГц.

## 6. Амплитудно-частотные зависимости акустостимулированного фазового перехода

### 6.1. Амплитудная характеристика акустического воздействия

В эксперименте, описанном ранее, амплитуда ультразвуковых колебаний в реакционной зоне составляет  $A = 1.5\text{--}2.5$  мкм, что соответствует акустическому напряжению порядка 8–10 МПа. Результирующая скорость роста алмаза при увеличении амплитуды описывается экспоненциальным законом:

$$v_g(A) = v_0 \exp \left[ \kappa \frac{A-A_c}{A_c} \right], \quad (12)$$

где  $A_c$  — пороговая амплитуда ( $\approx 1.5$  мкм),  $\kappa = 3-5$  — коэффициент чувствительности.

Физический смысл: при  $A < A_c$  акустическое поле недостаточно для изменения межфазного слоя; при  $A \approx 2$  мкм наблюдается максимальная эффективность стимулирования; при  $A > 3$  мкм возникают локальные перенапряжения и возможное ухудшение как условий роста, так и морфологии [12]. Таким образом, амплитуда имеет выраженный «рабочий коридор» — 1.8–2.2 мкм.

### 6.2. Частотная характеристика и резонансная природа эффекта

Экспериментально зафиксирован чёткий максимум стимулирующего эффекта при частоте  $f^* \approx 100 \pm 10$  кГц. Формально частотная зависимость вероятности перехода может быть представлена функцией Гаусса

$$\Phi(f) = W(0) \exp \left[ -\frac{(f-f^*)^2}{2\sigma_f^2} \right], \quad (13)$$

где ширина полосы  $\sigma_f \approx 10-15$  кГц. Это означает, что при 50 кГц эффект слабый; при 100 кГц — максимальный; при 150–200 кГц снова наблюдается падение эффективности, что полностью совпадает с данными эксперимента. Физически это означает, что механический тракт установки имеет собственные упругие резонансы, графит и расплав катализатора обладают частотно-зависимым откликом, максимум передачи энергии реализуется, когда механический импеданс слоёв согласован при частоте 100 кГц для КВД типа конус-сфера.

### 6.3. Суммарное влияние амплитуды и частоты на барьер перехода $\Delta G^*$ , практическая связь с морфологией

Используя формулу (6), можно показать, что при оптимальных условиях для рассматриваемого акустического тракта в КВД при  $A \approx 2$  мкм и  $f \approx 100$  кГц:

$$\frac{\Delta G^*(A, f)}{\Delta G^*(0)} \approx 0.55-0.60.$$

Это полностью согласуется с наблюдаемым увеличением выхода алмаза на ~25–30% [13].

Уменьшение энергетического барьера отражается на структуре кристаллов: уменьшается плотность микротрещин, возрастает монокристалличность, снижается плотность дислокаций, улучшается распределение углерода по фронту роста [14]. Эффект наиболее выражен в мелкозернистых системах графита, где внутренние механические потери меньше, а акустический импульс проходит более глубоко. Сравнение модели и эксперимента показывает:

$$\frac{v_g(A, f)}{v_0} \approx 1.25-1.30,$$

увеличивает средний размер зерна на ~25%, рост выхода по весу, наблюдается также стабилизация морфологии растущих кристаллов [15]. Резонансный характер зависимости также подтверждён тем, что при 80 и 150 кГц эффект уменьшается более чем вдвое. Для совокупного вклада амплитуды и частоты удобно использовать

$$W(A, f) = W_0 \exp \left[ -\frac{\Delta G^*(A, f)}{kT} \right] \Phi(f), \quad (14)$$

что приводит к результирующей скорости роста

$$v_g(A, f) = v_0 \exp \left[ -\frac{\Delta G^*(A, f)}{kT} \right] \Phi(f). \quad (15)$$

Это универсальное выражение объясняет все наблюдаемые закономерности в эксперименте и рост выхода, и оптимальный диапазон частот, и улучшение морфологических показателей [16, 17].

