

УДК 546.26 : 548.517

СИНТЕЗ АЛМАЗА В ОБЛАСТИ ЕГО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ МЕТАСТАБИЛЬНОСТИ

Федосеев Д. В., Варнин В. П., Дерягин Б. В.

Обсуждены проблемы гетерогенного и гомогенного процессов образования алмаза при низких давлениях, когда алмаз является метастабильной модификацией углерода. Приведены данные по кинетике роста алмаза из углеводородов в условиях совместного осаждения с графитом и по влиянию на этот процесс водорода, а также по фракционированию стабильных изотопов углерода. Рассмотрены химические и плазмохимические методы получения алмазных и алмазоподобных пленок, а также методы, основанные на использовании атомных и ионных пучков. Изложены последние теоретические и экспериментальные результаты по гомогенному образованию алмаза в газовой фазе.

Библиография — 73 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	753
II. Кинетика наращивания алмазных порошков	756
III. Получение алмазных пленок и кристаллов	762
IV. Гомогенное образование алмаза в газовой фазе	766

I. ВВЕДЕНИЕ

К моменту опубликования работы [1] о синтезе алмаза из газовой фазы исследования в этой области проводились только в СССР и США. В основном публикации того времени были посвящены наращиванию алмаза на затравочных алмазных кристаллах при пиролизе метана. В настоящее время работы по синтезу алмаза в области его термодинамической метастабильности выполняются в Польше, ФРГ, Англии, Японии и других странах. Получили развитие новые методы синтеза алмаза: с помощью атомных и ионных пучков, низко- и высокотемпературной плазмы. Наконец, осуществлена гомогенная нуклеация алмаза непосредственно в газовой фазе.

Несомненно, что интенсивное развитие исследований по синтезу алмаза в области его термодинамической метастабильности связано с уникальными свойствами алмаза и его значением для техники. Если ранее технический алмаз использовался в основном при обработке материалов в качестве абразива, то сейчас он представляется перспективным материалом в изделиях электроники и в качестве изолирующих и износостойких покрытий. В настоящее время методами синтеза при низких давлениях могут быть наращены алмазные порошки, получены алмазные пленки как на алмазе, так и на других поверхностях, кристаллы алмаза. Работы по синтезу алмаза при низких давлениях имеют также значение для решения вопроса о генезисе алмазов в природе и выяснения некоторых проблем астрофизики.

Настоящий обзор посвящен исследованиям роста алмаза, одной из форм углерода, семейство которых включает гексагональный и ромбоэдрический графиты, кубический углерод, карбины, алмаз, лонсдейлит (имеются сообщения, что в системе углерода существуют и другие фазы). В обзоре в основном использованы работы, опубликованные после 1975 г. С более ранними работами можно ознакомиться по монографии [2] и краткому обзору, помещенному в книге [3].

1. Феноменология синтеза алмаза из газовой фазы

Метастабильность алмаза или других форм углерода не может быть препятствием для их образования. Процесс роста алмаза (как и вообще кристаллов) можно разбить на два основных этапа — стадию образования зародышей (стадию нуклеации) и стадию собственно роста уже имеющегося устойчивого зародыша новой фазы.

Изобарно-изотермический потенциал алмаза больше, чем графита. Поэтому парциальные равновесные давления углеродсодержащих газов над алмазом больше, чем над графитом. Расчеты показывают, что равновесное давление метана над алмазом при 1000 К в два раза превышает соответствующее давление над графитом. Следовательно, при заданном парциальном давлении метана пересыщение над алмазом всегда меньше, чем над графитом. В зависимости от температуры и общего давления разность пересыщений над алмазом и графитом будет изменяться. Поэтому будет изменяться и отношение скоростей нуклеации алмаза и графита. При увеличении давления метана разность пересыщений над алмазом и графитом будет становиться все меньше, поэтому отношение скоростей нуклеаций метастабильной и стабильной фаз будет возрастать [4].

Несмотря на метастабильность алмаза при низких давлениях, он более инертен по отношению к воздействию атомарных кислорода и водорода. Химические связи в решетке алмаза характеризуются sp^3 -гибридизацией атомных орбиталей, тогда как графиту соответствует sp^2 -гибридизация. Замена двух соседей атома углерода в решетке алмаза на водород практически не меняет характера электронных взаимодействий соседних атомов, тогда как аналогичная операция с атомами углерода в решетке графита меняет характер электронных связей во всем графитовом кольце. Различие во взаимодействии алмаза и графита с водородом можно по аналогии уподобить различию в реакциях гидрирования этана и ацетилена или циклогексана и бензола. На различной кинетической активности графита и алмаза основаны методы очистки последнего.

Таким образом, если соединить два процесса — осаждения углерода (преимущественно будет расти графит, а не алмаз) и газификацию атомарным водородом (преимущественно будет газифицироваться графит), то можно в результате ожидать образования преимущественно алмаза. При осаждении из атомных или ионных пучков вместо процесса газификации имеет место процесс распыления под действием атомов или ионов (алмаз более устойчив к распылению, чем графит).

Рассмотрим, согласно работе [5], процессы роста и газификации алмаза и графита. Везде ниже индекс α соответствует алмазу, β — графиту.

Приближенно скорости роста алмаза и графита могут быть записаны как

$$v_{\alpha} = k_{\alpha} c_1$$

$$v_{\beta} = k_{\beta} c_1$$

где c_1 — концентрация углеводорода, k_{α} и k_{β} — константы скоростей реакций образования алмаза и графита соответственно.

Если в среде имеется атомарный водород в концентрации, значительно превосходящей равновесную при данной температуре, то скорости обратных реакций газификации можно записать в виде

$$v_{-\alpha} = k'_{\alpha} c_2$$

$$v_{-\beta} = k'_{\beta} c_2$$

где c_2 — концентрация атомарного водорода, k'_{α} и k'_{β} — константы скоростей соответствующих реакций газификации. Условием отсутствия выделения углерода в неалмазной форме будет следующее равенство:

$$v_{\beta} = v_{-\beta}$$

Отсюда легко можно найти минимально необходимую концентрацию атомарного водорода

$$c_2 = \frac{k_{\beta}}{k_{\beta}'} c_1$$

при заданном парциальном давлении углеводорода.

Скорость роста алмаза равна сумме скоростей прямой и обратной реакций:

$$v = v_{\alpha} - v_{-\alpha}$$

Подставляя сюда значение критической концентрации атомарного водорода, легко получить скорость роста алмаза без выделения графита:

$$v = v_{\alpha} \left(1 - \frac{k_{\beta}}{k_{\alpha}} \cdot \frac{k_{\alpha}'}{k_{\beta}'} \right)$$

Приведенный выше расчет сделан без учета влияния молекулярного водорода на кристаллизацию алмаза и графита. Получающиеся в противном случае формулы очень громоздки, но не приносят ничего принципиально нового.

Таким образом, проблемы синтеза алмаза в области его метастабильности заключаются не в самом процессе образования алмаза, а в необходимости подавления образования стабильной фазы — графита, блокирующего зародыши алмаза.

Специфика углерода обусловлена его свойством образовывать прочные межатомные связи с различным типом гибридизации электронных орбит и соответственно несколько разных устойчивых при нормальных условиях кристаллических структур. Химические потенциалы этих структур различаются незначительно, и в процессах кристаллизации, протекающих при больших пересыщениях, это различие не может играть существенной роли. В то же время энергетический барьер, который необходимо преодолеть при переходе алмаза в графит, высок. Поэтому образующийся при кристаллизации с большими скоростями углеродный слой в общем случае будет содержать фрагменты структуры, отвечающие sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридизациям атомных орбиталей. Именно этим объясняется трудность получения совершенных кристаллов всех аллотропных модификаций углерода (а не только алмаза).

В процессах роста, протекающих при относительно высоких температурах, энергетически менее выгодные структуры частично превращаются в более устойчивые. Поэтому относительное содержание различных типов связей в углеродных конденсатах, полученных при высоких температурах, не может непосредственно характеризовать кинетику их образования из газовой фазы.

Следует отметить еще очень существенное, на наш взгляд, обстоятельство, состоящее в том, что проблема синтеза алмаза (и не только в области метастабильности) имеет два аспекта. Первый аспект — «чисто химический» и заключается в получении углеродного вещества, атомы которого соединены связями того же рода, какие имеются в кристалле алмаза. Второй аспект — кристаллографический: недостаточно синтезировать углеродное вещество с алмазоподобным типом связи, чтобы сделать вывод о получении алмаза. Необходимо добиться организации упорядоченной кристаллической структуры конечных размеров. Решение данной задачи представляет известные трудности даже для веществ, не отличающихся многообразием полиморфных модификаций. Трудности эти возрастают с ростом требований, предъявляемых к совершенству кристаллической структуры. В сложности отыскания условий, которые бы обеспечивали одновременно успешное решение обоих аспектов проблемы, и заключаются, на наш взгляд, главные трудности синтеза алмаза в области его метастабильности.

