

548
А35

Б.Г. Азимов

**ОСНОВЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО
ПРОГНОЗА Р-Т-РЕЖИМОВ
ПЕРЕХОДА ГРАФИТА В
ПЛАЗМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ УГЛЕРОДА**



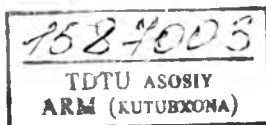
Ташкент 2014

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ АБУ РАЙХАНА БЕРУНИ**

Б.Г.Азимов

**ОСНОВЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО
ПРОГНОЗА Р-Т-РЕЖИМОВ ПЕРЕХОДА ГРАФИТА
В ПЛАЗМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ УГЛЕРОДА**



Ташкент 2014

Б.Г.Азимов. Основы теоретического прогноза Р–Т-режимов перехода графита в плазменное состояние углерода. Ташкент, ТашГТУ 2014. -135 с.

В монографии приведены анализ и систематизация данных о росте структур природных и синтетических алмазов, рассмотрены проблемы исследования физико-химических и технологических плазменных процессов кристаллообразования для разработки основ теоретического прогноза Р–Т -режимов перехода графита в плазменное состояние углерода. В результате исследований были совершенствованы теоретические основы синтеза алмазов, которые позволили создать новую конструкцию плазмохимической установки для выращивания кристаллов из зародышей природного алмаза.

Монография предназначена для научных работников и специалистов, работающих в области синтеза ювелирных и технических кристаллов, а также старших научных сотрудников-соискателей, магистрантов и студентов соответствующих направлений и специальностей.

Рекомендовано к изданию решением Ученого Совета Ташкентского государственного технического университета имени Абу Райхана Беруни.

Рецензенты: д.ф.-м.н., проф. Д.Б.Юсупов,
д.т.н., проф. М.Искандарова.

© Ташкентский государственный технический университет,
2014

©© Б.Г.Азимов

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что одна из важных особенностей современного научно-технического прогресса – широкое использование сверхтвёрдых материалов. Среди них ведущее место принадлежит синтетическому алмазу. Учитывая, что развитие техники и технологии в мире, в том числе и в Узбекистане, в XXI веке немыслимо без использования синтетических алмазов, автор основное внимание уделил исследованию физико-химических и технологических свойств плазменных процессов кристаллообразования искусственных алмазов с целью разработки нового подхода для синтеза алмазов.

Актуальность постановки данного вопроса диктуется двумя следующими факторами:

Во-первых, предварительный сбор и анализ литературных материалов показывает, что мировая научная общественность, аналитики и историки до сих пор неоднозначно оценивают успех и приоритет проф. Т. Холла в технологии синтеза алмаза. В частности, Б. Горобец отмечает, что без фазовой диаграммы системы графит – алмаз проф. О.И. Лейпунского, предложенной им в 1939 г., экспериментальный результат Т. Холла был бы недостижим. Другими словами, вся технология синтеза алмаза до сих пор базируется на принципах теоретического прогноза *P-T*-режимов перехода графита в алмаз, разработанного проф. О.И. Лейпунским. По теоретическому прогнозу проф. О.И. Лейпунского для превращения графита в алмаз требуются очень высокие давление и температура, достигаемые 2000 К и 60 000 атм соответственно.

В целом, до сих пор мировая научная теория, конструкторское мышление и основополагающие идеи специалистов синтеза алмазов опираются на высокие

давления и температуры. Во-первых, для производства традиционной технической аппаратуры необходимы большие финансовые затраты, технологический процесс ее изготовления и использования требует больших ресурсных и энергетических затрат, а результат способствует производству мелкозернистых синтетических алмазов размером 0,1-0,5 мм.

Во-вторых, в 2011 году членами кружка «Техник-эколог», функционирующего в ТашГТУ под руководством автора данной монографии создан аппарат, позволяющий производить синтез алмазов без высокого гидравлического давления. Принцип работы новой конструкции – это плазмохимический способ сублимации графитового стержня в плазменном потоке, генерируемом в электродуговых индукционных плазмотронах без высокого гидравлического давления. Далее специальная конструкция способствует сохранению ионов углерода в плазменном состоянии и использованию его для выращивания зародыша из кристалла природного алмаза.

Следует отметить, что для производства нетрадиционной технической аппаратуры требуются относительно небольшие финансовые затраты, а технологический процесс предполагает минимальные ресурсы и затраты энергии, способствующие получению синтетических алмазов размером 1 карат и более. Разработанная новая технология работает в соответствии с теорией плазменных процессов графита и превращении его в кристалл алмаза.

В настоящее время специалистами получены новые результаты по плазменному процессу в области металлургии, но в области кристаллографии алмазов много еще неясных явлений и нерешенных проблем.

Основной целью данной монографии является *аналитические исследования структуры и свойств*

алмазов, плазменных процессов кристаллообразования для разработки основ теоретического прогноза P – T -режимов перехода графита в плазменное состояние углерода.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие научно-исследовательские и технологические виды работ:

1. Собрать литературный материал и данные из Интернета по плазменным процессам кристаллообразования с целью проведения их аналитического исследования.

2. Разработать теорию прогноза параметров перехода графита в плазменное состояние углерода на основе целенаправленного сбора литературных материалов и данных Интернета.

3. Разработать новый теоретический прогноз P – T -режимов перехода графита в плазменное состояние углерода методом сбора и систематизации литературных материалов, данных Интернета и собственных исследований.

4. Разработать модель лабораторного плазмотрона по синтезу крупного алмаза на основе систематизации литературных материалов, данных Интернета и собственных исследований.

5. Составить диаграмму фазового состояния углерода на основе методики аналитического исследования структуры и свойств природных алмазов.

6. Составить диаграмму фазового состояния углерода с выделением участков синтеза алмазов на основе комплекса аналитических исследований структуры и свойств синтетических алмазов.

7. Разработать конструкцию плазмохимической установки для синтеза крупных алмазов методом систематизации результатов аналитических исследований структуры и свойств природных и синтетических алмазов.

8. Разработать унифицированный фототонметр для исследования оптических параметров углерода в плазмотроне на основе сбора материалов по оптическим характеристикам углерода в окрестности тройной точки – твердое тело – жидкость - пар и провести её аналитическое исследование.

9. Определить оптимальные диапазоны P – T -режимов перехода графита в плазменное состояние углерода на лабораторных плазмотронах на основе систематизации материалов по плазменным процессам кристаллообразования и по оптическим характеристикам углерода в окрестности тройной точки (твердое тело-жидкость-пар).

10. Определить оптимальные диапазоны параметров перехода графита в плазменное состояние углерода с помощью систематизации сбора литературных материалов и данных Интернета по лабораторным плазмотронам, снабженным измеряющими средствами.

11. Разработать новую конструкцию лабораторного плазмогенератора для измерения P – T -режимов перехода графита в плазменное состояние углерода методом анализа и определения оптимальных диапазонов P – T -режимов на лабораторных плазмотронах.

В монографии использованы результаты проведенных исследований по фундаментальному проекту Ф-7-23 «Развитие теоретических положений синтеза искусственных алмазов».

Глава I. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА СИНТЕЗА ИСКУССТВЕННЫХ АЛМАЗОВ

1.1 Эмпирический период

Алмаз, как и графит, состоит из чистого углерода, поэтому многие пытались получить алмазы искусственным путем из графита [28, 160, 161]. При сжигании алмаз действительно превращался в графит, однако обратный процесс не происходил даже при максимально достижимых тогда температурах порядка десяти тысяч градусов. Поскольку алмаз значительно плотнее графита, то ученые предполагали, что для его получения нужны не только высокая температура (T), обеспечивающая подвижность атомов углерода, но и высокое давление (P), чтобы заставить кристаллизоваться углерод не в виде довольно рыхлой решетки графита, а в виде более плотной кристаллической решетки алмаза.

В 1823 г. впервые известный русский общественный деятель В.Н. Каразин производил опыты по сжиганию угля, стараясь создать алмаз. Хотя подробностей его экспериментов не сохранилось, но важно то, что эти опыты проводились направленно и были получены очень твердые кристаллики, тождественные алмазу.

В 1880 г. эксперименты по синтезу алмаза поставил английский ученый Хенней. В заваренных наглухо стальных трубах типа орудийных стволов он нагревал смесь углеводородов с солями лития и натрия. Трубы калились докрасна целый день и лишь немногие из них выдержали столь тяжелое испытание. В одной из невзорвавшихся труб Хенней обнаружил более десятка блестящих кристаллов, которые царапали корунд (следующий за алмазом по твердости минерал), имели плотность около $3,5 \text{ г/см}^3$, сгорали без остатка в пламени горелки, не растворялись в плавиковой кислоте.

Всемирную известность получили опыты французского ученого Анри Муассана, широко использовавшего в своих исследованиях изобретенную им электрическую печь. Муассан растворял в кипящем железе чистый углерод - сахарный уголь и выливал этот раствор в холодную воду. Ученый рассуждал примерно так: железо в разогретом состоянии растворяет значительно большее количество углерода, нежели в холодном, поэтому при охлаждении лишний углерод должен выделяться в свободном состоянии в виде графита, а может быть, и в виде алмаза. Железо к тому же, в отличие от большинства металлов, при застывании не уменьшается в объеме, а увеличивается. Застывшая сразу же при охлаждении верхняя корка будет мешать расширению внутренних слоев, сжимать их и приведет к существенному увеличению давления. А для того чтобы графит перешел в алмаз, необходимы как раз высокие давления - ведь графит менее плотно сложен из атомов углерода, нежели алмаз. Таким образом, по мысли Муассана, создавались подходящие условия для кристаллизации алмаза.

Слиток чугуна (растворение углерода в железе приводит к образованию чугуна) долго растворялся в различных кислотах и в результате Муассан выделил несколько крупинок, в основном черного цвета. Эти крупинки царапали корунд, почти полностью сгорали в кислороде, имели плотность выше 3 г/см^3 . Ученый сообщил о своих опытах в 1899 г.

В том же году профессор Петербургской Военно-медицинской академии К.Д. Хрущёв на заседании Санкт-Петербургского минералогического общества сделал сообщение о своих исследованиях. Он также растворял углерод в жидком металле, но использовал серебро. Серебро, как и железо, увеличивает свой объем при застывании. "Последовавшее затем растворение

получившегося слитка, - говорил Хрущёв, - показало, что часть выделившегося углерода имеет свойства алмаза. Порошок его состоит из прозрачных бесцветных кристаллических осколков и пластинок, сильно преломляющих свет, совершенно изотропных, царапающих корунд и сгорающих в угольную кислоту с незначительным остатком золы".

Каких только идей не выдвигали, чтобы получить искусственный алмаз. Л. Франк предлагал искать алмазы в стали (до ее проката) на металлургических заводах. Англичанин Ч. Парсонс, изобретатель реактивной паровой турбины, разлагал ацетилен - два атома водорода и два атома углерода, помещенный в стволе ружья, выстреливая в него пулей со стороны дула. Француз Лионэ предлагал подвергать электролизу сероуглерод: сера выделяется на оловянном электроде, а углерод - в виде алмаза, конечно, на золотом электроде. Английский ученый У. Крукс, открывший ряд явлений в газоразрядных трубках, пытался получить алмаз в стальной бомбе, начиненной взрывчаткой. Здесь перечислены только более или менее серьезные попытки синтезировать алмазы.

В 1917 г. немецкий физико-химик Руфф предпринял очень тщательную проверку всех опубликованных способов синтеза алмаза и пришел к такому заключению: "Кроме Муассана, никому не удавалось получить искусственный алмаз. Возможно, что Муассан получил его, но это не доказано..."

Кристаллы, принимаемые за алмаз, были карбидами сложного состава, имеющими большую твердость. Особняком стоят алмазы Хеннея - 12 крупинок, полученных им, хранятся в Британском музее. В 1943 г. Банистер и Лонсдейл провели их рентгеновские исследования и обнаружили, что 11 кристалликов действительно являются алмазами. В происхождении этих

алмазов далеко не все ясно. Сам Хенней говорил, что в некоторые из своих труб он добавлял кристаллики алмаза в качестве затравки, но искусственные кристаллы алмаза выросли там, где затравки не было.