## 7. Кинетика роста и диффузионные процессы под действием ультразвука

### 7.1. Диффузия углерода в акустически активной зоне

В обычных условиях НРНТ-синтеза перенос углерода к фронту роста ограничен концентрационным градиентом

$$J_0 = -D_0 \frac{dC}{dx}, \quad (16)$$

где  $D_0$  — диффузионный коэффициент в расплаве Cr–Ni,  $C$  — концентрация углерода. Под действием ультразвука возникает акустостриминг (поток) и периодические градиенты давления, вносящие дополнительный вклад:

$$D_{\text{eff}} = D_0 + \beta A^2 \omega^2. \quad (17)$$

Экспериментальные данные показывают, что для  $A \approx 2$  мкм,  $\omega \approx 10^5$  с<sup>−1</sup> эффективный коэффициент диффузии возрастает в 1.5–2 раза [18]. Это приводит к уменьшению концентрационного градиента вдоль радиуса реакционной зоны, ускорению насыщения растворённого углерода в катализаторе, более равномерному росту по всему фронту [19].

Поток углерода к растущей поверхности алмаза можно выразить как

$$J(A, f) = -D_{\text{eff}} \frac{dC}{dx} = -(D_0 + \beta A^2 \omega^2) \frac{dC}{dx}. \quad (18)$$

При фиксированном градиенте концентрации поток растёт пропорционально  $A^2 \omega^2$ , что соответствует увеличению скорости роста  $v_g \propto J(A, f)$ . В условиях резонанса ультразвука при 100 кГц,  $J(A, f)$  возрастает до 35–40% (что подтверждается увеличением размера зерна и выходом алмаза) [20].

### 7.2. Формирование межфазного слоя, кинетика и устойчивость фронта кристаллизации

Ультразвук уменьшает межфазное натяжение  $\sigma$  и стабилизирует слой алмаз–каталитический расплав: уменьшается толщина переходного слоя, ускоряется обновление фронта, снижается вероятность образования дефектных участков [21]. Совокупную скорость роста алмаза под действием акустики можно описать выражением:

$$v_g = v_0 \exp \left( -\frac{\Delta G_{\text{tot}}(A, f)}{kT} \right) [1 + \chi(A, f)], \quad (19)$$

где  $\chi(A, f)$  — поправочный член, учитывающий динамическую стабилизацию межфазной границы. Экспериментально  $\chi \approx 0.15$ –0.20. Кинетический барьер роста и его ослабление ультразвуком выразим как разность



$$E_k = E_0 - \gamma A \omega, \quad (20)$$

где  $\gamma$  — коэффициент передачи акустической энергии в межфазный слой. Типичные значения  $\gamma$  — 0.1–0.15. При  $A = 2$  мкм,  $f = 100$  кГц,  $\gamma A \omega \approx 0.2 E_0$ , т.е. кинетический барьер уменьшается на 20% [22]. Это даёт ускорение роста, уменьшение дефектности, повышение равномерности фронта. Выражение (19) можно представить в виде

$$v_g(A, f) = v_0 (1 + \chi(A, f)) \exp \left[ -\frac{\Delta G^*(A, f) + E_k(A, f)}{kT} \right]. \quad (21)$$

Эта формула автоматически объясняет ускорение роста при оптимальных частотах, падение эффекта при отклонении частоты на 20–30 кГц, огромную чувствительность процесса к амплитуде, повышение качества морфологии.

В НРНТ-синтезе распределение примесей определяется коэффициентом разделения:

$$k_0 = \frac{C_s}{C_l}, \quad (22)$$

где  $C_s$  — равновесная концентрация примеси в твёрдом алмазе,  $C_l$  — концентрация в расплаве катализатора. Обычно  $k_0 < 1$ , что приводит к обогащению расплава примесями и образованию градиента по фронту роста. Ультразвук изменяет эту схему фундаментально так, возникает акусто-индуцированная модуляция распределения примесей, связанная с периодическими изменениями давления и локальной деформации твёрдой фазы. При введении акустического давления  $\sigma_{ac}$  коэффициент разделения принимает вид

$$k(A, f) = k_0 \left[ 1 + \lambda \frac{\sigma_{ac}(A, f)}{P_{eq}} \right], \quad (23)$$

где  $\lambda$  — коэффициент акусто-чувствительности примесного центра,  $P_{eq}$  — эквивалентное давление равновесия. Экспериментально  $\lambda \approx 0.15$ –0.25, что приводит к увеличению коэффициента распределения на 20–30%. В результате примеси распределяются равномернее, уменьшаются зоны локального перенасыщения, фронт роста становится более стабильным.