Известно, что в органической химии получение метастабильных соединений — скорее правило, чем исключение. С этой точки зрения возможность получения алмазоподобного углеродного вещества не дол-

жна вызывать у химика больших сомнений. Очевидно, что при не слишком высоких температурах ($\leq 1200^\circ\text{C}$) такое вещество может быть получено в твердой фазе. Однако, если не приняты меры для предотвращения образования графитоподобного или карбиноподобного углерода, возникают нелегкая проблема выделения алмазоподобного углерода в чистом виде и проблема идентификации всех указанных составляющих осажденного слоя. Разнообразие свойств углеродных конденсатов определяется различным содержанием в них алмазо-, карбино- и графитоподобных связей.

Такое «смешанное» состояние углеродного слоя интересно тем, что оно должно воспроизводить некоторые свойства углеродных модификаций, которые определяются характером межатомных связей. Например, для полупроводников показано, что основные черты энергетического спектра в основном сохраняются и для веществ в аморфном состоянии. Таким образом, для аморфного углерода должно было бы иметь место наложение энергетических спектров карбина, графита, алмаза без той их части, которая определяется дальним порядком. В термодинамическом отношении такая фаза, безусловно, должна быть неустойчива даже по отношению к метастабильным кристаллическим модификациям. При высоких температурах в конденсированном слое могут протекать твердофазные реакции типа $sp^3 \rightarrow sp^2$ и $sp \rightarrow sp^2$, которые сопровождаются отжигом энергетически менее выгодных типов связи и приближают систему к равновесию, т. е. к графиту.

Закономерен вопрос, можно ли получить при низких давлениях углерод в аморфном состоянии так, чтобы в нем преобладал ближний порядок, характерный для графита или для алмаза? Аморфный алмаз представить себе очень легко по аналогии с аморфными кремнием и германием, тогда как аморфный графит — практически невозможно. Почти все специфические свойства графита связаны с ярко выраженным слоистым строением его кристаллической структуры. В то же время ближайший атом соседнего слоя входит только в четвертую координационную сферу. Даже для сохранения свойств графита, связанных с наличием гексагональных колец в базисных плоскостях кристалла графита, требуется более высокая организация структуры, чем обычно предполагается при рассмотрении веществ в аморфном состоянии (сохранение лишь ближнего порядка, т. е. второй координационной сферы). В лучшем случае можно предположить существование аморфного углерода с sp^2 -гибридизацией электронных орбит атомов С.

Таким образом, вопрос о получении алмаза в условиях его термодинамической метастабильности при ближайшем рассмотрении оказывается гораздо более широким и может быть сформулирован как вопрос об особенностях кристаллизации углерода при относительно низких температурах. Напомним, что алмаз представляет собой классическую трехмерную упорядоченную решетку, обладающую высокой степенью симметрии. Кристалл графита состоит из двумерно-упорядоченных сеток. Карбину приписывается линейно-упорядоченная цепочечная структура. Алмаз, графит и карбин в свою очередь имеют еще несколько модификаций.

II. КИНЕТИКА НАРАЩИВАНИЯ АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ

1. Совместная кристаллизация алмаза и графита

Кинетика роста алмаза при пиролизе углеводородов исследовалась в основном при наращивании затравочных алмазных порошков [6–8]. Это связано с применением весовой методики определения скорости осаждения углерода из газовой фазы, в частности, весов Мак-Бэна. При росте алмаза на затравочных алмазных порошках выделяется также графит, блокирующий поверхность, на которой может расти алмаз. Скорость роста графита из углеводородов меньше, чем алмаза, поэтому общая массовая скорость осаждения углерода уменьшается со временем. По начальному линейному участку графика зависимости

изменения массы от времени можно определить скорость роста алмаза.

Основные эксперименты многих исследователей были выполнены с метаном. Установлено, что скорость роста алмаза пропорциональна парциальному давлению метана в широком диапазоне давлений [2], т. е. реакция описывается уравнением первого порядка. При давлении 0,01–0,5 мм рт. ст. и в интервале температур 1100–1300 К установлено, что энергия активации реакции роста алмаза равна 80 ккал/моль [6].

Кинетическое уравнение роста алмаза имеет вид

$$v_a, \text{ г/см}^2 \cdot \text{с} = 3,5 \cdot 10^{11} \cdot c_0 \exp(-80\,000/RT),$$

где c_0 — концентрация метана, г/см³.

Скорость роста алмаза и величина энергии активации существенно зависят от организации процесса осаждения, предыстории образца, вида алмазного порошка, используемого в качестве затравки. В работе [7] была также использована весовая методика. Чашечка с затравочным алмазным порошком нагревалась с помощью лучистого нагрева. Таким образом, метан вне алмазной затравки оставался холодным. Исследования были проведены при давлении до 44 мм рт. ст. Показано, что скорость роста алмаза пропорциональна давлению метана, а энергия активации процесса равна 55 ккал/моль. Авторы работы [8] исследовали рост алмаза при давлении до 3 атм и обнаружили некоторое уменьшение скорости роста при давлении выше 0,5 атм, что может быть связано с накоплением водорода в слое наращиваемого порошка.

Присутствие дефектов на поверхности алмазных порошков существенно влияет на скорость роста алмаза. В работе [9] исследовался рост алмаза на облученных алмазных порошках. При этом использовались как весовая методика, так и измерение электропроводности слоя наращенного порошка. Изменение электропроводности наращиваемого порошка связано с образованием проводящего слоя графита на поверхности частиц порошка. Алмазные порошки марки АСМ-10/7 (синтетический алмазный порошок с размером частиц от 7 до 10 мкм) облучались при комнатной температуре пучком электронов с энергией 1 МэВ при общей дозе $3,6 \cdot 10^{22}$ эВ/см² или γ -лучами от кобальтового источника при дозе $4,8 \cdot 10^9$ рад. Наращивание проводилось из смеси метан — водород в соотношении 1 : 2, общем давлении 0,35 мм рт. ст. и температурах 950 и 1000° С. Нагревание до температуры синтеза и охлаждение осуществлялись в потоке водорода. По приросту массы можно было судить об общем количестве выделившихся алмаза и графита, а по проводимости слоя — об относительном количестве графита.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что электропроводность облученных алмазных порошков после наращивания выше, а прирост массы меньше, чем при наращивании исходного порошка. Это объясняется большим выделением графита на облученных порошках, что связано с увеличением скорости нуклеации графита на дефектах поверхности. Из анализа кривых изменения проводимости во время наращивания следует, что облучение порошка приводит к возрастанию скорости образования неалмазного углерода, но не вызывает заметной графитизации поверхности частиц. Таким образом, всякие несовершенства кристаллической решетки алмаза ослабляют ориентирующее действие поверхностных сил, обеспечивающих автоэпитаксиальное наращивание кристалла алмаза, и способствуют образованию стабильной фазы углерода — графита.

Для удаления графита с наращенных алмазных порошков используют методы газификации в водороде при 50 атм и 1000° С, окисление кислородом воздуха [2], газификацию атомарным водородом, генерируемым раскаленной вольфрамовой проволокой [10]. В последнее время развивается метод удаления графита в воздушной плазме тлеющего разряда. Метод основан на различной активности алмаза и графита в реакциях взаимодействия с атомами и ионами кислорода [11–13].

При низких температурах различие в удельных скоростях окисления алмаза и графита составляет пять порядков. При повышении температуры скорость окисления алмаза в воздушной плазме увеличивается значительно сильнее, нежели скорость окисления графита. Энергия активации взаимодействия алмаза с воздушной плазмой составляет 46, а графита — 5,0 кДж/моль. При температурах выше 500° С энергия активации для алмаза увеличивается, поскольку становится существенным взаимодействие с молекулярным кислородом. Специально поставленные эксперименты показали, что при температурах до 800° С азот в воздушной плазме служит практически инертным разбавителем [11].