Более тонкое исследование алмазов Хеннея путем изучения спектра их свечения при освещении ультрафиолетовым светом доказало, что они являются природными алмазами. Возможно, алмазы были заранее помещены ассистентами Хеннея, чтобы утешить его в настоячивых попытках добиться своей цели.

Сомнения в достоверности результатов Хеннея возникли еще ранее и были основаны на неудачных попытках повторить его опыты и на несоответствии условий его экспериментов в области стабильности алмаза, установленной позднее. Однако эксперименты, проведенные во второй половины XX века, показали, что образование алмаза может происходить и в области его метастабильности.

Вероятность зарождения алмазного кристалла много меньше вероятности появления зародыша графита, но все-таки она существует. Если тем или иным путем предотвратить образование графита, то могут зародиться и расти кристаллы алмаза. Вместе с тем в последнее время выявлено, что для разных углеродных материалов переход в алмаз происходит при различных температурах и давлениях. Так, если расчеты О.И. Лейпунского дают для перехода графита в алмаз значение 50 000 ат при 1000°K, то для перехода стеклоуглерода в алмаз при той же температуре требуется всего 15 000 ат.

По мнению О.И. Лейпунского, «работой Руффа закончился эмпирический период синтеза алмаза. Стало ясно, что алмаз нельзя сделать наугад. Необходимо точно установить температура и давление, выше которых алмаз устойчивее графита, и производить кристаллизацию

именно в этих условиях. Определение условий получения алмаза было содержанием теоретического периода истории проблемы создания искусственных алмазов».

Автор данной монографии также считает, что именно технологическое условие получения алмаза определяет содержание теоретических положений. По этой причине предлагаемая новая технология, работающая по системе *P-T* -переходов графит–сублимация ионов углерода–выращивание зародыша природного кристалла алмаза, требует построения новой фазовой диаграммы углерода, которой посвящена специальная пятая глава.

1.2. Теоретический период

К 1930 г. ученые начали понимать, что попытки получить алмаз из графита не удавались, потому что все значения температуры и давления, т.е. точки фазовой диаграммы, в которых проводились опыты, находились в области устойчивости графита. Однако к тому времени еще не было возможности достигнуть давления выше, чем 50 килобар при температурах свыше 1500 К. Не было известно и самой фазовой диаграммы для углерода в области столь высоких *P*, *T* – не полученной экспериментально (по причине недостижимости), не рассчитанной теоретически.

Как известно, если для любого вещества построить диаграмму, на которой по одной оси координат откладывать температуру, а по другой – давление, то каждой точке диаграммы будет соответствовать одно из трех агрегатных состояний – твердое тело, жидкость или газ. Такая диаграмма, которую называют фазовой, будет разделена на три области граничными линиями, соответствующими точкам перехода из одного состояния в другое.

Первым ученым, который пытался теоретически определить область стабильности алмаза и графита и найти границы между этими областями, был немецкий физик Симон. Он построил зависимость между давлением и температурой, при которых имеется равновесие алмаза и графита. Результаты Симона показали, скорее, характер этой зависимости, но не могли быть точными, поскольку в 1926 г., когда он выполнял свои расчеты, многие величины были измерены недостаточно надежно.

В 1938 г. появилась статья известных физико-химиков Ф.Россини и Р. Джессупа [143], содержащая сводку термо-динамических потенциалов и констант для алмаза и графита до температуры 1400 К (т.е. примерно 1100°C). О.И. Лейпунский решил продолжить расчеты в области более высоких температур методом экстраполяции. Опираясь на данных Ф.Россини и Р. Джессупа, Лейпунский определил кривую равновесия графит - алмаз. Эта работа, завершенная О.И. Лейпунским в 1939 г., считается классической. Ее численные результаты практически не изменились до сих пор, несмотря на большое количество уточнений и поправок.

О.И. Лейпунский пришел к важному выводу: выгоднее кристаллизовать алмаз из раствора в расплавленных металлах, а не путем прямого перехода графита в алмаз. И основная причина этого - большая подвижность атомов углерода в растворе, нежели в кристаллической решетке графита.

Ученый упомянул и о других возможностях синтеза алмаза: наращивании затравочных алмазных кристаллов в газовой фазе, получении крупных поликристаллических алмазов путем спекания мелких алмазных порошков, а также сформулировал необходимые условия получения искусственного алмаза - сочетание среды, давления и температуры. Это открыло новую эру в синтезе алмаза.

Научное предвидение О.И. Лейпунского поразительно. Все предложенные им способы осуществились не только в лабораторных условиях, но и в промышленности.

Начало II мировой войны прервало экспериментальные работы по искусственному алмазу. После войны О.И. Лейпунский алмазами больше не занимался. С тех пор прошло много лет. Наука далеко шагнула вперед и сейчас фазовая диаграмма углерода, над которой когда-то работал О.И. Лейпунский, распространена до миллиона атмосфер и до 5000°K . В фазовой диаграмме углерода, рассчитанной Банди, нашлось даже место для еще одной модификации - углерода-3 (металлического углерода). Под действием давления около 600 тыс. атм. алмаз должен переходить в металлический углерод. Экспериментальные работы академика Л.Ф. Верещагина и других исследователей подтвердили возможность такого перехода.

Таким образом, анализ существующих теоретических положений синтеза алмаза показал, что при построении кривой равновесия графит-алмаз исследователи опираются на условия подвижности атомов углерода в растворе, т.е. работают по системе графит-раствор-алмаз. Для осуществления требуемого условия необходимы колоссальные затраты энергии.

В настоящее время группе сотрудников Ташкентского государственного технического университета под руководством автора данной монографии удалось разработать лабораторный плазмохимический плазмотрон [5, 6.]. Он способствует при низком давлении (несколько десятков атмосфер) создавать электровольтовую дугу с напряжением от 12 кВ до 30 кВ, т.е. методом «электрических взрывов» получать плазменные ионы углерода, которые далее используются при синтетическом наращивании зародыша природного кристалла алмаза. При новом подходе и новой технологии, основанной на системе

четвертной точке: графит – ионы углерода – пары углерода – алмаз, принципиально отличаются P – T – переходы, что требует построения новой фазовой диаграммы углерода. Данному актуальному вопросу посвящена специальная пятая глава «Разработка теоретического прогноза P – T - режимов перехода графита в плазменное состояние углерода».

1.3 Экспериментальный период

В 1953 г. группе шведских ученых удалось синтезировать алмаз, но они не сообщили о своем достижении, надеясь получить более крупные кристаллы. Промедление сослужило первооткрывателям плохую службу. В 1955 г. американские ученые Банди, Холл, Стронг и Венторф опубликовали статью о синтезе алмаза в своей лаборатории и были признаны первыми в этой многовековой "алмазной скачке", хотя в действительности они были вторыми.

В конце 50-х гг. алмаз был синтезирован сотрудниками Института физики высоких давлений бывшего Союза. Работы возглавлял академик Л.Ф. Верещагин. Группе ученых Украинского института сверхтвердых материалов под руководством В.Н. Бакуля удалось наладить производство синтеза алмаза в промышленности.

В наши дни во многих странах (Англии, Японии, Франции, Ирландии и др.) налажен выпуск искусственных алмазов. Постоянно совершенствуются и методы синтеза алмаза: техника и промышленность непрерывно требуют новых видов сверхтвердых материалов повышенного качества.

В настоящее время существует три основных варианта рассмотрения механизма образования алмаза [161]: наиболее простой, описывающий кристаллизацию

алмаза из расплава графита в *PT* области стабильности алмаза (> 100 кбар $\sim 2000^{\circ}\text{C}$) и два дискуссионных варианта - кристаллизация алмаза из раствора графита в металле - "катализаторе" и - фазовый переход графита в алмаз в твердой фазе в присутствии металлов - "катализаторов". Оба последних процесса протекают в более мягких условиях ($40-60$ кбар, $1400-1600^{\circ}\text{C}$) по сравнению с "прямым" фазовым переходом.

Массовый выпуск искусственного кристалла, хотя и доказал правильность построенной учеными теории синтеза алмаза, но практическая реализация их сопряжена с большими сложностями технического и экономического характера, т.е. технологический процесс осуществления их требует больших энергетических затрат, а стоимость синтетических алмазов превышает стоимости природных алмазов.

Рассмотренные факты заставили нас отказаться от классического подхода синтеза алмазов, разработанного О.И. Лейпунским в 1939 г., и разработать, во-первых, новую теорию, основанной на системе четвертной точке: графит – ионы углерода – пары углерода – алмаз (раздел 5.2), во-вторых, создать новую технологию, принципы и основные этапы которых рассматриваются в специальном разделе (раздел 5.3).

Глава II. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ

Данная глава состоит из трёх разделов. Первый и второй разделы раскрывают результаты аналитических исследований структуры и свойств, соответственно, природных и синтетических алмазов. В третьем разделе систематизированы результаты проведенного аналитического исследования.

2.1. Аналитические исследования структуры и свойств природных алмазов

Одной из важных особенностей новой теории развития теоретических положений синтеза искусственных алмазов, предлагаемой автором данной работы, можно отметить следующее. Первоначально графит с помощью электродугового разряда превращается в плазменное состояние углерода без высокого давления, далее плазмоуглерод используется при выращивании материнского зародыша, т.е. природного кристалла. По этой причине мы считаем необходимым проведение аналитических исследований структуры и свойств как природных, так и синтетических алмазов.

На первых этапах исследования алмазов (в XVIII–XIX вв.) по внешней форме их кристаллов было установлено, что они относятся к кубической сингонии [54]. Однако относительно их кристаллографического класса почти сразу же возникла дискуссия. Большинство кристаллографов считали [54], что алмазы относятся к гексатетраэдрическому классу (T_d) кубической сингонии [126, 130, 131, 133, 141, и др.]. По мнению этой группы кристаллографов, октаэдрические кристаллы алмаза представляют собой двойники прораствания двух

тетраэдров по плоскости $\{100\}$, согласно закону Мооса – Розе (рис. 2.1).

Другие кристаллографы отрицали двойниковую природу октаэдрических кристаллов алмаза и полагали, что алмазы относятся к классу сорокавосьмигранника (O_h). Они объясняли проявление тетраэдрических кристаллов у алмаза зарастанием четырех соответствующих граней октаэдра в псевдотетраэдрические вершины [85, 89, 90, 110, 144 и др.].

В начале XX в. были опубликованы две работы, где вопрос о виде симметрии кристаллов алмаза рассматривался специально. А.Л. Ван дер Веен [152, 153], изучая симметрию кристаллов алмаза и проявление в них пьезоэлектрических свойств, пришел к заключению, что представления о гемизедрии алмаза ошибочны, и он должен относиться к классу O_h . А.Е. Ферсман и В. Гольдшмидт [102] в своей монографии «Алмаз» также сделали заключение, что гемизедрию алмаза можно считать доказанной. Они отметили: «...мы должны допустить не только гемизедрию, но образование простых и сложных двойников по обоим законам: по шпинелевому закону (плоскость двойникования p) и по закону Мооса – Розе (плоскость двойникования d)» [102, стр. 132].