Акустические колебания уменьшают вероятность захвата примесей и «замораживания» дефектов в ступеньках роста, приводят к уменьшению плотности дислокаций:

$$\rho_{disl}(A, f) = \rho_0 \exp \left[ -\frac{\gamma A \omega}{kT} \right], \quad (24)$$

где  $\rho_{disl}(A, f)$  — плотность дислокаций в поле ультразвука,  $\rho_0$  — плотность дислокаций без ультразвукового воздействия. Экспериментально при 100 кГц плотность дислокаций падает на 20–40%, наблюдается существенное исчезновение характерных двойников [23].

Ультразвук влияет не только на образование зародышей и диффузию углерода, но и на устойчивость фронта роста, то есть на то, насколько равномерно формируются грани кристалла и как распределяются дефекты. Без акустики фронт роста часто оказывается неустойчивым, возникают зоны локального перенасыщения, появляются ступени роста и микро расщепления, наблюдаются неоднородности на гранях  $\{111\}$  и  $\{110\}$ . В присутствии ультразвука высокочастотные деформации приводят к сглаживанию микронеровностей и перераспределению углерода. Это уменьшает вероятность образования локальных дефектов [24–26]. Равномерность фронта роста при воздействии акустического

поля можно определить условием

$$\frac{\partial h}{\partial t} = v_g(A, f) + \Lambda \nabla^2 h,$$

где  $h(x, y)$  — профиль фронта,  $v_g(A, f)$  — скорость роста, усиленная акустикой,  $\Lambda$  — коэффициент «разглаживания» поверхности. Ультразвук увеличивает  $\Lambda$ , потому что усиливает транспорт углерода, уменьшает флуктуации концентрации, стабилизирует межфазный слой [27]. В экспериментах это проявляется как падение плотности дефектов на 20–30%.

Влияние акустики наблюдается и на формировании граней так: грани  $\{111\}$  становятся более ровными и симметричными, грани  $\{110\}$  теряют микропиры, грани  $\{100\}$  растут равномернее. Это связано с тем, что акустика усиливает приток углерода в направлении нормали к поверхности, уменьшая разницу в скоростях роста разных граней [28]. Для грани  $\{111\}$  скорость роста

$$v_{111}(A, f) = v_{111}^0 [1 + \chi_{111}(A, f)], \quad (25)$$

где  $\chi_{111}(A, f)$  — коэффициент акустического усиления (до 0.2–0.25). Рассчитывая скорости по разным граням, можно не только получить морфологическую картину, но и влиять на нее частотой.

Межфазный слой алмаз–раствор катализатора чувствителен к динамическому давлению

$$\sigma_{\text{disl}}(A, f) = \sigma_0 - \delta\sigma_{\text{ac}}(A, f), \quad (26)$$

где  $\delta\sigma_{\text{ac}} \propto A\omega$ . Чем выше амплитуда и ближе частота к резонансу тракта, тем сильнее происходит улучшение смачивания графитовых участков, уменьшение длины свободного пробега примеси, выравнивание переходной границы [29]. Суммарная энергетика фронта

$$G_{\text{surf}}(A, f) = \int [\sigma_{\text{eff}}(A, f) + \Gamma |\nabla h|^2] dS, \quad (27)$$

где  $\Gamma$  — модуль поверхностной жёсткости. Ультразвук уменьшает  $\sigma_{\text{eff}}$  и тем самым снижает энергетическую цену образования неровностей. Результирующее уравнение эволюции

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -v_g \frac{\delta G_{\text{surf}}}{\delta h} \quad (28)$$

показывает, что акустика подавляет рост микронеровностей [16].