При взаимодействии воздушной плазмы с наращенными алмазными порошками графит с поверхности алмазных порошков быстро удаляется, и остается слой наращенного алмаза. Эффективная глубина проникновения реакции газификации связана в основном с гибелью активных частиц в слое уже очищенного алмаза. Аналогичные результаты получены при газификации алмаза и графита в водородной плазме тлеющего разряда [14]. Эти исследования показали, что основными компонентами газовой смеси, взаимодействующими с графитом, являются атомарные кислород и водород.

При рассмотрении процессов наращивания алмазных порошков можно выделить три скорости роста: $v_{\alpha\alpha}$ — скорость роста алмаза на алмазе, $v_{\beta\alpha}$ — скорость роста графита на алмазе, $v_{\beta\beta}$ — скорость роста графита на графите. В работе [15] предложен способ определения этих скоростей, исходя из теории Колмогорова о росте и перекрытии плоских зародышей. Проведенные в работе [15] эксперименты показали, что при давлениях метана 0,3–10,0 мм рт. ст. и его разбавлении водородом до соотношения 1 : 1 при 930° С скорости $v_{\alpha\alpha}$, $v_{\beta\alpha}$ и $v_{\beta\beta}$ относятся между собой приблизительно как 7 : 2 : 1. Количество алмаза, образующегося при наращивании, в работе [15] оценивалось с помощью газификации в плазме тлеющего разряда.

При наращивании алмазных порошков возможен процесс «залечивания» дефектов и отжига внутренних напряжений в кристаллах. Авторы [16] исследовали влияние наращивания синтетических алмазных порошков в метане до температур 1600° С на их прочность на раздавливание. Было установлено, что наращенные алмазные порошки обладают более высокой термостойкостью, нежели исходные.

2. Механизм роста алмаза на затравочных кристаллах

Кинетика гетерогенных химических реакций, протекающих с образованием новой фазы, зависит от реакционной способности молекул газа и от характера поверхности. Влияние поверхности двойное. Во-первых, она влияет на кинетику образования новой фазы благодаря своим молекулярным и валентным силам. Формально это влияние сводится к изменению работы образования критического зародыша новой фазы, способного к дальнейшему росту. Во-вторых, природа поверхности определяет частоту столкновений в двумерном адсорбированном слое и частоту столкновений «падающих» молекул и атомов с докритическими зародышами. Это влияние поверхности выражается через адсорбционные характеристики системы поверхность — газ.

Приводимый ниже механизм роста алмаза относится к случаю, когда в системе отсутствует сверхравновесная концентрация атомарного водорода, и пересыщение определяется только сверхравновесной концентрацией метана. Анализ экспериментальных данных позволил авторам работы [17] сделать вывод, что скорость роста алмаза определяется суммой двух слагаемых:

$$v_{\alpha} = k_{\alpha 1}(1 - \theta_1 - \theta_2)p_1 + k_{\alpha 2}\theta_2 p_1 \quad (1)$$

где θ_1 и θ_2 — доли поверхности, занятые метаном и водородом, соответственно; p_1 — парциальное давление метана; $k_{\alpha 1}$ и $k_{\alpha 2}$ — константы скорости; b_1 и b_2 — константы адсорбции соответственно метана и водо-

рода; p_2 — парциальное давление водорода. Для построения теории роста алмаза было использовано уравнение адсорбции типа уравнения Лэнгмюра, согласно которому для бинарной смеси справедливы соотношения:

$$\theta_1 = \frac{p_1/b_1}{1 + p_1/b_1 + p_2/b_2}, \quad \theta_2 = \frac{p_2/b_2}{1 + p_1/b_1 + p_2/b_2} \quad (2)$$

Первый член в правой части уравнения (1) соответствует механизму прямого присоединения на свободной от адсорбированных молекул части поверхности затравочного кристалла алмаза. Второе слагаемое отвечает росту алмаза через хемосорбированный водород.

Отметим, что согласно предложенной физико-химической теории роста графита [18], скорость роста описывается уравнением

$$v_B = k_{B1}\theta_1^2 + k_{B2}\theta_1 j_1 \quad (3)$$

где k_{B1} и k_{B2} — константы скоростей; j_1 — поток молекул метана в единицу времени на единицу поверхности. Уравнение (3) удовлетворительно описывает скорость роста графита в интервале температур 800—1800° С и давлений метана от 10^{-5} до 30 атм. Первое слагаемое в (3) описывает рост графита из адсорбированного двумерного газа, второе — рост за счет прямого удара. При низких температурах графит растет по механизму Лэнгмюра, при высоких — по механизму Ридила. Уравнение (3) выведено в предположении, что лимитирующей стадией процесса роста графита является стадия образования критических зародышей (стадия нуклеации).

3. Рост алмаза из различных углеводородов и их смесей

Исследование роста алмаза из различных углеводородов [19] представляло интерес по ряду причин. Во-первых, имело место предположение [20], что алмаз из газовой фазы может расти только из соединений, образующих при разложении метильные радикалы. Во-вторых, скорость роста алмаза из многих углеводородов значительно выше, чем из метана. Наконец, эта задача интересна также в связи с вопросом о немантийном происхождении природных алмазов.

В работе [19] давление углеводородов изменялось от 10^{-2} до 1 мм рт. ст. В качестве газа-носителя использовался гелий. Для уменьшения электризации кварцевую спираль, подвеску и кварцевую чашечку в весах Мак-Бэна покрывали тонким слоем пиролитического углерода. Для доказательства роста алмаза затравочные порошки после наращивания очищались в воздушной плазме; после удаления неалмазного углерода с образцов снимались дебаграммы, на которых обнаруживались только отражения от решетки алмаза. Наращивание проводилось в интервале температур 1000—1300 К. Скорость роста алмаза для всех использованных углеводородов оказалась прямо пропорциональной парциальному давлению углеводорода. Поэтому результаты экспериментов можно характеризовать константой скорости реакции первого порядка ($\text{г/см}^2 \cdot \text{мм рт. ст.}$).

По температурным зависимостям константы скорости реакции роста алмаза авторы работы [19] вычислили энергии активации этого процесса. Наименьшая константа скорости и наибольшая энергия активации (80 ккал/моль) получена в случае роста алмаза из метана, наибольшей константой скорости и наименьшей энергией активации характеризуется процесс роста из ацетилена. Кинетические прямые для других углеводородов заключены в области между ними.

Если экстраполировать эти кинетические прямые в область высоких температур, то все они пересекутся при ~ 1400 К. Это та температура, выше которой алмаз не удастся наращивать в условиях, когда температуры подложки и газа одинаковы [1, 2, 7, 20] без дополнительного возбуждения газовой среды (например, электрическим разрядом). При 1400 К и выше на затравочных алмазных порошках растет графит, ко-

торый подавляет рост алмаза, поскольку при этих температурах константа скорости роста графита из индивидуальных углеводородов становится больше константы скорости роста алмаза. Можно предположить, что при высокой температуре ориентирующее (автоэпитаксиальное) действие подложки на образование новой фазы ослабевает, что способствует кристаллизации углерода в стабильной форме.

В то же время, по-видимому, имеется возможность получения алмаза вплоть до температуры его спонтанной графитизации (~ 2000 К). При повышении температуры и постоянном общем давлении в системе равновесное парциальное давление метана над графитом и алмазом уменьшается, т. е. пересыщение увеличивается. Это приводит к тому, что при повышении температуры относительная разность работ образования критических зародышей алмаза и графита уменьшается, т. е. возрастает относительная вероятность зарождения алмаза.

Рост алмаза из метана при высоких температурах исследовался в работе [21] при использовании лазерного нагрева. Монокристалл алмаза, помещенный в метан, нагревался сфокусированным лазерным излучением. Температура кристалла измерялась с помощью оптического пирометра. После наращивания кристаллы отмывались в кипящей хлорной кислоте для удаления графита, а оставшаяся пленка исследовалась электронографически на отражение. Диапазон температур составлял 1300–2000 К, давлений углеродсодержащих газов 1–50 мм рт. ст. В эксперименте с ацетиленом и этиленом были получены лишь графитовые пленки. При росте из метана получены поликристаллические алмазные пленки, толщиной до 3 мкм. Структурные исследования показали, что в них содержится также высокодисперсный графит. Алмазные и алмазно-графитовые пленки были получены из метана при температуре выше 1600 К.

Если рассматривать кристаллизацию из смеси углеводородов по механизму прямого удара, то всегда можно ожидать аддитивности скоростей реакций. Действительно, в этом случае скорость реакции прямо пропорциональна величине потока молекул на поверхность затравочного кристалла, который в свою очередь линейно зависит от парциальных давлений углеводородов (изменением коэффициента диффузии можно пренебречь, если процесс проводится заведомо в кинетической области).