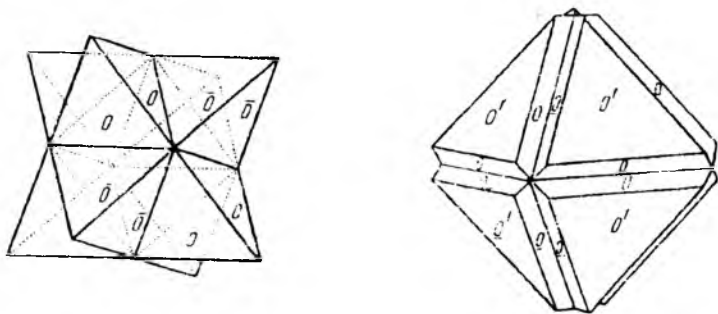


Рис. 2.1 Прораствание двух тетраэдров по закону Мооса – Розе [141, 142]

В 1932 г. А.Ф. Вильяме [157], рассматривая вопрос о структуре алмаза, проанализировал все имевшиеся к тому времени факты. В результате этого анализа он сделал заключение, что симметрия алмаза, без сомнения, отвечает всем требованиям гексоктаэдрического класса. По его мнению, многогранники алмаза, имеющие внешний вид кристаллов гексатетраэдрического класса, следует рассматривать как предельно искаженные кристаллы гексоктаэдрического класса.

Некоторые исследователи предполагали, что в алмазах проявляется миметезия [103, 104, 125]. Они считали, что двупреломляющие алмазы представляют собой параморфозы низкотемпературной α -модификации, относящейся к классу O_h по высокотемпературной β -модификации, обладающей симметрией точечной группы T_d . По мнению Фриделя [103, 104], полиморфное изменение структуры происходит при $t = 1885^\circ\text{C}$ (точка инверсии).

В 1934 г. Р.Робертсон, Ж.Фокс и А.Е.Мартин [140] установили, что имеются два типа алмаза, которые отличаются по степени прозрачности в ультрафиолетовых лучах, спектрам поглощения в инфракрасной области, фотопроводимостью и некоторыми другими свойствами. Отличие физических свойств у алмазов этих типов было объяснено С.В. Раманом [138], исходя из предположения, что алмазы имеют несколько структурных модификаций. Основываясь на том, что в структуре алмаза ковалентная связь между атомами углерода направлена по осям L_3 тетраэдра и полагая, что атомы углерода имеют собственную симметрию T_d , С.В. Раман сделал вывод, что в зависимости от их взаимной ориентировки могут существовать четыре структурные разновидности алмаза. Две из них имеют симметрию гексатетраэдрического класса (T_{d1} и T_{d2}) и две – гексоктаэдрического (O_{h1} и O_{h2}).

Каждая из них обуславливает определенные свойства и в зависимости от того, представлены ли эти структуры в чистом виде или в проращении между собой, у кристаллов алмаза будут проявляться свойства, характерные для алмазов типов I или II (по классификации Робертсона, Фокса и Мартина). Однако позднее было установлено, что отличие свойств алмазов типа I и II вызвано разным содержанием в них примеси азота [114], а не различием их структур.

Оригинальные представления об ионной структуре алмаза были высказаны Н.В. Беловым [20]. Он отметил следующее: «Большой минералогический материал, однако, говорит, что у алмаза во внешних очертаниях, в неравенстве (физическом) соответствующих граней сохраняется отчасти гемиздричность. В связи с этим становится естественным представление об алмазе как о структуре типа ZnS с двумя сортами атомов углерода: C^{4+} и C^{4-} . Подобная структура по законам квантовой механики непрерывно осциллирует в том смысле, что фиксированные как положительные атомы C^{4+} в следующий момент становятся отрицательными C^{4-} , и наоборот. Эта непрерывная осцилляция между двумя состояниями ведет, как известно, к сугубо физической устойчивости данной системы и, в частности, к исключительной твердости алмаза.

Отношение ионных радиусов $R_{C^{4+}}:R_{C^{4-}}$ так мало, что для C^{4+} более естественной является не четверная, но тройная координация. Мелкие катионы C^{4+} должны расположиться в днищах октаэдров и тетраэдров, т.е. непосредственно в треугольниках плотнейших плоских слоев» [20, стр. 66].

В 1955 г. А.В. Шубниковым была опубликована обстоятельная работа о возможных и невозможных структурных модификациях алмаза [79]. Рассматривая все

высказанные ранее точки зрения, он отметил относительно представлений об осциллирующей структуре алмаза: «Мы принимаем безоговорочно, что все углеродные частицы в алмазной решетке одинаковы. Это положение мы считаем верным независимо от того, будем ли мы рассматривать алмаз как кристалл типично гомеополарный, т.е. как кристалл, состоящий из углеродных атомов, или как кристалл с ионной решеткой. В первом случае мы не имеем никаких экспериментальных данных в пользу существования в алмазе двух сортов атомов. Во втором случае может идти речь лишь о каком-то мгновенном различии между двумя сортами углеродных частиц, поскольку ионная трактовка алмазной структуры опирается на допущение, что все ионы решетки, «осциллируя», непрерывно меняют свой знак на обратный, т.е. в среднем не имеют никакого знака» [79, стр. 10].

Проанализировав возможность существования различных предполагавшихся структурных разновидностей алмаза, исходя из собственной симметрии атомов углерода в решетке алмаза, он пришел к выводу, что структура алмаза принадлежит к классу O_h . Кроме этого, по мнению А.В. Шубникова, возможно существование другой, ранее никем не предполагавшейся разновидности, относящейся к классу T_h .

В 1955 г. была опубликована монография А.А. Кухаренко «Алмазы Урала» [48]. Он пишет: «Симметрией пространственной группы O_h^7 будет обладать и агрегат, образованный двойниковым взаимным прорастанием тончайших тетраэдрических неделимых» [48, стр. 289]. На основании этого А.А. Кухаренко считает, что выводы об отсутствии пиро- и пьезоэлектрических свойств, сделанные некоторыми исследователями, теряют свою убедительность. Данным этих исследователей он противопоставляет результаты Артома [83], который, как

предполагает А.А. Кухаренко, изучал более однородный материал и в связи с этим установил пьезо- и пирозлектрические эффекты в алмазе. Кроме этого, он указывает, что такие свойства алмаза, как высокая механическая прочность, высокая температура плавления и нелетучесть, согласно А.Е. Ферсману [76], свидетельствуют об ионном типе связей в пространственной решетке алмаза. В заключение А.А. Кухаренко отмечает, что «алмаз представляет собой едва ли не единственный в кристаллохимии пример высокосимметричной атомной группировки с ионной связью C^{4+} » [48, стр. 292].

Иные выводы о структурных модификациях алмаза были сделаны А. Нейгаузом [134]. Он полагает, что существуют две структурные модификации алмаза: α -кубическая, с симметрией O_h-m3m , стабильная при высоком давлении и температуре выше $1200^\circ C$ и β -тригональная, с симметрией дитригонально-скаленоэдрического класса D_{3d} устойчивая при температуре ниже $1200^\circ C$. Природные алмазы, по его мнению, представляют собой β -алмазы, первоначально имевшие кубическую структуру. Этот вывод А. Нейгауз основывает на наблюдающемся в шлифах якобы микропластинчатом двойниковом строении кристаллов алмаза. Он отмечает, что характер проявления миметических двойниковых пластин свидетельствует о том, что они образовались в процессе структурного превращения. А. Нейгауз рассматривает причины $\alpha \rightarrow \beta$ перехода, исходя из представлений о гомополярных валентностях углерода. Он предполагает существование структурной и текстурной разницы между алмазами типа I и II, что обуславливает отличие их физических свойств.

Как видно из приведенного выше материала, разные исследователи высказывались о возможности

существования следующих структурных модификаций алмаза: T_h , D_{3d} , T_d , O_h .

Вывод о возможности существования у алмаза модификации, относящейся к классу T_h , был сделан А. В. Шубниковым [79]. Как было им отмечено, в этом случае алмазы должны обнаруживать пьезомагнитный эффект, который, однако, еще никем не был установлен, поэтому следует считать, что существование алмазов со структурой T_h экспериментально еще не подтверждено. То же самое можно сказать относительно вывода А. Нейгауза, что природные алмазы имеют структуру класса D_{3d} .

Большинство исследователей полагают, что алмаз имеет структуру классов T_d и O_h . Одним из оснований для отнесения алмазов к классу T_d является факт нахождения среди них кристаллов тетраэдрической формы. Однако следует отметить, что типичные тетраэдры с острыми вершинами среди кристаллов алмаза не встречаются. Имеются кристаллы тетраэдрического габитуса с вершинами в различной степени притуплёнными небольшими по размеру гранями $\{111\}$. Обосновать отнесение структуры алмаза к классу T_d на основании нахождения кристаллов такой формы нельзя, так как появление их возможно и при неравномерном развитии определенных граней октаэдра, в связи с чем происходит изменение внешней формы октаэдра и он может приобрести тетраэдрический габитус, что неоднократно отмечалось в литературе [136, 153; 157, и др.]. Другим основанием для утверждения, что существуют разные структурные модификации алмаза, являлось отличие физических свойств алмаза типов I и II.

В последние годы получено много новых данных относительно дефектов в структуре реальных кристаллов алмаза, вызванных примесями посторонних элементов. Установлено, что основную роль играет азот, содержание

которого влияет на текстуру кристаллов и многие физические свойства алмазов. Эти данные позволяют объяснить отличие физических свойств двух типов алмаза, исходя из одной структурной модификации, имеющей пространственную группу O_h^7 [46, 55].

Таким образом, можно сделать вывод, что из всех предполагавшихся структурных модификаций алмаза теоретически и экспериментально более всего подтверждается структура, относящаяся к голоэдрическому классу O_h , имеющая симметрию федоровской пространственной группы O_h^7-Fd3m .

В минералогических справочниках, курсах минералогии и кристаллохимии отмечаются различные представления о структуре алмаза, но обычно она описывается вполне определенно как имеющая симметрию пространственной группы O_h^7 , что, очевидно, соответствует действительности, как это рассмотрено выше. Пространственная решетка алмаза изображается в виде гранецентрированной кубической решетки Бравэ с четырьмя дополнительными атомами, закономерно расположенными внутри ее (рис. 2.2, а). Положение этих атомов определяется следующими координатами: $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$ и $\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$.

Координационным многогранником в решетке алмаза является тетраэдр (координационное число к. ч. = 4); $Z = 8$. Изображение структуры алмаза посредством координационных полиэдров показано на рис. 2.2, б. Каждый атом углерода имеет четырех соседей, находящихся на расстоянии 1,542 Å ($\pm 2\%$). Атомы углерода в структуре алмаза образуют четыре ковалентные связи, направленные под углом $109^\circ 28'$ относительно друг друга (направление связей совпадает с осями L_3 тетраэдра).

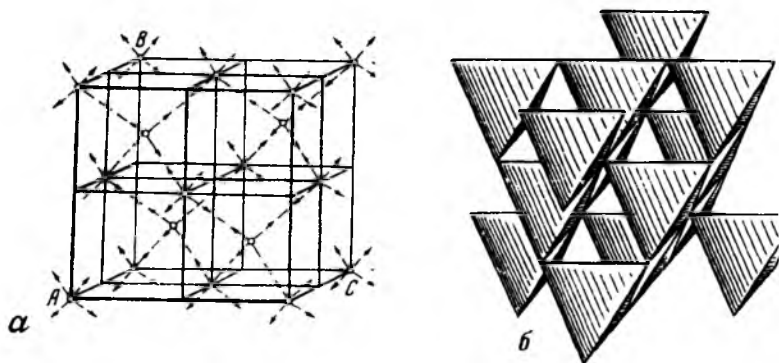


Рис. 2.2. Структура алмаза: а) характер расположения атомов углерода в кристаллической решетке алмаза; б) изображение структуры алмаза с помощью полиэдров

Прецизионные определения постоянной решетки алмаза в реальных кристаллах делались многими исследователями [139, 147, 149, 151 и др.]. Среднее значение постоянной решетки алмаза, вычисленное Скиннером [147] по собственным замерам и данным ряда авторов, при температуре 25°C и $\rho = 1\text{ атм}$ равно: $a = 3,56688 \pm 0,00009\text{ \AA}$. Изменение постоянной решетки в зависимости от температуры иллюстрируется графиком на рис. 2.3.