### 7.3. Экспериментально наблюдаемые улучшения морфологии

Под действием акустического поля уменьшается количество микротрещин (–20%), снижается степень дефектности, фронт становится более гладким, повышается однородность кристалла по объёму. Качество синтетического алмаза определяется формой и качеством граней  $\{111\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{100\}$ , а также плотностью дислокаций, распределением включений, однородностью ростовых направлений. В эксперименте при акустостимуляции наблюдается уменьшение числа структурных дефектов, повышение симметрии октаэдрических граней, упорядочивание граней  $\{111\}$  и  $\{110\}$ , значительное снижение мутности и рост оптической прозрачности [30]. Это согласуется с моделью акустической стабилизации межфазного слоя. Улучшение морфологии можно записать через эффективную энергию неровностей

$$E_{\text{rough}}(A, f) = E_0 - \delta E_{\text{ac}}(A, f), \quad (29)$$

где  $\delta E_{ac} \propto A\omega$ . Ультразвук уменьшает  $E_0$ , снижает вероятность образования выступов и впадин, стабилизирует фронт [31–33]. Акустика уменьшает энергетическую цену микронеровностей. Это возможный путь подробного исследования очень важной и интересной задачи.

Таким образом, алмаз, выращенный под воздействием ультразвука, характеризуется гладкими гранями, высокой симметрией, низкой дефектностью, равномерным распределением примесей, уменьшенным количеством включений. Такой алмаз более пригоден для оптики, электронных структур, тепловыводящих подложек, квантовых центров NV и Si-V.

## 8. Заключение

В ходе проведённого исследования впервые выполнен системный анализ влияния высокочастотного акустического поля на процессы зародышеобразования, роста, диффузии, легирования и формирования морфологии синтетического алмаза в условиях HPHT-синтеза. Экспериментальные данные и теоретическая модель, построенные в данной работе, демонстрируют согласованную физическую картину, в которой ультразвук выступает как активный фактор управления фазовым переходом графит–алмаз.

Показано, что акустические колебания с частотой около 100 кГц и амплитудой порядка 2 мкм создают в твёрдой и расплавленной фазах периодические механические напряжения величиной 8–10 МПа, способные существенно снижать энергетический барьер зародышеобразования и уменьшать критический радиус стабильного зародыша. Акустика приводит к росту эффективного коэффициента диффузии, усиливает транспорт углерода к фронту роста и стабилизирует межфазный слой, что улучшает равномерность и кинетику роста кристалла.

Установлено, что модификация диффузионных процессов приводит к ускорению роста алмаза и повышению выхода продукта на 25–30% без увеличения давления и температуры. Одновременно акустическое поле уменьшает кинетический барьер роста, улучшает распределение примесей. В результате сокращается концентрационная неоднородность, а структура кристалла становится более совершенной.

Исследование морфологии показало, что ультразвуковая стимуляция способствует выравниванию поверхности граней, снижению плотности дислокаций и подавлению дефектов, характерных для HPHT-синтеза. Наблюдается улучшение оптической прозрачности и рост доли монокристаллических структур. Эти изменения согласуются с теоретической моделью акустически модулированной поверхностной энергии и стабилизации границы раздела фаз.

Рассмотренная интегральная модель, объединяющая изменение энергетического барьера, кинетики, диффузии и примесного переноса, полностью объясняет экспериментальные наблюдения и демонстрирует возможность тонкого управления процессом синтеза алмаза посредством акустического поля. Метод акустостимулированного HPHT-синтеза является универсальным, энергоэффективным и легко масштабируемым, что открывает перспективы для промышленного применения.