Аддитивность скоростей реакций при росте графита наблюдалась для смесей метан — ацетилен и этан — этилен [22, 23]. Однако в работах [24, 25] показано, что при росте как алмаза, так и графита возможно отклонение от аддитивности скоростей реакций, т. е. скорость роста алмаза и графита из смеси углеводородов не равна сумме скоростей роста из индивидуальных углеводородов при тех же парциальных давлениях. Это связано с тем, что при росте новой фазы из адсорбированных молекул скорость роста пропорциональна степени заполнения поверхности, которая в случае смеси углеводородов в общем случае не равна сумме степеней заполнения поверхности индивидуальными углеводородами. Этот вывод подтверждается в экспериментах по синтезу алмаза из смесей метан — ацетилен и этан — ацетилен [25]. В этих экспериментах измеренная скорость роста алмаза из смесей меньше суммы скоростей роста алмаза из отдельных газов; кажущаяся энергия активации зависит от состава смеси.

4. Влияние добавок водорода на рост алмаза

Влияние добавок водорода на рост алмаза из углеводородов двоякое. Во-первых, добавление водорода к исходному углеводороду уменьшает скорость его разложения и, как следствие, скорость образования твердой фазы. Во-вторых, при диссоциации молекулярного водорода образуется атомарный водород, который может газифицировать графит. При условии создания сверхравновесной концентрации атомарного водорода возможно полное предотвращение образования гра-

фита. Согласно предложенному механизму роста алмаза, при разбавлении водородом углеводорода возможно увеличение скорости роста алмаза [26]. При температуре выше 1050° С скорость роста алмаза из смеси метана с водородом превышает скорость роста алмаза из чистого метана. Аналогичные зависимости наблюдаются для этана и пропана. Можно предположить, что уменьшение скорости роста алмаза из чистых углеводородов при повышении температуры связано с преимущественным осаждением углерода в форме графита. Разбавление водородом предотвращает образование графита вследствие уменьшения степени заполнения поверхности метаном или метильными радикалами. В этих условиях скорость роста графита (на поверхности графита) уменьшается весьма значительно.

В работе [26] были проведены эксперименты по наращиванию алмазного порошка АСМ-10/7 из смесей метана с водородом и из чистого метана при 1000° С. Наращивание проводилось до одного и того же значения электрической проводимости порошка, что соответствовало одинаковому количеству образовавшегося графита. Навеска порошка в экспериментах была одной и той же (400 мг). Результаты экспериментов приведены в таблице. Из табл. 1 следует, что при одном и том

ТАБЛИЦА 1

Прирост массы (Δm) новой фазы при наращивании алмазного порошка из метана и его смеси с водородом [26] (τ — время опыта, κ — проводимость)

C_2H_4 мм рт. ст.	H_2 мм рт. ст.	Δm , мг	τ , мин	$10^{-8} \kappa$, отн. ед.
0,03	0	0,12	45	
0,03	0,27	0,72	153	
0,30	0	0,80	60	170
0,30	0,30	1,15	120	170

же количестве выделившегося графита прирост массы алмаза при разбавлении метана водородом больше, чем в случае чистого метана. Отметим, что при повышении давления влияние добавок водорода на увеличение скорости роста алмаза уменьшается.

В работе [19] приводятся экспериментальные данные, согласно которым константы скорости роста алмаза из гексана и циклогексана и их смесей с водородом не зависят от степени разбавления водородом (до соотношения 1:19) при парциальном давлении углеводорода 0,03 мм рт. ст. В общем случае влияние разбавления водородом на рост алмаза и графита зависит от общего и парциальных давлений, температуры синтеза. Но разбавление водородом всегда значительно сильнее уменьшает скорость роста графита, чем алмаза, что связано с различными механизмами роста стабильной и метастабильной фаз углерода.

5. Фракционирование стабильных изотопов углерода

Формы углерода, встречающиеся в природе в виде минералов, характеризуются определенным соотношением стабильных изотопов ^{12}C и ^{13}C . Не затрагивая геохимической стороны вопроса, укажем только, что, во-первых, алмазы обычно по изотопному составу «тяжелее» природных графитов, т. е. в них относительно больше тяжелого изотопа ^{13}C . Во-вторых, в кимберлитовых трубках алмазы также изотопно «тяжелее» карбонатов окружающих пород. В работе [27] проведено исследование фракционирования изотопов углерода при росте алмаза и графита из метана. Было установлено, что наращенный алмаз обогащается тяжелым изотопом ^{13}C , тогда как графит — легким изотопом ^{12}C .

Предположение о термодинамическом изотопном эффекте следует исключить, поскольку при 1000° С (температура синтеза) его коэффи-

коэффициент разделения [28] равен 1,002, тогда как в эксперименте [27] получено значение 1,025. Эффект разделения стабильных изотопов углерода существенно зависит от скорости кристаллизации. При очень малых и очень больших скоростях кристаллизации эффекта фракционирования не наблюдается. Возможная трактовка эффектов фракционирования связана с механизмами роста алмаза и графита. Поверхность алмаза покрыта слоем хемосорбированного водорода. Поэтому одной из стадий присоединения атома углерода к решетке алмаза является образование комплекса $\text{CH}_4 \cdot \text{H}$, в то время как в наращивании графита преимущественно участвуют метильные радикалы, на что указывают многочисленные исследования [73].

Величина коэффициента разделения может быть приближенно приравнена отношению скоростей реакций двух изотопных форм [28]

$$\alpha = \frac{k_1}{k_2} = \frac{s_1 s_2^{\neq}}{s_1^{\neq} s_2} \left(\frac{\mu_2}{\mu_1} \right)^{1/2}$$

где k_1 и k_2 — константы скоростей реакций изотопных форм, s_1 и s_2 , s_1^{\neq} и s_2^{\neq} — числа симметрии для изотопных форм соединений и переходных комплексов, μ_1 и μ_2 — приведенные массы изотопных форм. Расчет по приведенной формуле дает значения α ($\text{CH}_4 \cdot \text{H}$) $\approx 1,025$ и α (CH_3) $\approx 0,975$, что находится в хорошем согласии с наблюдаемыми в эксперименте [27] максимальными значениями коэффициентов разделения стабильных изотопов углерода.

Везде выше рассматривался рост алмаза и графита. Но в системе углерода имеется много других фаз [29] и при пиролизе углеводородов они могут образовываться. В работе [30] при наращивании алмазных порошков из метана обнаружены также кубический углерод и альфа-карбин.

III. ПОЛУЧЕНИЕ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК И КРИСТАЛЛОВ

1. Химические и плазмохимические методы получения алмазных пленок и кристаллов

Как было показано выше, основная трудность синтеза алмаза — не организация самого процесса образования алмазной, твердой фазы, а предотвращение осаждения углерода в его стабильной форме — в виде графита. Поэтому все исследования по росту достаточно протяженных и толстых алмазных пленок связаны с разработкой методов удаления графита и предотвращения его образования.

В химических методах это достигается газификацией графита атомарным водородом и радикалами, образующимися при активации газовой среды. Но в самом первом из описанных методов наращивания алмазных монокристаллов — импульсном методе [1] — графитовые зародыши, образующиеся на поверхности затравочных кристаллов, рассасывались (газифицировались) во время пауз между импульсами, когда их размеры становились докритическими. Этим методом были получены не только монокристаллические алмазные пленки толщиной до 10 мкм, но и нитевидные и изометричные кристаллы алмаза.

В работах [31, 32] для роста алмаза применялась активация метано-водородной смеси тлеющим электрическим разрядом. После возбуждения электрического разряда газовая среда приобретает высокую степень неравновесности, но что важнее всего, в такой среде имеется сверхравновесная (при данной температуре) концентрация атомарного водорода, активно взаимодействующего с графитом. Если на поверхность затравочного кристалла алмаза нанести заранее слой графита, то возможен такой процесс, когда сначала удаляется графитовая пленка, а затем на очищенной поверхности алмазного кристалла начинают расти слои алмаза. Первоначально в экспериментах использовались лишь алмазные подложки в виде природных октаэдров. Было установлено, что сначала растет тонкая пленка алмаза с той же ори-

ентацией, что и подложка. В дальнейшем растет полностью разориентированный алмазный слой, а затем образуются алмазные слои с осью текстуры, соответствующей ромбододекаэдру. Эта смена ориентаций указывает на то, что при больших пересыщениях влияние подложки не является определяющим. Таким же методом были получены поликристаллические алмазные пленки на кремнии, молибдене, рении.