В 1967 г. Р.Е. Ханнеман, Х.М. Стронг и Ф.П.Банди [108], исследуя алмазы из метеоритов Каньон Дьябло и Гуалпара, обнаружили среди них зерна, имеющие структуру типа вюртцита. Эта структурная модификация имеет гексагональную решетку C_{60} . Положение атомов в ней определяется следующими координатами: 000 , $00\frac{3}{8}$, $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{7}{8}$. Постоянные решетки равны: $a = 2,52\text{ \AA}$ и $c = 4,12\text{ \AA}$. К. Фрондель и У.Б. Мэрвин [105] предложили для новой гексагональной модификации углерода самостоятельное название — лонсдейлит.

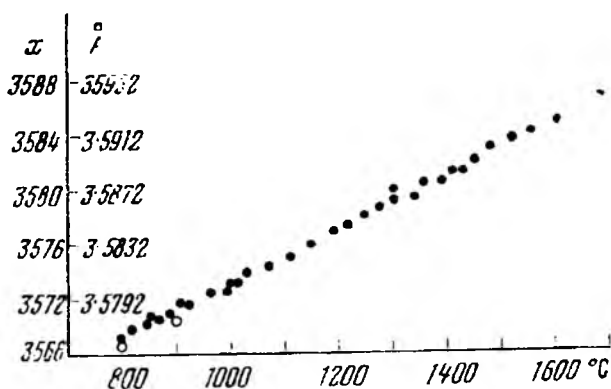


Рис. 2.3. Изменение параметра решетки алмаза в зависимости от температуры (по Wright, 1965)

В природе, кроме метеоритов, лонсдейлиты найдены также в импактитах [52], в которых они образовались при высоких давлениях и температурах, возникших в момент удара метеорита о земную поверхность. Лонсдейлит синтезируется при статическом давлении [93], а также путем воздействия сверхвысоких давлений на тонкодисперсный графит.

Относительно предположения некоторых исследователей о проявлении полиморфии в алмазах следует отметить следующее. Основанием для вывода, что алмазы первоначально имеют одну структурную модификацию, устойчивую при высоких давлениях и температурах, а затем переходят в низкотемпературную модификацию (А. Малляр [125]; Г. Фридель [103, 104]; А.А.Кухаренко, [48]; А. Нейгауз [134], являлись следующие представления, которые в настоящее время можно считать несостоятельными. Наблюдая в алмазах сложные картины двупреломления, А. Малляр и

Г. Фридель объясняли их остаточными напряжениями, возникшими в связи с изменением объема, происходящим якобы при полиморфном превращении. В то время не было известно явление пластической деформации в алмазах, зональное строение их кристаллов по октаэдру и некоторые другие причины, обуславливающие двупреломление, наблюдаемое в кристаллах алмаза. Линии скольжения на гранях кристаллов алмаза ранее принимались за двойниковые швы полисинтетических микродвойников, и алмазы сравнивались с кристаллами других минералов, структуры которых претерпели полиморфное превращение в связи с чем их кристаллы приобретали полисинтетическое микродвойниковое строение. Позднее было установлено, что в кристаллах алмаза после их образования развивается пластическая деформация путем скольжения по плоскостям (111). Пластическая деформация не является следствием полиморфного перехода структуры из одной модификации в другую и само по себе это явление не вызывает такой трансформации. Сейчас нет оснований утверждать, что известные алмазы земного происхождения представляют собою структурную модификацию углерода, которая образовалась путем полиморфного изменения какой-то другой его структурной разновидности.

Выводы по разделу 2.1. можно систематизировать следующим образом:

1. Вопрос о структуре алмаза до настоящего времени еще остается в некоторых аспектах дискуссионным. Нет единого общепризнанного мнения о том, существует одна или несколько структурных модификаций алмаза.

2. По внешней форме кристаллы алмазов относятся к кубической сингонии, а относительно их кристаллического класса большинство кристаллографов относят их к

гексатетраэдрическому классу (T_d), а другие - к классу сорокавосьмиграннику (O_h).

3. По мнению А. Нейгауза [134], существуют две структурные модификации алмаза: α -кубическая, с симметрией O_h-m3m , стабильная при высоком давлении и температуре выше 1200°C и β -тригональная, с симметрией дитригонально-скаленоэдрического класса D_{3d} , устойчивая при температуре ниже 1200°C . Природные алмазы, по его мнению, представляют собой β -алмазы, первоначально имевшие кубическую структуру.

4. На основе большого минералогического материала разработано оригинальное представление об ионной структуре алмаза с двумя сортами атомов углерода: C^{4+} и C^{4-} [20]. Подобная структура по законам квантовой механики непрерывно осциллирует положительные атомы C^{4+} , которые в следующий момент становятся отрицательными C^{4-} , и наоборот. Эта непрерывная осцилляция между двумя состояниями ведет к сугубо физической устойчивости данной системы и, в частности, к исключительной твердости алмаза.

5. Специфические свойства алмаза, как высокая механическая прочность, высокая температура плавления и нелетучесть, согласно [76], свидетельствуют об ионном типе связей в пространственной решетке алмаза, а по [48] «алмаз представляет собой едва ли не единственный в кристаллохимии пример высоко симметричной атомной группировки с ионной связью $\text{C}^{4+}\text{C}^{4-}$ ».

6. Каждый атом углерода имеет четырех соседей, находящихся на расстоянии $1,542\text{ \AA}$ ($\pm 2\%$). Атомы углерода в структуре алмаза образуют четыре ковалентные связи, направленные под углом $109^\circ 28'$ относительно друг друга (направление связей совпадает с осями L_3 тетраэдра).

2.2 Аналитические исследования структуры и свойств синтетических алмазов.

Одна из важных особенностей современного научно-технического прогресса – широкое использование сверхтвёрдых синтетических материалов. Среди них ведущее место принадлежит синтетическому алмазу [1, 28, 59, 161-163].

Анализ диаграммы фазового состояния углерода, а также условий синтеза алмазов и механизма их образования в различных способах производства, имеет большое значение для решения вопросов о генезисе природных кристаллов алмаза. Первые достаточно обоснованные теоретические расчеты кривой равновесия графит – алмаз для диаграммы фазового состояния углерода были выполнены Ф.Д. Россини и Р.С. Джессопом [143], О.И. Лейпунским [51], Р. Берманом и Ф. Симоном [88]. Эти теоретические расчеты были использованы нами при построении обобщенной диаграммы состояния углерода (рис. 2.4).

Первое сообщение в печати об успешном их синтезе в расплаве металлов из графита и углеродсодержащих веществ было сделано в 1955 г. [95]. Одновременно алмазы были синтезированы в бывшем Союзе группой сотрудников Института физики высоких давлений АН бывшего союза под руководством акад. Л.Ф. Верещагина, а также шведской фирмой ASEA (Allmanna Svenska Elektriska Aktiebolaget).

На основании собранных экспериментальных данных по синтезу алмаза, а также определений температур плавления графита и алмаза [25, 81, 87, 93], была составлена полная диаграмма фазового состояния углерода с указанием участков синтеза алмаза (рис. 2.5). На этой диаграмме участок линии равновесия алмаз – графит от 0

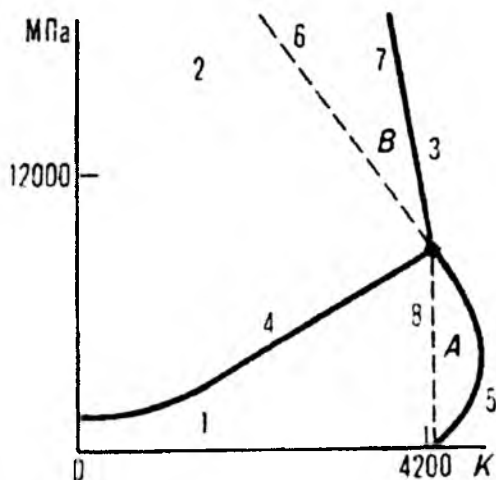


Рис. 2.4. Обобщенная диаграмма состояния углерода: 1 и 2-области устойчивости соответственно графита и алмаза; 3-область существования расплава углерода; 4-линия равновесия графит-алмаз; 5, 6, 7, 8 - линии плавления соответственно графита, метастабильного графита (приблизительная граница существования метастабильного графита в поле алмаза), алмаза и метастабильного алмаза в поле графита (приблизительная граница); А и В-области существования термодинамически неустойчивых алмаза и графита соответственно.

до 1200 К построен по уравнению Бермана-Симона: отрезок от 1400 до 2800 К – по экспериментальным данным о росте и графитизации алмаза; выше 2800 К произведена экстраполяция в соответствии с уравнением Бермана – Симона. В связи с понижением температуры

перехода алмаз – жидкость по мере роста давления и по аналогии поведения антимонида индия, кремния и германия Ф.П. Банди предположил существование в области 600—700 кбар нового металлического состояния углерода с плотностью на 15-20% выше плотности алмаза. Эта новая фаза углерода была синтезирована японским ученым Каваи [117].

Как видно из диаграммы углерода (рис. 2.5), алмазы могут быть получены в очень широком интервале давлений и температур. К настоящему времени разработано много методов синтеза алмазов. В зависимости от способа производства алмазы синтезируются в различных участках области их устойчивости, включая и метастабильную область. Известны следующие методы получения алмазов, принципиально отличающиеся друг от друга условиями синтеза их кристаллов:

1. Синтез алмаза при высоких статических давлениях и температурах из графита и углеродсодержащих веществ в расплавах металлов и их сплавов, играющих роль катализатора-растворителя. Для синтеза используются Ni, Fe, Co, Pt, Pd, Ru, Os, Ir, Re, Cr, Mn и Ta. Температуры и давления в этом процессе колеблются в широких пределах, что будет показано ниже.

Запатентовано очень много различных способов синтеза алмаза этим методом, отличающихся конструкцией аппаратуры, а также выбором металлов и сплавов-катализаторов с добавлением разных примесей, влияющих на условия синтеза и качества кристаллов и их свойства. Алмазы, полученные этим методом, обычно имеют размеры от десятков микрон до 0,5-1 мм. Могут быть получены и более крупные кристаллы (до 6 мм), но они представляют собой параллельные сrostки нескольких кристалликов, очень несовершенны и не пригодны для

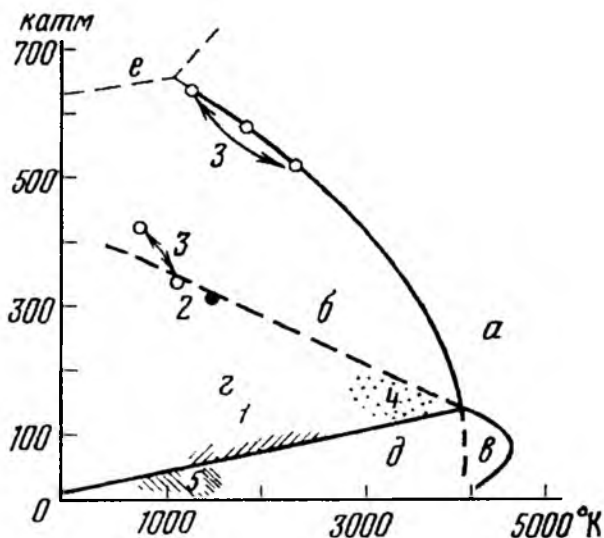


Рис. 2.5. Полная диаграмма фазового состояния углерода с указанием участков синтеза алмаза [по данным 19 и 93]: а – расплав; б – стабильный алмаз; в – стабильный графит; г – поле устойчивости алмаза и термодинамически неустойчивого графита; д – поле устойчивости графита и термодинамически неустойчивого алмаза; е – углерод III (металлическая фаза).

Участки синтеза алмаза: 1 – Джеренерэл Электрик ACEA; 2 – De Carli, Jamieson, 1960; 3 – Alder, Christian, 1961; Bundy, 1963; 5 – ВНИИСИМС.