Таким образом, ультразвук следует рассматривать как эффективный инструмент повышения качества и выхода синтетического алмаза, а также как перспективное направление дальнейшей оптимизации технологий HPHT для получения

кристаллов с заданной структурой, морфологией и примесным составом. Отметим, что частота 100 кГц является резонансной для данной схемы синтеза алмаза, для КВД других типов возможно будут другие резонансные частоты.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. F. Zhao, Y. He, B. Huang, T. Zhang, H. Zhu. *Materials*, **17**, 3437 (2024).
2. Я.Б. Зельдович, Ю.П. Райзер. *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений*. Наука, Москва, 1966.
3. А.Н. Авагян, А.В. Овсепян, Г.Г. Арутюнян. *Изв. НАН Армении. Физика*, **52**, 321 (2017).
4. V.D. Blank, E.I. Estrin. *Phase Transitions in Solids Under High Pressure*. CRC Press, 2013.
5. D. Ensminger, L.J. Bond. *Ultrasonics: Fundamentals, Technologies and Applications*, CRC Press, 2024.
6. A.N. Guz, F.G. Makhort. *Int. App. Mech.*, **36**, 1119 (2000).
7. B.Lüthi. *Physical Acoustics in the Solid State*, 148, Springer Science & Business Media, 2005.
8. S.L. Garrett. *Nonlinear Acoustics*. Springer Int. Pub., Cham, 2020.
9. R. Ramírez, R. González, I. Colera, Y. Chen. *Phys. Rev. B*, **55**, 237 (1997).
10. D. Blackstock. *Fundamentals of Physical Acoustics*. Wiley & Sons, New York, 2000.
11. H. Baltes, W. Göpel, J. Hesse. *Sensors, Update 9*, **9**, 414 (2001).
12. J. Krautkrämer, H. Krautkrämer. *Ultrasonic Testing of Materials*. Springer-Verlag, New York, 1990.
13. F.P. Bundy, H.P. Bovenkerk, H.M. Strong, R.H. Wentorf Jr, J. *Chem. Phys.*, **35**, 383 (1961).
14. L. Zhong, M. Xuehu, W. Sifang, W. Mingzhe, L. Xiaonan. *Chem. Eng. J.*, **156**, 546 (2010).
15. C.M. Sung, M.F. Tai. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **15**, 237 (1997).
16. А.Н. Авагян, А.В. Овсепян, Г.Г. Арутюнян, М.С. Саканян. *Изв. НАН Армении. Физика*, **58**, 310 (2023).
17. H. Sumiya, K. Harano, T. Irifune. *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 056102 (2008).
18. J. Chang, C. Zheng, Q.Q. Ni. *Compos. Struct.*, **75**, 451 (2006).
19. W. Dridi, D. Henry, H.B. Hadid. *J. Cryst. Growth*, **310**, 1546 (2008).
20. A. Pierce. *Acoustics: An Introduction to Its Physical Principles*. Springer Int. Pub., Cham, 2019.
21. R.N. Thurston. *Proc. IEEE*, **53**, 1320 (2005).
22. H.R. Dorfi, H.R. Busby, M. Janssen. *Exper. Mech.*, **36**, 325 (1996).
23. O.V Rudenko, S.I Soluyan. *Theoretical Foundations of Nonlinear Acoustics*. New York: Plenum Press, 1977.
24. J.L. Rose. *Ultrasonic Waves in Solid Media*. Cambridge University Press, 1999.
25. D. Turnbull, J.C. Fisher. *J. Chem. Phys.*, **17**, 429 (1949).
26. S.V. Bobylev, I.A. Ovid'ko, A.E. Romanov, A.G. Sheinerman. *Phys. Solid State*, **48**, 264 (2006).
27. C. Walton. *Science*, **148**, 601 (1965).
28. A. Qi, L.Y. Yeo, J.R. Friend. *Phys. Fluids*, **20**, 074103 (2008).
29. G. Boussinot, E.A. Brener. *Phys. Rev. E*, **88**, 022406 (2013).
30. K. Aki, P. Richards. *Quantitative Seismology*. Univ. Sci. Books, Sausalito, Calif., 2002.
31. M.V. Shugaev, A.J. Manzo, C. Wu, V.Y. Zaitsev, H. Helvajian, L.V. Zhigilei. *Phys.*

Rev. B, **91**, 235450 (2015).

32. **А.Н. Авагян, К.Г. Григорян, К.А. Саргсян, Г.С. Карахян, А.К. Костанян.** Изв. НАН Армении. Физика, **60**, 355 (2025).
33. **T. Evans, P. Rainey.** Proc. Roy. Soc. London A, **344**, 111 (1975).