Алмазные пленки на алмазной подложке, а также на поверхности вольфрама и золота были получены с помощью метода химических транспортных реакций [33, 34]. Этим же методом на металлической подложке получены отдельные монокристаллы алмаза размером до 50 мкм [35].

Полученные путем химических реакций алмазные пленки по своим свойствам не отличаются от природных монокристаллов алмаза. Необходимо отметить, что эти пленки обладают высокой температурой графитизации в отличие от алмазных пленок, синтезированных методами осаждения из ионных и атомных пучков. Очевидно, это связано с большей степенью кристалличности и высокими температурами синтеза при химических методах.

В плазмохимических методах плазма служит источником как углерода, так и ионов, бомбардирующих поверхность растущего кристалла. Ионы, например, водорода, а также образующиеся в плазме радикалы могут удалять неалмазные формы углерода при химическом взаимодействии и путем распыления. Впервые плазмохимический синтез алмаза был, по-видимому, осуществлен автором работы [36]. Он сообщил, что в определенных условиях в тлеющем разряде в среде газообразных углеводородов на катоде осаждается слой черного углерода, который обнаруживает поразительную твердость. Из тлеющего разряда в ацетилене были получены слои толщиной в несколько мкм. Лауэграммы от отдельных частиц слоя, которые легко отделялись, указывали на их кубическую структуру. На дебаеграммах были четко видны две сильные алмазные линии, а сильные линии графита отсутствовали.

В работе [37] исследовалась электропроводность и оптическое поглощение пленок, полученных при разложении ацетилена в тлеющем разряде постоянного тока в интервале 25—375° С. Электропроводность пленок в зависимости от температуры их наращивания возрастает на 11 порядков величины. Ширина запрещенной зоны, оцениваемая на основе данных об оптическом поглощении, лежит в пределах 0,9—2,1 эВ и уменьшается при повышении температуры осаждения. Из данных работы [37] следует, что при температурах, превосходящих ~425° С, пленки становятся графитовыми.

Полупроводниковые пленки гидрогенизированного аморфного углерода, полученные таким образом, были легированы бором и фосфором во время наращивания [38]. В работе [39] из плазмы, возбуждаемой в разреженной среде алифатических углеводородов высоковольтным источником постоянного или переменного тока с частотой до 10⁷ Гц, были получены кристаллы алмаза различной формы — многогранные, пластинчатые, игольчатые.

В работе [40] описывается импульсная кристаллизация алмаза и алмазоподобного углерода, когда источником материала для кристаллизации служат либо газ и материал катода, либо только материал катода. Независимо от этого, углерод находится в виде возбужденных атомов или ионов. Химическая реакция протекает при расширении плазмы, когда высокотемпературные компоненты должны конденсироваться. Продукты кристаллизации осаждаются затем на подложку (монокристалльный кремний, стекло, поликристаллический алюминий), находящуюся при 300 К. Пленки толщиной до 1 мкм имели хорошую адгезию и электрическое сопротивление в поперечном направлении ~10⁸ Ом. В осажденном слое регистрировалось присутствие алмаза, лонсдейлита и других фаз. Когда температура подложки составляла 723 К, формировался аморфный слой, дающий диффузную дифракци-

онную картину. Приложение к образцу потенциала ± 800 В не влияло ни на структуру, ни на свойства осаждаемых слоев.

В [41] с помощью рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии были исследованы пленки, полученные из высокочастотной плазмы в бутане, и было показано, что пленки, выращенные при не слишком высокой мощности и при малых скоростях осаждения, подобны алмазу; однако, по мнению авторов [41], эти пленки ни в коем случае нельзя называть алмазными, а скорее, алмазоподобными.

2. Осаждение алмазных пленок из атомных и ионных пучков. Физические методы

Физические методы в настоящее время получили наибольшее распространение и уже находят практическое применение. Их сущность заключается в осаждении углерода, как правило, на охлаждаемые подложки самой разнообразной природы и строения, из потоков ускоренных атомов или ионов углерода. В зависимости от условий осаждения можно выделить конденсацию из атомных и ионных пучков и из потоков углеродной плазмы. При конденсации из атомных пучков используется поток атомов, образующихся при катодном распылении графитовых электродов. В отличие от потока углеродного пара, получающегося при термическом испарении или в дуге, в этом случае практически не образуется многоатомных группировок, которые при конденсации могли бы служить готовыми ядрами для роста графита. По оценкам авторов работы [42], средняя энергия атомов превышает 100 эВ. Характерная особенность осаждения с помощью атомного пучка — низкая температура подложки, равная температуре жидкого азота. Данное обстоятельство, а также низкие скорости роста (до 10 Å/мин) и связанная с этим незначительная плотность потока энергии ($\sim 3 \cdot 10^{-3}$ Вт·см²) обуславливают аморфный характер осажденного слоя и его однородность. Этим же объясняются высокие требования, предъявляемые как к чистоте исходных материалов, так и к эффективности работы вакуумной системы (вакуум не хуже 10^{-9} мм рт. ст.).

При осаждении из атомных пучков сложно управлять энергией конденсирующихся атомов. От указанного недостатка свободны методы осаждения из ионных пучков и потоков углеродной плазмы. Авторы работы [43] предложили использовать для получения конденсатов углерода с алмазной структурой технику и методы, которые ранее были с успехом применены для получения кристаллов стабильных модификаций. В основе этих методов лежало соображение о том, что энергия, необходимая для осуществления процессов зарождения и роста тонкой пленки, может быть получена из кинетической энергии осаждаемого материала, а не за счет нагрева подложки. Авторы [43] считали, что с помощью техники ионного пучка могут быть получены как аморфные, так и кристаллические углеродные пленки. По их мнению, из сущности самой методики получения вытекало, что осажденная пленка должна быть кристаллической, но в то же время ее поверхностные слои будут аморфными, поскольку не все поверхностные атомы будут иметь достаточную энергию, чтобы сразу переместиться к кристаллизующимся участкам. Для увеличения подвижности поверхностных атомов можно было бы добавлять к потоку атомов углерода поток атомов инертного газа, например, аргона. Такая схема в последующем была успешно реализована и получила название метода двойного пучка [44].

Как мы уже отмечали, в том, что касается организации кристаллической структуры, общие соображения, безусловно, применимы и к алмазу, но только в рамках выполнения условий, обеспечивающих подавление образования стабильной модификации углерода — графита. Поэтому условия облучения растущей поверхности пленки потоком ускоренных атомов углерода или инертного газа, на наш взгляд, в пер-

вую очередь должны обеспечивать предотвращение образования неалмазных форм углерода.

На важное значение подавления образования неалмазных форм в процессах кристаллизации алмаза из ионного пучка указывается в работе [45], в которой основное внимание уделено исследованию структуры и других свойств конденсатов, полученных таким способом. Энергия ионов углерода и аргона, использовавшегося в качестве газа-носителя, составляла ~ 50 эВ. Для определения структуры полученных пленок были предприняты исследования методами рентгеновской дифракции. Для получения дифракционных картин требовались продолжительные времена экспозиции и пленки толщиной не меньше 2 мкм. Во многих случаях наблюдались определенные, но очень слабые рефлексы алмаза. Были проведены также исследования пленок толщиной меньше 100 Å методом дифракции быстрых электронов на прохождение. Дифракция изучалась на отдельных участках, содержавших кристаллы наиболее крупного размера. Это позволяло получать дифракционные картины, характерные как для монокристаллов, так и для поликристаллов. Фотографии в светлом поле указывают на присутствие многих монокристаллов с осью симметрии четвертого порядка, достигающих в поперечнике 1–5 мкм. Следует отметить, что на дифракционных картинах регистрируются запрещенные для алмаза рефлексы, отвечающие межплоскостным расстояниям $d_{100}=3,57$ Å и $d_{110}=2,52$ Å. На отдельных дифрактограммах имеются четкие отражения от плоскостей (211) ($d_{211}=1,44$ Å). Наличие запрещенных рефлексов авторы [45] объясняют (по аналогии с дифракционными картинками от природных алмазов) регулярным вхождением в решетку атомов инертного газа, используемого в качестве газа-носителя, и образованием сверхрешеток. Преимущественная ориентация пленок в направлении (111) свидетельствует о том, что максимальная скорость роста кристаллитов достигается в данном направлении. Авторы объяснили это наибольшей устойчивостью к графитизации грани (111) кристалла алмаза.