использования в технике в монокристалльных инструментах [150]. Однако в 1970 г. Р.Т. Лиддикуот [123] сообщил, что Х. Стронгом и Р. Венторфом были получены алмазы ювелирного качества (весом около одного карата) путем разращивания затравочных кристалликов алмаза в растворе-расплаве. Расплавом является никель, в котором растворился алмазный порошок и в связи с перепадом

температур в системе углерод мигрировал из высокотемпературной области в более низкотемпературную, где помещался затравочный кристаллик. Скорость роста затравки была порядка 2-3 мг в час; общее время, которое было затрачено для получения кристаллов весом до одного карата, было равно 100 час. Давления были ниже, чем при синтезе в системе графит-металл.

2. Синтез алмаза путем создания условий для прямого перехода графита в алмаз в присутствии или отсутствии металла-катализатора. При этом используются высокие давления (300–400 кбар), создаваемые ударными волнами в результате взрыва [81, 99]. Процесс протекает почти мгновенно в течение 1 мксек, в результате адиабатического сжатия возникает высокая температура порядка 1300 К. Полученные алмазы представляют собой порошок, состоящий из зерен размером около нескольких десятков микрон. При этом способе наряду с обычными алмазами, имеющими кубическую структуру, возникают так называемые гексагональные алмазы (лонсдейлит).

Б.Я. Олдер и Р.Х. Кристиан отметили, что при 400–450 кбар при комнатной температуре происходит спонтанный переход графита в алмаз. Были проведены эксперименты для исследования условий прямого перехода графита в алмаз и при статических давлениях [24, 93]. Ф.П. Банди получил алмазы из графита при давлениях 130 кбар и температуре 3300°К.

Л.Ф. Верещагин и др. [24] показали, что металл-катализатор путем диффузии в графит способствует переходу гексагональной модификации графита в его ромбоэдрическую модификацию, которая легко переходит в алмаз. При этом образовавшиеся кристаллики алмаза ориентированы плоскостями (111) параллельно плоскости (001) графита, что свидетельствует о трансформации

структуры графита в структуру алмаза в твердом состоянии.

3. Синтез алмазов с использованием окислительно-восстановительных реакций, в процессе которых из углеродсодержащих соединений освобождается свободный углерод, кристаллизующийся в соответствующих условиях в алмаз. Успешные эксперименты по синтезу алмаза этим методом приведены В.С. Петровым [57], использовавшим карбонаты, которые при высокой температуре восстанавливались до выделения из них свободного углерода силикатами и ильменитом.

4. Синтез алмазов путем гидролиза в растворах, состоящих из гидроуглеродистых галогенидов и щелочных металлов. Процесс протекает при атмосферном давлении и комнатной температуре: синтезированные алмазы имеют размер от 1 до 10 мк [56].

5. Синтез алмазов путем наращивания алмазных пленок на грани алмазных затравок при низких давлениях или в небольшом вакууме. В этом процессе углерод для образования алмазов получается в результате диссоциации под влиянием высоких температур углеводородистых и других углеродсодержащих твердых, жидких и газообразных веществ. Один из способов получения алмазов этим методом был описан У.Дж. Эверсом [101]: эпитаксиальное наращивание тонких алмазных пленок на кристалл алмаза производилось им в процессе термической диссоциации углеродистого соединения при температуре около 1000°C и давлении 9 кбар. В этом процессе большую роль играют активные свойства поверхности кристалла, которые обуславливают рост алмаза при низком давлении. Недостатком этого способа является то, что после наращивания тонкой пленки на чистую поверхность граней кристалла, последние покрываются черной сажистой пленкой, которая препятствует дальнейшему

росту алмаза. После удаления пленки рост возобновляется, но последовательно образованные алмазные пленки непрочны срстаются друг с другом, и выращенные таким образом крупные кристаллы не могут быть использованы в ответственных монокристалльных инструментах.

Группой исследователей бывшего Союза под руководством Б.В. Дерягина был детально разработан способ автоэпитаксиального синтеза кристаллов алмаза [32], а также получения нитевидных алмазных кристаллов (усов), которые в условиях эксперимента представляют метастабильную форму углерода [33].

Из всех рассмотренных методов синтеза алмаза к природным условиям наиболее близким является метод получения алмазов при высоких температурах и давлениях в системе графит – металл (катализатор – растворитель). В связи с этим рассмотрим более подробно условия синтеза алмазов этим методом и существующие представления о механизме их образования.

Метод производства алмазов при статических давлениях и высоких температурах в системе графит + металлический катализатор наиболее детально разработан и является одним из основных методов, использующихся в настоящее время для синтеза алмазов в промышленном масштабе. Обычно используются так называемые переходные металлы VIII группы, которые обладают способностью растворять углерод, имеют наибольшую работу адгезии, в связи с чем значительно снижают поверхностную энергию алмаза на границе со смачивающим расплавом металла, что способствует образованию зародышей. Кроме того, они образуют твердые растворы с углеродом типа фаз внедрения в виде карбидов, оказывающих каталитическое воздействие на кристаллизацию углерода в структуре алмаза. Необходимые минимальные давления и температуры

системы синтеза алмазов этим способом зависят от выбора металла-катализатора; они определяются по точке пересечения линии плавления каждого из выбранных металлов, насыщенных углеродом, с линией равновесия графит – алмаз на фазовой диаграмме углерода. Так, например, для Ni, часто используемого для синтеза алмаза, эти параметры равны: $P = 52,5$ кбар и $T = 1340^\circ\text{C}$ [108].

Дж.Е. Тайдингсом [107] приведена таблица минимальных P и T для синтеза алмаза при использовании различных металлов (табл.2.1).

Применение сплавов и примесных добавок различных металлов (Cu, Au, Ag, V, W, Mo), а также окислов свинца, металлического кремния и карбида кремния в некоторых разработанных способах синтеза алмаза значительно снижает необходимые для кристаллизации алмаза температуры и давления (до 38–40 кбар и 700°C).

Таблица 2.1

Минимальные давления и температуры для синтеза алмаза в системе металл – графит (по [107])

Система	Давление, кбар	Температура, $^\circ\text{C}$	Система	Давление, кбар	Температура, $^\circ\text{C}$
Инконэл»-+-графит	45	1150	Pt, Co (4:1)+графит	55	1500
Mn, Cu (12:1)+графит	48	1400	Fe+графит	57	1475
Co + графит	50	1450	Mn+графит	57	1500
Mn, Co (12:1)+графит	50	1450	Ta+графит	65	1800
Mn, Ni (12:1)+графит	53	1475	Pt+графит	70	2000
Ni+ графит	55	1460	Cr+графит	70	2100

Рядом исследователей было изучено влияние температуры на морфологию и качество кристаллов [19, 91, 92]. Выявлено, что при высоких температурах образуются чистые октаэдрические кристаллы, при понижении температуры кристаллизуются кубооктаэдры и кубические кристаллы. Скорость роста кубических кристаллов более высокая, что приводит к захвату ими большого количества маточного расплава, состоящего из графита и металла-растворителя. При экспериментальных работах было выяснено, что добавки разных примесей в состав растворителя также сильно влияют на морфологию, качество и свойства алмазов.

Относительно механизма образования алмазов в системе графит-металл высказаны различные представления, которые имеют интерес с точки зрения решения вопроса о генезисе природных алмазов. Сначала предполагали, что образование алмазов происходит в расплаве металла, насыщенного углеродом, из-за различной растворимости графита и алмаза в области стабильности последнего, так как в этих условиях расплав, насыщенный по отношению к графиту, пересыщен по отношению к алмазу, что вызывает его рост. Однако позднее было выявлено, что не во всех металлах, растворяющих углерод, происходит образование алмазов. Так, например, при использовании Pb и Sb, растворяющих углерод, алмазы не возникают; в сплавах Cu-Ni количество образующих алмазов прямо пропорционально содержанию никеля, хотя количество растворяющегося углерода в некоторых из этих сплавов одинаково [95]. Таким образом, было установлено, что некоторые металлы являются не только растворителями, но и катализаторами, оказывающими благоприятное воздействие на рост алмазов.

Вопрос о механизме образования алмазов в системе графит–металл подробно рассматривается в работе А.А.Джиардини и Дж.Е.Тайдингса [107]. Они пришли к выводу, что используемые в качестве катализаторов металлы образуют ряд карбидов с последовательным увеличением стехиометрического содержания углерода. Последний в этом ряду, так называемый окончательный карбид, разлагается на карбид более бедный углеродом и углерод, который кристаллизуется в алмаз. Эта точка зрения была проверена Л.Ф. Верещагиным и др. [24]. На примере железа показано, что образующийся в процессе синтеза цементит Fe_2C , а затем в FeC , якобы разлагающийся на Fe_3C и C , в действительности является устойчивым в условиях синтеза алмаза и выделяется одновременно с ним в виде сопутствующей фазы.

К. Лонсдейл, Х.Дж. Милледж и Е.Наве. [124] пришли к выводу, что при синтезе в системе графит–металл происходит эпитаксиальный рост алмаза на карбидах металлов в связи с их структурным изоморфизмом. Возможность эпитаксиального нарастания кубической модификации карбида кремния на грани (111) алмаза экспериментально была доказана А.В. Варшавским и Ю.Ф. Шульпяковым [22], которые проводили опыты при давлениях порядка 60 кбар и температуре 1450-1500°C.

Интересные представления были высказаны Р.Х. Венторфом [155]. По его мнению, в расплаве различных металлов в результате растворения графита образуются нейтральные, отрицательные или положительные частицы углерода. В промежуточных металлах возникают положительные частицы, которые, по-видимому, являются благоприятными для кристаллизации углерода в структуре алмаза.

Вполне очевидно, что при разных способах синтеза алмаза могут быть и различные механизмы их роста,

поэтому высказанные противоречивые взгляды могут быть справедливы для того и другого случая. В природе кристаллизация алмаза происходит в очень сложном по химическому составу растворе-расплаве, в котором углерод находится в растворенном состоянии. Присутствие в магматическом расплаве щелочей, бора и других элементов может снизить температуру его консолидации до 800–900° С. В связи с этим условия синтеза алмаза в расплавах металлов, обладающих высокой температурой плавления, очевидно, отличаются от природных процессов. Многие исследователи, занимавшиеся синтезом алмаза, высказывали мнение, что в природе процесс кристаллизации алмазов протекает при более низких параметрах. Присутствие в природном магматическом расплаве многих металлов, оказывающих каталитическое воздействие, может благоприятствовать кристаллизации алмаза. Кроме этого, установленные факты эпитаксиального срастания алмаза с другими минералами, находящимися в виде включений в алмазах, свидетельствуют о том, что в некоторых случаях сингенетические алмазу минералы могут являться центром их кристаллизации, что подтверждается исследованием кристаллов алмаза.

Основные выводы по разделу 2.2 можно систематизировать по методологическим аспектам генезиса алмаза и по принципам *P-T* – режимов перехода графит – алмаз.

Систематизация по методологическим аспектам генезиса алмаза:

1. Природный процесс кристаллизации алмазов значительно более сложный в отношении изменения условий роста, состава расплава и времени кристаллизации по сравнению со всеми известными методами синтеза алмаза.

2. Некоторые исследователи, занимавшиеся синтезом алмаза, иногда высказывались и о генезисе природных алмазов, механически перенося тот или другой метод синтеза и его условия в природу. Однако без учета парагенезиса алмаза, результатов минералогического исследования их кристаллов и общегеологических условий формирования алмазоносных пород этот вопрос решаться не может.

3. С другой стороны, некоторые геологи, высказываясь о генезисе алмаза, не учитывали в должной мере экспериментальные данные, что также приводило к ошибочным выводам.

Систематизация по принципам *P-T*-режимов перехода графит – алмаз:

1. Методика синтеза алмаза при высоких статических давлениях ($P = 100$ кбар) и температурах ($T = 1700-1800^\circ\text{K}$) из графита в расплавах металлов и их сплавов, играющих роль катализатора-растворителя. Полученные кристаллы алмаза обычно имеют размеры от десятков микрон до 0,5-1 мм.