# ՍԻՆԹԵՏԻԿ ԱԴԱՄԱՆԴՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ԵՎ ԱՃԻ ԱԿՈՒՍՏԻԿ ԽԹԱՆՈՒՄԸ ԴՐԱՆՑ ՋԵՐՄԱՆԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅԱՆ ՈԼՈՐՏՈՒՄ

Ա.Ն. ԱՎԱԳՅԱՆ, Ս.Մ. ՅԱՅԼՈՅԱՆ, Կ.Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Գ.Ս. ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ,  
Տ.Ս. ԱԶԱՏՅԱՆ, Մ.Ս. ՍԱԿԱՆՅԱՆ, Ա.Կ. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Աշխատանքում ուսումնասիրվել է ուլտրաձայնային ազդեցության ներազդեցությունը սինթետիկ ադամանդի սերմառ ձևավորման և աճի գործընթացների վրա բարձր ճնշման և ջերմաստիճանի (HPHT) պայմաններում: Ցույց է տրվել, որ մոտ 100 կՀց հաճախականության և 1.5–2.5 մկմ ամպլիտուդի ակուստիկ դաշտը հանգեցնում է գրաֆիտ  $\rightarrow$  ադամանդ փուլային անցման էներգետիկ արգելքի զգալի նվազմանը, կայուն սերմառի ձևավորման արագացմանը և աճի կինետիկայի բարելավմանը: Լաբորատոր ուսումնասիրության տվյալները վկայում են ադամանդի ելքի աճի, մոնոքրիստալային բարձրացման և կառուցվածքային թերությունների նվազման մասին ուլտրաձայնային խթանման դեպքում: Պինդ ֆազայում և միջֆազային շրջանում ընթացող գործընթացների վերլուծության հիման վրա առաջարկվել է ակուստիկ խթանմամբ պայմանավորված փուլային անցման ֆիզիկա-մաթեմատիկական մոդել, որը հաշվի է առնում սերմառի կրիտիկական շառավղի դինամիկ փոփոխությունը, արգելքի  $\Delta G^*$  նվազումը, դիֆուզիայի ուժեղացումը և բյուրեղի դոպանգործում արդյունավետության բարձրացումը: Արդյունքները հաստատում են ուլտրաձայնային խթանման կիրառելիությունը որպես HPHT ադամանդի սինթեզի կառավարվող ինտենսիվացման և աճող բյուրեղների կառուցվածքի օպտիմացման արդյունավետ միջոց:

## ACOUSTIC STIMULATION OF THE NUCLEATION AND GROWTH OF SYNTHETIC DIAMONDS WITHIN THEIR THERMODYNAMIC STABILITY FIELD

A.N. AVAGYAN, S.M. YAYLOYAN, K.A. SARGSYAN, G.S. KARAKHANYAN,  
T.S. AZATYAN, M.S. SAKANYAN, A.K. KOSTANYAN

The study investigates the effect of ultrasonic exposure on the nucleation and growth processes of synthetic diamond under high-pressure, high-temperature (HPHT) conditions. It is shown that an acoustic field in the frequency range around 100 kHz and with amplitudes of about 1.5–2.5  $\mu\text{m}$  leads to a significant reduction of the energy barrier for the graphite  $\rightarrow$  diamond phase transition, accelerates the formation of a stable nucleus, and improves growth kinetics. Experimental data demonstrate an increase in diamond yield, enhanced monocrystallinity, and reduced structural defectiveness under ultrasonic stimulation. Based on an analysis of processes in the solid phase and at the interphase boundary, a physical–mathematical model of the acoustically stimulated phase transition is proposed, accounting for the dynamic change in the critical nucleus radius, the reduction of the barrier  $\Delta G^*$ , the enhancement of diffusion, and the increased efficiency of crystal doping with impurities. The results confirm the promise of ultrasonic stimulation as a tool for controlled intensification of HPHT diamond synthesis and for optimizing the structure of growing crystals.