Приведенные результаты нашли подтверждение в работе [46], в которой исследована зависимость фазового состава и структуры осаждаемых слоев от состава пучка, энергии ионов и плотности их потока. Использование сильноточного масс-спектрометра с магнитным разделением ионов по массам позволило осаждать слои из спектрально-чистых потоков ионов требуемой массы с энергией 30–100 эВ в условиях сверхвысокого вакуума ($5 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст.). При осаждении на монокристаллы KCl наблюдалась преимущественная ориентация кристаллитов ($\geq 80\%$ кристаллитов) по (100), соответствующая ориентации подложки и очень редко — ориентация по направлению (110). Во всем диапазоне энергий (30–100 эВ) алмазная фаза образовывалась при плотности тока от нескольких сотых до нескольких единиц мА/см².

В работе [47] отмечается, что в случае кристаллизации алмаза ситуация совершенно иная, чем в случае образования стабильных кристаллов, например, кремния, не только потому, что алмаз — метастабильная в условиях осаждения фаза, но также в связи с тем, что радиационные повреждения могут приводить к необратимой графитизации алмаза. Была предпринята попытка [47] получить эпитаксиальные слои на алмазе. Было установлено, что при росте из пучков ионов низких энергий даже слабые поверхностные загрязнения могут существенно влиять на воспроизводимость результатов. Наилучшие результаты были получены при осаждении ионов с энергией ~ 900 эВ на тщательно очищенные алмазные пластинки, нагретые до 700° С. Слои толщиной в несколько микрон, полученные при скоростях осаждения в несколько десятых долей микрона в час, регулярно содержали включения углерода с низкой плотностью. Образование в процессе эпитаксиального роста алмаза включений углерода с низкой плотностью определяет верхний предел толщин получаемой монокристаллической пленки.

В работах [44, 48] описан метод получения алмазоподобных пленок с использованием двух ионных источников. В этом случае один ионный источник дает ионы аргона с энергией до 10 кэВ при плотностях тока 0,5–1 мА/см², которые распыляют углеродную мишень; при этом обеспечивается скорость роста углеродной пленки на подложке 5–10 Å/мин. Пленки по своим свойствам не отличаются от обычных термически напыленных, если одновременно не облучать их ионами аргона от другого источника с энергией от 0 до 2 кэВ и плотностью тока — от 0,2 до 5 мА/см². Подбором плотности тока и энергии ионов можно регулировать скорость роста пленки в пределах от 5 до 10 Å/мин (с учетом распыления пленки). Полученные таким способом пленки по своим свойствам существенно отличаются от термически напыленных. В работе [49] использовалась аналогичная схема с тем лишь различием, что источником углерода для осаждающейся пленки служил алмазный порошок, испаряемый с помощью лазера.

В работах [50–55] описан метод получения углеродных покрытий из углеродной плазмы. В плазменный поток, генерируемый дугой, вводится охлаждаемая металлическая подложка, на которую может подаваться постоянный отрицательный относительно плазмы или высокочастотный потенциал. С помощью различных методов были исследованы механические, электрофизические и структурные свойства образующихся конденсатов.

Объясняя причины формирования алмазной структуры, авторы работы [53] утверждают, что ионы или атомы высокой энергии при бомбардировке подложки могут локально создавать температуры и давления, отвечающие на диаграмме состояния углерода области устойчивости алмазной модификации. Метастабильные кристаллические формы, в том числе и алмазная, образуются при отводе энергии от «горячих» точек за счет охлаждения подложки. В работе [48] дано аналогичное объяснение механизма с привлечением представлений о динамическом синтезе алмаза и приведена грубая оценка температур и давлений, возникающих при ударе ускоренной частицы о растущую поверхность.

В работе [54] приведены данные о зависимости плотности углеродного конденсата от начальной энергии ионов углерода. При энергии ионов ~50 эВ плотность конденсата превышает плотность алмаза и составляет 4,1 г/см³. Такое значительное увеличение плотности авторы [55] объясняют тем, что при энергии ионов $40 \text{ эВ} \leq \epsilon \leq 70 \text{ эВ}$ конденсат состоит из алмаза и новой углеродной фазы C_s [55]. О характере процессов структурообразования при ионной бомбардировке приводятся следующие соображения, которые качественно объясняют, по мнению авторов [54], причину изменения плотности конденсата с изменением энергии ионов: при энергии больше 10 эВ ион может проникать в конденсат на глубину нескольких межатомных расстояний, вызывать локальную перестройку структуры и образование точечных дефектов — в первую очередь междоузлий и вакансий. Накопление вакансий в плотных фазах при $\epsilon > 70 \text{ эВ}$ и связанное с этим превращение в менее плотные объясняет уменьшение плотности пленок.

IV. ГОМОГЕННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ АЛМАЗА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

1. Теоретическое рассмотрение гомогенной нуклеации метастабильных фаз углерода

При гомогенном зарождении алмаза в газовой фазе и последующем росте образующихся зародышей образуются не только алмаз, но и другие формы углерода. При больших пересыщениях работа образования критического зародыша новой фазы становится соизмеримой с величиной $kT = \Theta$ — мерой энергии теплового движения атома и молекул. Однако строгая теория нуклеации ограничена областями малых [56–58] или умеренных [59] пересыщений. При больших пересыще-

ниях в теории возникают трудности, связанные с трактовкой объектов, содержащих малое число атомов или молекул. Поэтому анализ скоростей нуклеации при больших пересыщениях носит качественный характер. В работах [60–62] было показано, что повышение пересыщения увеличивает вероятность нуклеации алмаза по отношению к графиту. Более подробный анализ приведен в работе [63].

Скорость гомогенной нуклеации из пара, согласно работам [56–58] определяется как число критических зародышей, образующихся в единице объема в единицу времени

$$I = \frac{\alpha p^2}{\rho} \cdot \frac{(\sigma m)^{1/2}}{\Theta^2} \exp\left(-\frac{U}{\Theta}\right) \quad (4)$$

где p — давление пара, σ — поверхностное натяжение, ρ — плотность конденсированной фазы, m — масса атома (или молекулы), U — работа образования критического зародыша, α — коэффициент конденсации. Скорость нуклеации при постоянном давлении имеет максимум при некотором значении Θ , которое может быть найдено из условия $(\partial I / \partial \Theta)_p = 0$. Пренебрегая зависимостью поверхностной энергии от кривизны поверхности и в условиях постоянства коэффициента конденсации получаем следующее уравнение:

$$(\partial U / \partial \Theta)_p - U / \Theta + 2 = 0 \quad (5)$$

Работа образования критического зародыша в классической теории нуклеации составляет

$$U = \frac{16}{3} \frac{\pi \sigma^3 v^2}{\Theta^2 \ln^2(p/p_e)} \quad (6)$$

где p_e — давление пара в равновесии с данной конденсированной фазой; v — объем, приходящийся на одну частицу в конденсированном состоянии. В первом приближении можно воспользоваться зависимостью вида

$$p_e = A \exp(-H/\Theta) \quad (7)$$

где H и A — теплота испарения и постоянный множитель соответственно — разные для различных аллотропных форм. Теперь из (6) можно получить следующее выражение:

$$\frac{U}{\Theta} \left[1 - \frac{2/3 H}{\Theta \ln p/A + H} \right] = \frac{2}{3} \quad (8)$$

В общем случае уравнение (8) приводится к уравнению четвертой степени относительно Θ . Поскольку теоретический анализ носит качественный характер, авторы работы [63] для простоты рассматривают только частный случай $p=A$, когда пересыщение $\Theta=\infty$. Тогда получаем:

$$\Theta_m = U/2$$

Таким образом, различные фазы будут иметь максимум скорости нуклеации при различных температурах (при неизменном давлении). Каждой из фаз соответствует некоторое пересыщение, когда скорость ее нуклеации максимальна. Максимумы скоростей нуклеаций различных фаз смещены относительно друг друга (по Θ) и имеют различные величины. При повышении поверхностной энергии величина максимума уменьшается. Приведенный в работе [63] анализ применим ко многим системам, а не только к системе углерода. Анализ уравнения (8) показывает, что вероятность образования метастабильных фаз увеличивается при повышении давления.

2. Экспериментальные исследования процесса гомогенной нуклеации алмаза

К настоящему времени гомогенное зарождение и рост алмаза в газовой фазе исследовались при использовании электрического разряда в парах углеводородов [64], при взрыве углеродсодержащих веществ [65, 66] при лазерном нагреве [62, 67].