2. При синтезе алмаза путем создания условий для прямого перехода графита в алмаз используются высокие давления (300–400 кбар), создаваемые ударными волнами взрыва. Происходит адиабатическое сжатие и возникает высокая температура порядка 1300°K , а полученные алмазы представляют собой порошок, состоящий из зерен размером около нескольких десятков микрон.

3. В методике синтеза алмазов с использованием окислительно-восстановительных реакций из углеродсодержащих соединений освобождается свободный углерод, кристаллизующийся в соответствующих *P-T* условиях в алмаз.

4. Методика синтеза алмазов путем гидролиза в растворах, состоящих из гидроуглеродистых галогенидов и

щелочных металлов, протекает при атмосферном давлении и комнатной температуре: синтезированные алмазы имеют размер от 1 до 10 мк.

5. Методика синтеза алмазов путем наращивания алмазных пленок на грани алмазных затравок при низких давлениях или в небольшом вакууме происходит при температуре около 1000°C и давлении 9 кбар.

6. Метод производства алмазов при статических давлениях и высоких температурах в системе графит + металлический катализатор наиболее детально разработан, например, для Ni, часто используемого для синтеза алмаза. Эти параметры *P-T*- переходов равны: $P = 52,5$ кбар и $T = 1340^{\circ}\text{C}$.

2.3 Систематизация результатов аналитических исследований структуры и свойств природных и синтетических алмазов

Результаты аналитического исследования структуры и свойств природных и синтетических алмазов, а также полученные основные выводы по разделам 2.1 и 2.2 можно систематизировать следующим образом:

1. Аналитическое исследование структуры и свойств природных алмазов показало, что для решения вопросов, связанных с генезисом природных и искусственно полученных алмазов, большое значение представляет точное определение линии фазового равновесия графит – алмаз. На основе достигнутых результатов была составлена обобщенная диаграмма фазового состояния углерода в системе графит – расплав – алмаз.

2. Результаты экспериментальных исследований по определению линии равновесия графит – алмаз представлены в работах [93, 108, 118]. Несмотря на единый принцип определения равновесия (перекристаллизации графита и алмаза в металлических расплавах при

изменении P – T параметров), результаты различаются. Методом аналитического исследования структуры и свойств синтетических алмазов были определены оптимальные параметры фазовых переходов системы графит – расплав – алмаз и составлена диаграмма фазового состояния углерода с выделением участков синтеза алмазов.

3. Результаты аналитических и экспериментальных исследований структуры и свойств природных и синтетических алмазов были систематизированы в виде таблицы.

4. Аналитическое исследование структуры и свойств природных и синтетических алмазов, а также систематизация их результатов позволили усовершенствовать конструкцию плазмохимической установки для синтеза крупных алмазов (патент на полезную модель № FAP 20110086 от 21.11.2011 / авторы Азимов Б.Г. и др., 2011 г.).

Глава III. ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛООБРАЗОВАНИЯ И ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДА В ОКРЕСТНОСТИ ТРОЙНОЙ ТОЧКИ – ТВЕРДОЕ ТЕЛО–ЖИДКОСТЬ–ПАР

Данная глава состоит из трех разделов. Первый и второй разделы посвящены сбору литературных материалов и данных Интернета, соответственно, по плазменным процессам кристаллообразования и по оптическим характеристикам углерода в окрестности тройной точки (твердое тело–жидкость–пар) и результатам их аналитических исследований. В третьем разделе приведены результаты определения оптимальных диапазонов P – T -режимов перехода графита в плазменное состояние углерода на лабораторных плазмотронах.

3.1. Плазменные процессы кристаллообразования и их аналитическое исследование

Среди различных способов сублимации частиц ионов, как известно, предпочтительно распыление мишени (графита) в вакууме потоком плазменных ионов [60]. Ионы испускаются плазмой разряда и ускоряются полем проводящей мишени, имеющей отрицательный потенциал относительно плазмы. В этом случае практически нет температурных ограничений на получение паров углерода.

Приемлемые параметры плазмы для ионного распыления мишеней [61, 62] достигнуты при разработке источников с пучками ионов малого сечения, например, ионных источников на основе отражательного разряда с холодным полым катодом (коробчатая форма катодной полости) [63, 64]. Такие эмиттеры сочетают значительные токи ионных пучков и простоту конструкции. Коробчатая форма катодной полости обеспечивает необходимос

неоднородное распределение концентрации плазмы, способствующее генерированию пучков ионов с высокой плотностью эмиссионного тока [48]. Ионный пучок обычно извлекается через отверстие в отражательном катоде [65, 66]. Известно [67], что распределение ионного тока по катоду в отражательном разряде с полым катодом неоднородно. Это позволяет сосредоточить значительную долю тока эмитируемых плазмой ионов на мишени с высоким отрицательным потенциалом и существенно повысить плотность тока распыляющих мишень ионов и скорость распыления [68].

Таким образом, принятый А.П. Семеновым и И.А. Семеновой подход [60], тип конкретного ионного источника, конструктивная схема, принцип действия и применение для получения углеродных слоев со свойствами алмаза заслуживает самостоятельного обсуждения.

На рис. 3.1 представлена принципиальная упрощенная схема процесса получения углеродных слоев на токопроводящей подложке осаждением ионов и паров углерода в условиях воздействия ионами плазмообразующего инертного газа [60]. Ионы аргона 1 через эмиссионный канал 2 ускоряются напряжением 10 кВ и распыляют графитовую мишень. Пары углерода 3 частично ионизируются быстрыми вторичными электронами 4. Ионы углерода 5 через эмиссионный канал 6 ускоряются напряжением 0,12 кВ и осаждаются на токопроводящей подложке. Часть пара 7 с энергией частиц углерода >10 эВ напрямую выходит через канал 6 и осаждается совместно с ионами углерода 5, образуя углеродный слой 8. Нарастивание слоя происходит при воздействии ионов 9 плазмообразующего инертного газа.

На рис. 3.2 представлена конструктивная схема экспериментального макета источника ионов газов, паров и

ионов углерода [60]. Отражательный разряд с полым катодом, имеющий свойства аномального тлеющего разряда, возбуждается в разрядной камере, образованной катодами 1 и 2 с осевыми отверстиями $\varnothing$ 8 мм и цилиндрическим медным анодом 3 с отверстием $\varnothing$ 16 мм и длиной 12 мм.

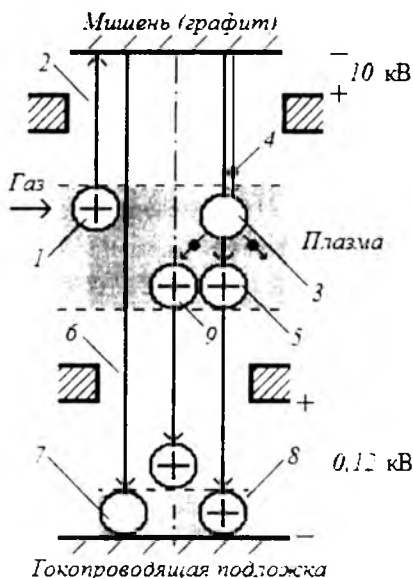


Рис. 3.1. Схема получения углеродных слоев: 1, 9 – ионы плазмообразующего газа (Ar); 2, 6 – эмиссионные каналы; 3, 7 – распыленные атомы углерода; 4 – быстрые вторичные электроны; 5 – ионы углерода; 8 – углеродный слой

Расстояние между отражательным и полым катодами – 10 мм. Анализ влияния радиуса анода и расстояния между катодами показывает, что их увеличение приводит к

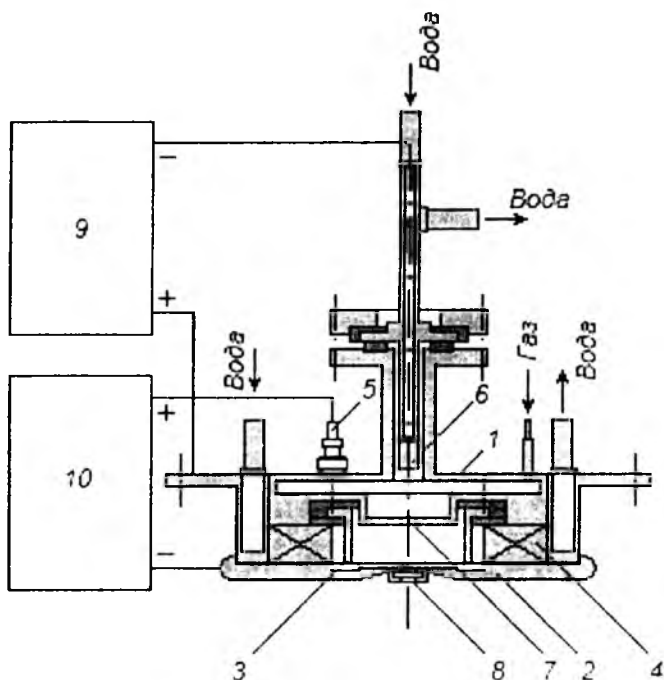


Рис. 3.2. Конструктивная схема ионного источника: 1 - полый катод; 2 - отражательный катод; 3 - анод; 4 - постоянный кольцевой магнит; 5 - внешний электрический разъем; 6 - мишень; 7 - отверстие в полем катоде; 8 - катодная вставка; 9 и 10 – высоковольтные источники питания

снижению концентрации осевой плазмы. Катоды 1 и 2, изолированные от анода 3 фторопластовыми прокладками, изготовлены из магнитной стали и служат полюсными наконечниками кольцевого магнита 4. Продольное магнитное поле в анодной полости с индукцией 0,1 Тл создается кольцевым постоянным ферритовым магнитом 4.

Тепло от катодов и магнита отводится к медному корпусу разрядной камеры, охлаждаемому проточной водой. Анод 3 соединяется внутренним разъемом с внешним электрическим разъемом 5. В центре дна полого катода 1, на изолированном от катода держателе, установлена охлаждаемая водой плоская графитовая мишень 6 диаметром 6 мм.

Расстояние между плоскостью дна полого катода и мишенью – 4 мм. Катодная полость сообщается с анодной полостью через отверстие 7 $\varnothing$ 4 мм. В осевом отверстии катода 2 крепится катодная вставка 8 в форме тора $\varnothing$ 8 мм с проходными отверстиями $\varnothing$ 3,5 мм, образующая эмиссионный канал. Экспериментально подобранные размеры катодной вставки обеспечивают устойчивую плазменную фокусировку ионного пучка, извлекаемого из катодной плазмы дополнительным ускоряющим электродом [63] (на рис. 3.2 ускоряющий электрод не показан). На токопроводящую мишень 6 подается напряжение до 10 кВ от регулируемого источника питания 9.

По схеме процесса (рис. 3.1) с помощью устройства (рис. 3.2) получены наноструктурированные углеродные слои толщиной 50-800 нм на вольфраме [60]. Упрочняющие слои наносили на токопроводящие лезвия и острия осаждением потока пара и ионов углерода при прямом воздействии ионов плазмообразующего инертного газа (высокое напряжение до 10 кВ подается на графитовую мишень, ускоряющее напряжение 0,12 кВ на токопроводящую подложку, рисунки 3.1 и 3.2).

При определении плотности ионного тока, расчетов зависимости концентрации эмитирующей плазмы от тока разряда и образовании ионов в слое были использованы данные [27, 30, 47, 50, 68, 116, 146].

Пары углерода, проходящие через эмиссионный канал, используются для выращивания наноразмерных слоев углерода заданной структуры [68]. Разрядное напряжение подается от стабилизированного источника тока 10 на промежуток «электрически соединенные катоды – анод».

Напряжение горения для разрядных токов 0,1-0,5 А составляет 350-380 В. Рабочий газ – аргон. Его давление в катодной полости достигает 5-13 Па. Газ напускают через отверстие на периферии полого катода.

При подаче напряжения от источника 10 в несколько сотен вольт между катодами и анодом зажигается отражательный разряд. Полый анод 3 заполняется плазмой, слабое свечение которой можно наблюдать через отверстие 8. При определенном критическом токе отражательного разряда протяженность участка катодного падения напряжения l_k перед отверстием 7 становится соизмеримой с поперечными размерами отверстия. В результате ионная оболочка разрывается и плазма проникает в катодную полость. Условие проникновения плазмы [47]

$$l_k \leq r_n, \quad (1)$$

где r_n - радиус отверстия в полости. Проникновение плазмы сопровождается усилением разрядного тока, снижением напряжения горения, появлением тока в катодной полости и ярко светящегося плазменного шнура на оси разряда, что позволяет говорить о разряде с полым катодом. Плазма приобретает высокую эмиссионную способность. При подаче на мишень 6 от источника 9 напряжения до 10 кВ отрицательной относительно катода 1 полярности однократно заряженные ионы аргона из катодной плазмы ускоряются до энергии в несколько килоэлектронвольт и бомбардируют мишень 6. В результате мишень распыляется и одновременно эмитирует

вторичные электроны с энергией, равной энергии ионов. Пары углерода ионизуются в катодной и анодной полостях, часть осаждается на стенки полого катода, часть проникает в эмиссионный канал. Пары углерода со стенок тут же распыляются, но уже ионами, ускоренными в катодном падении напряжения $U_k \sim 0,85U_p$ (где U_p - напряжение горения разряда 350-380 В), так как пороговая энергия распыления существенно меньше U_k . При этом атомы пара получают кинетическую энергию, превышающую энергию связи (сублимации поверхности), которая составляет 0,645-8,760 эВ [116]. Заметный вклад в снижение потерь пара углерода дает распыление ионами пара со стенок катода.

Результаты [116], отражающие зависимости тока распыляющих ионов от тока разряда I_p , приведены на рис. 3.3 (см. кривые 2, 3 и 4).

При нулевом напряжении источника питания 9 тепловой ионный ток на мишень линейно растет (кривая 1, благодаря увеличению концентрации ионов в невозмущенной плазме вблизи мишени 6 (рис. 3.2).

Плотность ионного тока определена соотношением Бома [47]:

$$j_i = 0,4en_i \left(\frac{2kT_e}{M_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

где n_i - концентрация плазмы; T_e - электронная температура; k - постоянная Больцмана; M_i - масса иона; e - заряд электрона.

Характерной особенностью зависимостей 2, 3 и 4 на рис. 3.3 является их немонотонность, что может быть обусловлено немонотонной зависимостью $n_i(I_p)$ [30]. Расчет зависимости концентрации эмитирующей плазмы от тока разряда из выражения эмиссионного тока [30]

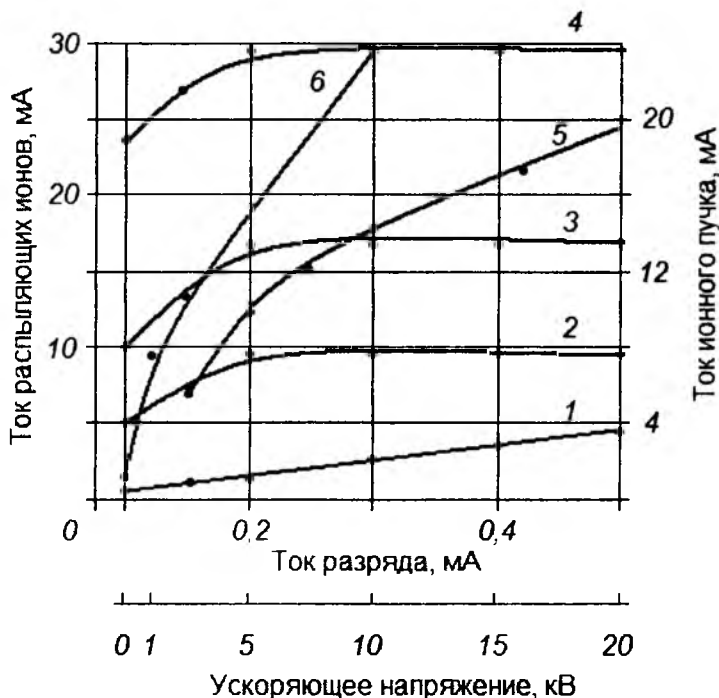


Рис. 3.3. Зависимости тока распыляющих ионов на мишень (1-4) от тока разряда: (напряжение разряда $U_p=350$ В, ускоряющее напряжение U , кВ: 0 (1), 1 (2), 5 (3), 10 (4); рабочий газ – аргон; графитовая мишень); **зависимости тока ионного пучка (5), содержащего ионы (Ar^+ + C^+) и тока распыляющих ионов на мишень (6) от ускоряющего напряжения (ток разряда $I_p=0,2$ А)**

$$I_i = \eta n_i (R - K n_i^{-\frac{1}{2}} U_k^{\frac{3}{4}})^2, \quad (3)$$

где $\eta = e \left(\frac{\pi k T_e}{2m} \right)^{\frac{1}{2}}$; R - радиус эмиссионного канала;

$$K = \left(\frac{ekT_e}{1,21\epsilon_0^2} \right)^{\frac{1}{4}}; \epsilon_0 - \text{диэлектрическая постоянная}; n_i \sim AI_p; A$$

- коэффициент пропорциональности показывает, что при $I_p > 0,25$ А [30] концентрация плазмы в эмиссионном канале слабо зависит от тока разряда. Экспериментально наблюдаемые перегибы на кривых 2, 3 и 4 при $I_p \sim 0,2$ А качественно согласуются с ходом расчетной зависимости $n_i(I_p)$ [30]. С другой стороны, с определенными допущениями плотность ионного тока в бесстолкновительном приближении может выражаться «законом степени 3/2»:

На кривой 5 представлена зависимость тока ионного пучка от ускоряющего напряжения (рис. 3.3). Пучок ионов, содержащий ионы пара мишени и газа, извлекается через осевой эмиссионный канал в катодной вставке 8, при подаче напряжения положительной относительно ускоряющего электрода полярности до 20 кВ на отражательный катод 2, (на рис. 3.2 дополнительный высоковольтный источник питания и ускоряющий электрод не показаны). При токе разряда 0,2 А и ускоряющем напряжении 1-20 кВ получен пучок ионов газов и металлов или газов и углерода с током 5-20 мА.

Как показали эксперименты [27], с ростом ускоряющего напряжения при постоянном токе разряда ток распыляющих ионов быстро возрастает (рис. 3.3, кривая 6). Хотя извлекаемый из плазмы ионный ток не ограничивается пространственным зарядом, всегда является током насыщения и не зависит от ускоряющего (извлекающего) напряжения. Вероятными причинами наблюдаемого роста ионного тока является увеличение d с

ростом U . Кроме того, возможно усиление ионизационных процессов в слое d в результате ионно-электронной эмиссии и ионного распыления мишени 6. Так как коэффициент ионно-электронной эмиссии пропорционален энергии ионов и при энергии 2 кэВ приближается к единице [146], ток вторичных электронов в цепи мишени может оказаться соизмеримым с током ионов.

Ток на мишень можно выразить в простейшем случае соотношением

$$I = I_i + \gamma I_i + i, \quad (4)$$

где I_i - ионный ток из плазмы; γI_i - ток ионно-электронной эмиссии; i - ток от ионов, появившихся в результате ионизационных процессов в слое пространственного заряда между плазмой и мишенью; γ - коэффициент ионно-электронной эмиссии. Образование ионов в слое определяется числом ионизаций за единицу времени на элементе длины dx

$$dN_i = \frac{N_e \omega_i dx}{\lambda_e}, \quad (5)$$

где N_e - число вторичных электронов; ω_i - вероятность ионизации; λ_e - длина свободного пробега электронов в газе.

С учетом $N_e = \frac{\gamma I_i}{e}$ и $\lambda_e = \frac{\lambda_{eo}}{p}$ соотношение (5)

преобразуется к виду

$$di = \frac{\gamma I_i \omega_i p dx}{\lambda_{eo}}, \quad (6)$$

где λ_{eo} - длина свободного пробега электронов в газе при давлении 133,3 Па; p - давление газа. Используем выражение Моргулиса для вероятности ионизации

$$\omega_i = \alpha(u - U_i) e^{-\frac{(u - U_i)}{\beta}}, \quad (7)$$

где α и β – константы, зависящие от рода газа; U_i – потенциал ионизации. С учетом замены переменной x на переменную u , интегрируя (8) по u в пределах от U_i до U , получим

$$i = \left[1 - \left(\frac{U - U_i + \beta}{\beta} \right) e^{-\frac{(U - U_i)}{\beta}} \right] \frac{\gamma_i p \alpha d \beta^2}{\lambda_{eo} U}. \quad (8)$$

При $U \gg \beta$ соотношение (8) преобразуется к виду

$$\frac{i}{\gamma_i} \sim \frac{p \alpha d \beta^2}{\lambda_{eo} U}. \quad (9)$$

Отношение $\frac{i}{\gamma_i}$ характеризует вклад в

ионизационные процессы ионно-электронной эмиссии. Подставляя в (9) табличные значения [50] $\lambda_{eo} = 0,438$ мм, $\alpha = 1,3 \cdot 10^{-2}$ В⁻¹, $\beta = 110$ В и экспериментальные значения $d = 4$ мм, $p = 5$ –13 Па, $U = 10$ кВ, находим, что ток от ионов, образованных в слое пространственного заряда за счет λ -процессов, в 10^2 раз меньше тока ионно-электронной эмиссии. Наблюдаемый рост ионного тока может быть обусловлен снижением потерь плазменных ионов на стенках канала при перемещении плазменной поверхности с ростом напряжения отрицательной полярности на мишени и завышением ионного тока ионно-электронной эмиссией.

Результаты исследования поверхности углеродных слоев атомно-силовой микроскопией (Digital Instruments, Nanoscope 3, contact mode, Si₃N₄ type) свидетельствуют о том, что наблюдается глобулярная стадия роста с поверхностным размером частиц 50 нм и высотой 5 нм.

Средняя высота неровностей поверхности составляет 6,425 нм (рис. 3.4 и 3.5).

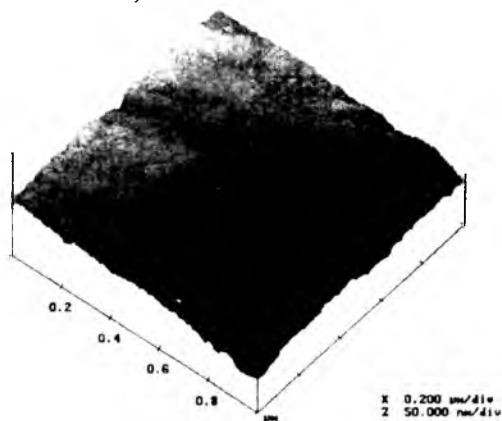


Рис. 3.4 Структура поверхности углеродного слоя

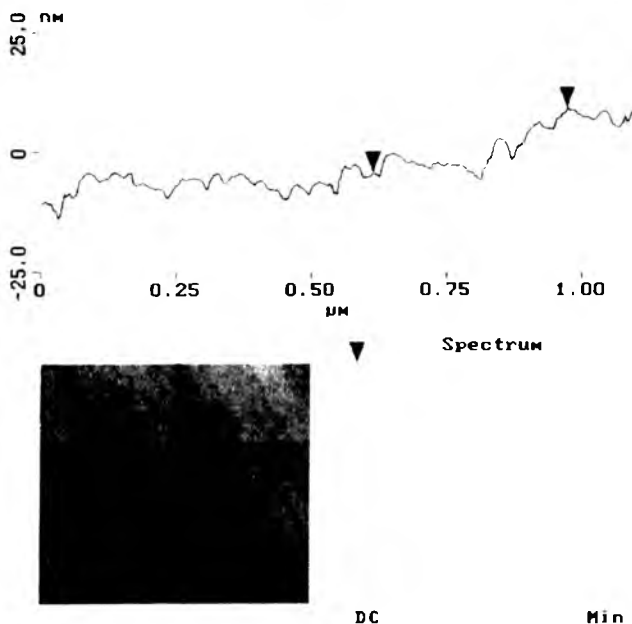


Рис. 3.5 Профилограмма поверхности углеродного слоя

Основных выводов по разделу 3.1 можно сформулировать следующим образом:

1. По данным [60] при ускоряющем напряжении до 10 кВ и токе разряда 0,2-0,5 А плотность потока распыляющих ионов из катодной плазмы достигает 100 мА/см². Осаждение части распыленных паров мишени на внутренней стенке полого катода свидетельствует о важной роли процесса вторичного распыления в повышении эффективности ионизации паров углерода.