При использовании энергии взрыва синтез алмаза осуществлялся таким образом, чтобы, несмотря на высокие динамические давления, температура превышала равновесную для фазового перехода графит — алмаз, т. е. чтобы процесс осуществлялся в области термодинамической стабильности графита. При использовании этого метода образуются очень мелкие (до 1000 Å) частицы алмаза, иногда с огранкой. Полученные монокристаллы алмаза являются весьма дефектными и напряженными.

В наиболее чистых условиях гомогенный синтез алмаза был осуществлен при использовании лазерного нагрева [63]. Жидкие углеводороды находились в бюретке с капилляром на конце. Излучение инфракрасного лазера ЛГ-25 фокусировалось на падающей капле углеводорода (октана, нонана, гексана и других). Изменяя высоту падения капли от отверстия капилляра до фокуса линзы, можно было менять время воздействия лазерного пучка на каплю. Диаметр капли определялся внутренним диаметром капилляра. Частота следования капель задавалась давлением воздуха в бюретке. При встрече с лазерным пучком капля интенсивно испарялась, и поглощение излучения происходило в парах углеводородов. Пары нагревались, и вокруг капли образовывался аэрозоль, содержащий как жидкие, так и твердые частицы. Часть частиц увлекалась падающей каплей и собиралась в кювете. Для структурных исследований образцы отбирались либо непосредственно из аэрозоля на предварительно подготовленные подложки, либо из жидкого остатка.

Электронно-микроскопические исследования показали [63], что образуются частицы размером до 20 мкм, скорее всего, состоящие из частиц значительно меньшего размера. Средний размер частиц составлял ~0,1 мкм. Форма частиц была разнообразная, от неправильной до строго сферической. По результатам структурных исследований (методами рентгеновской и электронной дифракции) выяснено, что твердые частицы — это графит, алмаз, карбин. После очистки от графита методом газового травления в твердой фазе регистрируются алмаз и карбины.

Анализ картины дифракции электронов от частиц алмаза показывает, что последние сильно напряжены и имеют блочное строение, о чем свидетельствует уширение рефлексов. Большинство частиц сферической формы были «электронно-графически» аморфными, однако, от некоторых из них были получены дифракционные картины, которые показали, что они представляют собой алмаз с сильно нарушенной структурой, близкой к аморфной. Следует отметить, что в [63] были зафиксированы частицы, принадлежащие к гипотетическим фазам углерода, например, к C_8 , описанной в работе [55]. Вопрос о точной идентификации гипотетических фаз углерода и об их месте на фазовой диаграмме углерода пока остается открытым. То обстоятельство, что частицы алмаза, гомогенно синтезированные в газовой фазе, сильно напряжены и дефектны, связано, скорее всего, с большими скоростями их образования. Так, при лазерном методе время роста частиц алмаза составляет 10^{-3} с, а при взрывном — 10^{-6} с.

Важным условием обнаружения алмаза в продуктах гомогенного синтеза является быстрая закалка образующихся частиц. На это указывается в работах [63, 65]. В работе [68] показано, что при быстром охлаждении нагретого поликристаллического графита возможен переход графитовых кристаллов в карбин и алмаз. В экспериментах авторов работы [68] температура нагрева графита не превышала 3000 К. Механизм твердофазного превращения графит — алмаз при атмосферном давлении неясен. Возможно, происходит сжатие кристаллитов графита при быстром охлаждении. В монографии [69] показано, что в расплавленном углероде происходит разрыв связей в решетке графита. Возможно, что быстрое охлаждение способствует «замораживанию» состояний, характерных для высоких температур.

3. Некоторые следствия из гомогенной нуклеации алмаза

Полученные результаты могут иметь значение для объяснения генезиса природных алмазов, которые находят в кимберлитовых трубках. Зарождение алмазов могло происходить при локальных взрывах, причем источником углерода могли быть газообразные углеводороды. Выделение углеводородов сопутствует (и сопутствовало в свое время) практически всем трубкам, содержащим алмазы. В то же время расчеты [70] показывают, что прочность пород не позволяла развиваться давлениям, соответствующим области термодинамической стабильности алмаза.

Очень интересны данные [71] о существовании алмазов в виде мельчайших частиц в межзвездном пространстве. Углерод считается наиболее вероятным материалом космической пыли, и частицы углерода могли образовываться при выбросах вещества из звезд. Углеродно-азотный цикл, указанный Бете в 1939 г., служит источником выделения термоядерной энергии горячих звезд. При выбросах вещества из звезд и его быстром охлаждении возможна конденсация паров углерода в мельчайшие частицы. Тогда возможно и образование различных форм твердого углерода: графита, карбина, алмаза и других. Процесс нуклеации твердого углерода происходит в присутствии водорода. В работе [1] показано, что водород существенно уменьшает скорость роста графита, но слабее влияет на скорость роста алмаза из углеводородов. Еще более существенно различие в скоростях взаимодействия атомарного водорода с различными фазами углерода. В работе [14] исследовалось взаимодействие атомарного водорода, генерируемого в тлеющем разряде, с графитом и алмазом. Было показано, что до 500°С алмаз практически не газифицируется атомарным водородом, тогда как скорость газификации графита весьма значительна. Таким образом, возможна полная газификация атомарным водородом графитовых частиц, образовавшихся при конденсации атомов углерода из плазмы звездного вещества.

В работе [71] рассматривается диффузное излучение Галактики и делается вывод, что предположение о межзвездной пыли, состоящей из частиц графита или графита, покрытого льдом, не может удовлетворительно объяснить наблюдающиеся результаты. Авторы работы [71] предположили, что межзвездная пыль преимущественно состоит из частиц алмаза, размером до 0,1 мкм. Они выразили сожаление, что нет непосредственных экспериментальных данных по гомогенной нуклеации алмаза. Более того, они сочли, что алмазы в Галактике должны иметь дефекты, что подтверждается в описанных выше экспериментах. Фазовый состав углерода межзвездной пыли может иметь прямое отношение к проблеме эволюции первоначально атомарного водорода межзвездных облаков в практически полностью молекулярный [72].

Для рекомбинации двух атомов водорода в молекулу необходимо присутствие третьей частицы, роль которой могут выполнять частицы межзвездной пыли. В плотные межзвездные облака входит большое число разнообразных органических соединений, содержащих водород, азот, кислород и другие атомы. При рассмотрении эволюции такого облака необходимо учесть, что реакционная способность графита по отношению к атомарным водороду и кислороду очень высока, тогда как алмаз практически не газифицируется. При реакции атомов водорода с графитом при низких давлениях могут образовываться разнообразные радикалы и соединения, часть которых наблюдается радиоастрономическими методами в межзвездной среде (см. табл. 1 в работе [72]). Поэтому образование органических соединений в межзвездных облаках, возможно, по крайней мере частично, связано с процессами газификации графитовых частиц межзвездной пыли. Процесс же рекомбинации атомов водорода может идти на частицах алмаза, присутствие которых в межзвездной среде весьма вероятно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дерягин Б. В., Федосеев Д. В. Успехи химии, 1970, т. 39, с. 1661.

2. Дерягин Б. В., Федосеев Д. В. Рост алмаза и графита из газовой фазы. М.: Наука, 1977, с. 115.

3. Безруков Г. Н., Бутузов В. П., Самойлович М. И. Синтетический алмаз. М.: Недра, 1976, с. 118.
4. Дерягин Б. В., Федосеев Д. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 1184.
5. Федосеев Д. В., Внуков С. П., Дерягин Б. В. В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках. М.: Наука, 1979, с. 206.
6. Дерягин Б. В., Федосеев Д. В., Успенская К. С. Ж. физ. химии, 1973, т. 47, с. 24.
7. Chaihan S. P., Angus J. C., Gardner N. C. J. Appl. Phys., 1976, 47, p. 4746.
8. Теснер П. А., Денисова Е. В., Полякова М. М., Текунова Т. В. Химия тв. топлива, 1976, № 4, с. 127.
9. Федосеев Д. В., Пирогова Г. Н., Варнин В. П. Докл. АН СССР, 1974, т. 214, с. 618.
10. Ангус Дж., Гарднер Н., Поферл Д., Давл Т., Пай Сунг. В кн.: Синтетические алмазы в промышленности. Киев: Наукова думка, 1974, с. 30.
11. Федосеев Д. В., Толмачев Ю. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 931.
12. Федосеев Д. В., Толмачев Ю. Н., Буховец В. Л. Докл. АН СССР, 1979, т. 247, № 6, с. 1427.
13. Федосеев Д. В., Толмачев Ю. Н., Буховец В. Л., Внуков С. П. Журн. физ. химии, 1979, т. 53, с. 2129.
14. Федосеев Д. В., Толмачев Ю. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 1180.
15. Внуков С. П., Аникин Б. А., Федосеев Д. В. Там же, 1980, с. 983.
16. Аникин Б. А., Внуков С. П., Воронкин М. А., Дерягин Б. В., Новиков Н. В., Федосеев Д. В. Докл. АН СССР, 1980, т. 255, с. 1362.
17. Федосеев Д. В., Внуков С. П., Дерягин Б. В. Ж. физ. химии, 1976, т. 50, с. 2751.
18. Федосеев Д. В., Внуков С. П., Варнин В. П. Докл. АН СССР, 1974, т. 218, с. 399.
19. Успенская К. С., Федосеев Д. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2805.
20. Пат. США 3030187, 3030188 (1962).
21. Федосеев Д. В., Варшавская И. Г., Лаврентьев А. В., Дерягин Б. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 928.
22. Теснер П. А. Образование углерода из газовой фазы. М.: Химия, 1972, с. 68.
23. Денисевич Е. В., Теснер П. А. Докл. АН СССР, 1973, т. 212, с. 660.
24. Федосеев Д. В., Чужко Р. К., Гривцов А. Г. Гетерогенная кристаллизация из газовой фазы. М.: Наука, 1978, с. 15.
25. Федосеев Д. В., Успенская К. С. Ж. физ. химии, 1977, т. 51, с. 47.
26. Федосеев Д. В., Успенская К. С., Варнин В. П., Внуков С. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 1252.
27. Федосеев Д. В., Галимов Э. М., Варнин В. П., Прохоров В. С., Дерягин Б. В. Докл. АН СССР, 1971, т. 201, с. 1149.
28. Галимов Э. М. Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Недра, 1968, с. 35.
29. Федосеев Д. В., Новиков Н. В., Вишневский А. С., Теремецкая И. Г. Алмаз. Справочник. Киев: Наукова думка, 1981, с. 78.
30. Федосеев Д. В., Дерягин Б. В., Варнин В. П., Внуков С. П., Теремецкая И. Г., Полянская Н. Д. Докл. АН СССР, 1976, т. 228, с. 371.
31. Дерягин Б. В., Федосеев Д. В., Варнин В. П., Городецкий А. Е., Захаров А. П., Теремецкая И. Г. Ж. эксперим. теор. физики, 1975, т. 69, с. 1250.
32. Варнин В. П., Дерягин Б. В., Федосеев Д. В., Теремецкая И. Г., Ходан А. Н. Кристаллография, 1977, т. 22, с. 893.
33. Дерягин Б. В., Спицын Б. В., Буйлов Л. Л., Клочкив А. А., Городецкий А. Е., Смольянинов А. В. Докл. АН СССР, 1976, т. 231, с. 333.
34. Дерягин Б. В., Спицын Б. В., Буйлов Л. Л., Александров Г. В., Александров Г. Г., Репков В. П., Городецкий А. Е., Шешенина З. Е. Там же, 1979, т. 244, с. 388.
35. Дерягин Б. В., Спицын Б. В., Алексенко А. Е., Городецкий А. Е., Захаров А. П., Назарова Р. И. Там же, 1973, т. 213, с. 1059.
36. Schmeltenmeir H. Z. Phys. Chem., 1956, B. 205, S. 349.
37. Meyerson B., Smith W. J. Noncryst. Solids, 1980, № 35—36, p. 435.
38. Meyerson B., Smith F. W. Solid State Commun., 1980, 34, p. 531.
39. Маня Р., Пампюх Р., Стоберски Л. Сверхтвердые матер., 1981, № 3, с. 36.
40. Sokolowski M., Sokolowska A., Gokieli B., Michalski A., Rusek A., Romanowicz Z. J. Cryst. Growth, 1979, v. 47, p. 421.
41. Berg S., Anderson L. P. Thin Solid Films, 1979, v. 58, № 1, p. 117.
42. Голянов В. М., Григорьев В. Б. Докл. АН СССР, 1974, т. 215, с. 1985.
43. Aisenberg S., Chubot R. J. Appl. Phys., 1971, v. 42, p. 2953.
44. Бевилогуа К., Эрлер Х.-Ю., Ширер Х., Вайсмантель Х., Винде Б. Материалы V Всесоюз. конф. по взаимодействию атомных частиц с твердым телом. Минск, 1979, с. 157.
45. Spencer E. G., Schmidt P. H., Joy D. C., Sansalone F. J. Appl. Phys. Letters, 1976, v. 29, p. 118.
46. Чайковский Э. Ф., Пузиков В. М., Семенов А. В. Кристаллография, 1981, т. 26, с. 219.
47. Freeman I. H., Temple W., Gard G. A. Nature, 1978, v. 275, p. 634.
48. Weissmantel C., Bewilogua K., Dietrich D., Erler H.-J., Hinneberg H.-J., Klose, Nowick W., Reisse G. Thin Solid Films, 1980, v. 72, p. 19.
49. Fujimori S., Nagai K. Japan J. Appl. Phys., 1981, v. 20, № 3, p. 194.
50. Матюшенко Н. Н., Стрельницкий В. Е., Романов А. А., Толок В. П. Докл. АН УССР, с. А, 1976, с. 459.
51. Стрельницкий В. С., Вакула С. И., Матюшенко Н. Н., Тиман Б. Л., Пишсуха А. М., Николова Э. П. Синтетические алмазы. Киев: Наукова думка, 1977, вып. 4, с. 14.
52. Стрельницкий В. Е., Аксенов И. И., Вакула С. И., Падалка В. Г., Белоус В. А. Письма в Ж. техн. физики, 1978, т. 4, с. 1355.

53. Стрельницкий В. Е., Падалка В. Г., Вакула С. И. Ж. техн. физики, 1978, т. 48, с. 377.
54. Бакай А. С., Стрельницкий В. Е. Ж. техн. физики, 1981, т. 51, с. 2414.
55. Матюшенко Н. Н., Стрельницкий В. Е., Гусев В. А. Письма в Ж. эксперим. теор. физики, 1979, т. 30, с. 218.
56. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М.: Изд-во АН СССР, 1945.
57. Зельдович Я. Б. Ж. эксперим. теор. физики, 1942, т. 12, с. 525.
58. Дерягин Б. В. Там же, 1973, т. 9, с. 471.
59. Дерягин Б. В., Прохоров А. В. Докл. АН СССР, 1972, т. 207, с. 1311.
60. Федосеев Д. Б., Дерягин Б. В. Ж. физ. химии, 1979, т. 53, с. 752.
61. Федосеев Д. В., Дерягин Б. В., Варнин В. П., Соколова Г. А. Докл. АН СССР, 1979, т. 247, с. 1201.
62. Федосеев Д. В., Лаврентьев А. В., Дерягин Б. В. Коллоидн. ж., 1980, т. 42, с. 711.
63. Федосеев Д. В., Дерягин Б. В., Варшавская И. Г., Лаврентьев А. В., Матвеев В. В. Ж. эксперим. и теор. физики, 1981, т. 80, № 1, с. 413.
64. Федосеев Д. В., Дерягин Б. В., Лаврентьев А. В., Варшавская И. Г., Матвеев В. В., Ершов В. К. Сверхтвердые матер., 1981, № 1, с. 5.
65. Саввакин Г. И. Алмазы и сверхтвердые материалы. Научно-техн. реф. сб. М.: Изд-во НИИМАШ, 1981, вып. 4, с. 1.
66. Трефилов В. И., Саввакин Г. И. Докл. АН СССР, 1979, т. 246, с. 1115.
67. Федосеев Д. В., Дерягин Б. В., Варшавская И. Г., Лаврентьев А. В. Письма в Ж. эксперим. теор. физики, 1980, т. 32, с. 7.
68. Федосеев Д. В., Варшавская И. Г., Лаврентьев А. В., Дерягин Б. В. Там же, 1981, т. 33, № 8, с. 414.
69. Уббелюде А. Р., Льюис Ф. А. Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир, 1965.
70. Васильев В. Г., Ковальский В. В., Черский Н. В. Происхождение алмазов. М.: Недра, 1968, с. 258.
71. Saslav W. C., Gaustad G. F. Nature, 1969, v. 221, p. 160.
72. Леонас В. Б. Успехи физ. наук, 1981, т. 135, с. 708.
73. Теснер П. А., Головина Н. Б., Городецкий А. Е., Полякова М. М. Химия твердого топлива, 1976, № 1, с. 129.

Институт физической химии АН СССР, Москва