2. В стационарном режиме горения разряда при устойчивой высоковольтной дуге до 20 кВ и эксплуатационном ресурсе катодной вставки - 250-300 ч доля ионов углерода в извлекаемом пучке составляет 0,05-0,10 [69].

3. Свойства выращенных слоев углерода: теплопроводность - $(1,18-1,19) \cdot 10^3$ Вт/(м·К), удельное электрическое сопротивление - 10^{12} Ом·м, коэффициент трения по стали - 0,08, термостойкость в инертной среде - 1673 К, шероховатость R_z - 6,425 нм, микротвердость - $\sim 10^{10}$ кг/м², работа выхода - 0,332 эВ.

3.2 Оптические характеристики углерода в окрестности тройной точки – твердое тело-жидкость-пар и её аналитическое исследование

На основе целенаправленного подбора и анализа литературных материалов и данных Интернета по оптическим характеристикам углерода в окрестности тройной точки (твердое тело-жидкость-пар) и был определен ряд источников, содержащих необходимые данные для аналитического исследования с целью определения оптимальных диапазонов *P-T*- режимов перехода графита в плазменное состояние углерода на лабораторных плазмотронах [12, 13, 18, 21, 23, 26, 41-45,

49, 53, 58, 70, 77, 78, 82, 84, 86, 94, 96, 98, 100, 113, 119, 120, 121, 132, 137, 145, 156].

Построение полной фазовой диаграммы углерода при высоких температурах всегда являлось целью ученых и экспериментаторов, поскольку позволяло прогнозировать его свойства, необходимые для практических приложений (см. раздел 2.2). Современная энергетика потребовала знания физических свойств углерода при высоких температурах, включая его жидкое состояние. Основной проблемой при этом оставалось измерение истинной температуры образца [58], так как при нагреве графита имеются дополнительные особенности, связанные с его сложной структурой, анизотропией, сублимацией из твердой фазы, зависимостью плотности от способа изготовления и т.д.

В последние годы наметилось значительное расхождение экспериментальных данных, относящихся к температуре плавления графита [58]. В работах [12, 13] "предсказываются" параметры тройной точки, заметно отличные от принятых в настоящее время: давление $P_t \sim 1$ бар, температура $T_m \approx 4000$ К" [58, с. 931]. Главное отличие результата, приведенного в [12], от других многочисленных измерений последних лет – низкое значение регистрируемой температуры плавления графита (3700 и 4000 К), фактически совпадающее с данными [156].

Ниже в табл. 3.1 систематизированы результаты ряда экспериментальных работ [18, 23, 41-44, 78, 84, 86, 98, 113, 120, 132, 137] для температуры плавления графита в зависимости от времени нагрева с указанием метода нагрева.

Экспериментальные данные Л.Ф. Верещагина [23], по мнению А.И.Савватимского [58], противоречивы, так как фактически одним и тем же методом оптической пирометрии получены различные результаты (см. табл. 3.1

Таблица 3.1. Систематизация результатов экспериментальных работ по температуре плавления графита в зависимости от времени нагрева с указанием метода нагрева (составлена по данным [18, 23, 41, 42, 44, 78, 84, 86, 98, 113, 120, 132, 137])

Время нагрева	Скорость нагрева, $K\ c^{-1}$	Температура плавления T, K (метод)	Давление P , бар	Литература
Несколько секунд	1×10^3	4650 (1963 г.) (ток) 4040 (1968 г.) (ток)	100 (в газе, с использованием твердотельного световода); 100 (при запрессовке образца в прозрачную соль NaCl)	[23]
10 с	5×10^2	5000 ± 200 (лазер)	100	[41, 42].
8 нс x 1000 (усреднено за 1000 импульсов)	$\geq 4,8 \times 10^9$	$(4765-5000) \pm 200$ (лазер)	Сумма измеренных парциальных давлений дает ≈ 100 бар при 4979 К	[113]
20-30 мс	$1,6 \times 10^3$	4800 ± 150 (лазер)	110-2500	[132]
15 мс	3×10^3	4530 ± 150 (ток)	140-200	[98]
2 мс	$2,3 \times 10^6$	> 4700 (ток)	1000	[78]
1,7 мс	3×10^6	5080 ± 70 (ток)	1000-2000	[84].
0,7 мс	$6,8 \times 10^6$	4750 ± 150 (лазер)	150	[18, 86].
~ 20 мкс	$2,4 \times 10^5$	4900 ± 200 (ток)	3000	[137]
1 мкс	$4,8 \times 10^9$	4800 ± 200 (ток)	≥ 1000	[44, 120]

номер 1). Данные [41, 42] и [113] (табл. 3.1, номера 2 и 3) получены по изменению наклона зависимости давления насыщения от температуры с использованием одного метода оценки. Результаты почти одинаковы (4765-5000 К), но скорость нагревания отличается в $\sim 10^7$ раз. В работе [113] рассчитаны парциальные давления, сумма которых составила ~ 100 бар при температуре 4979 К. Таким образом, в [113] независимыми измерениями получены температура плавления графита и соответствующее ей давление пара графита порядка 100 бар.

Анализ данных [18, 23, 41, 42, 44, 78, 84, 86, 98, 113, 120, 132, 137], систематизированных в табл. 3.1. показывает, что имеются две группы измерений: с быстрым нагреванием, которые дают температуру плавления графита 4530 -5080 К, и с медленным нагреванием (в течение нескольких минут и более), которые дают 3700 или 4000 К. Различие в результатах этих двух групп связано с разными возможностями температурных измерений на образцах графита, которые начинают сублимировать еще в твердой фазе при низком давлении внешней среды [58].

Данный экспериментальный факт вынудил авторов [18, 86] ограничить свободный объем над поверхностью графита (над поверхностью графита укреплялась кварцевая пластина на расстоянии 20-150 мкм). Это обеспечило прозрачность тонкого слоя пара над поверхностью и отсутствие выделения энергии лазерного излучения в самом конденсирующемся паре над поверхностью. В результате в [18, 86] получена температура плавления графита 4750 ± 150 К при давлении 150 бар.

В 1981 г. был опубликован подробный обзор [77] экспериментальных работ (за 1914- 1981 гг.) по нагреву графитовых образцов. В этом обзоре приводятся свидетельства о трудностях различных авторов "... в измерении температур, близких к плавлению, из-за

появления пара углерода, существенно занижавшего температуру" [77, с. 637].

В.Н. Сенченко и М.А. Шейндлин [70] считают, что "количество пара резко возрастает при приближении к температуре сублимации графита, т.е. при $T > 3000$ К. Ослабление в слое конденсированного пара приводит к трудно учитываемому занижению яркостной температуры, которое возрастает с ростом температуры" [70, с. 496].

В [41] указывается, что "надежно следы расплава удавалось обнаружить при давлениях выше 150 бар" [41, с. 704]. В работах [18, 86] после опыта наблюдались затвердевшие кристаллы размером до 200 мкм и только для давлений, больших 100 бар. Для меньших давлений такие кристаллы переплавленного графита не наблюдались.

В [12] приводятся аргументы в пользу тройной точки при низком давлении, в частности, обнаружение затвердевших капель переплавленного графита в опытах с электрической дугой при атмосферном давлении. Такие капли наблюдались также при электрических разрядах в вакууме [53]. Исследование отмеченного факта в [43, 53] показало, что высокое давление (вплоть до 400 бар) формируется в прикатодной зоне еще в твердом графите. "Условия для плавления графита создаются не только в эмиссионной зоне, но и на расстоянии в десятки микрон от этой зоны" [53, с. 106]. Оценка температуры графитового катода [43, 53] в этой зоне дает 5500 К. Очевидно, что затвердевшие капли графита могут появиться и при низком давлении окружающей среды. Подобные капли были обнаружены при низком давлении также в опытах [156] при нагреве лазерным излучением сбоку вращающегося стержня графита. Термоупругие напряжения в стержне могли создать (по аналогии с [43, 53]) в отдельных точках давление более 100 бар.

Анализируя результаты работ [21, 26, 44, 45, 49, 78, 84, 94, 119, 120, 121], приведенных в табл. 3.1, можно заключить, что удельная введенная энергия ($10,4\text{--}10,5 \text{ кДж г}^{-1}$), соответствующая началу плавления графита, надежно установленная в экспериментальных исследованиях величина. Принимая среднюю теплоемкость твердого графита при высоких температурах $C_p \sim 3,0\text{--}3,2 \text{ Дж г}^{-1} \text{ К}^{-1}$ (табл. 3.2) и зная, что энтальпии $6,3 \text{ кДж}$ соответствует температура 3500 К или $7,1 \text{ кДж г}^{-1}$ соответствует 3800 К (стационарные данные института НИИГрафит) [21], можно рассчитать температуру плавления графита. Получим $T_{\text{пл}} = 4900\text{--}4600 \text{ К}$, но не $3700\text{--}4000 \text{ К}$, как утверждается в работах [12, 13].

Как известно, графит – это сложная структура с различными коэффициентами расширения в плоскостях "а" и "с". Большинство современных экспериментаторов давно уже работают с образцами высокоориентированного графита квадратного сечения (плотность $2,26 \text{ г см}^3$), при нагревании которых электрическим током обеспечивается независимое расширение по двум осям [44, 78, 84, 120, 121].

В работах [44, 45, 120, 121] получен результат по температуре плавления с применением твердотельных световодов ($4800 \pm 200 \text{ К}$), энтальпии в начале плавления ($10,5 \text{ кДж г}^{-1}$), теплоте плавления (10 кДж г^{-1}), теплоемкости ($4,2 \text{ Дж г}^{-1} \text{ К}^{-1}$) жидкого углерода. Измерено также удельное электросопротивление жидкого углерода: 730 мкОм см ($\pm 7 \%$) для плотности $1,8 \text{ г см}^3$ (давление – десятки кбар). По оценкам разных авторов тепловое расширение графита при плавлении составляет 70% [120] (давление $P < 1 \text{ кбар}$), 45% [121], 50% [119].

В [137] демонстрируется снимок образца цилиндрического графита с отдельными ярко светящимися на поверхности пятнами как свидетельство неоднородного

Таблица 3.2.
СИСТЕМАТИЗАЦИЯ ДАННЫХ ОБ ЭНТАЛПИИ И ТЕПЛОЕМКОСТИ
ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ГРАФИТА В ТОЧКЕ ПЛАВЛЕНИЯ

№	Автор, год, ссылка. Метод, вид графита, плотность	Энтальпия в начале плавления H_{me} , кДж г ⁻¹	Соответ- ствующее давление, кбар	Температура плавления, К. Теплоемкость
1	2	3	4	5
1	Bundy, 1963 [23]. Импульс тока (несколько миллисе- кунд); спектроскопи- ческий; 1,6 г см ⁻³	10,45 12,2 (H_{me} определено по наде- жно электросопротивле- ния в начале плавления)	9-31 и 67-97 50 - 60	Не определены
2	Бучнев и др., 1984 [24]. Стационарное исследование графита марки УТВ-1Т и стеклоуглерода	7,1 ($T = 3800$ К)	0,1	4890(оценка) Температура измерялась эта- лонным оптическим пиро- метром ЭОП-66 до 3818 К в аргоне при атмосферном давлении. $Cr(3800 \text{ К}) = 2,5$ Дж г ⁻¹ К ⁻¹ (измерение); $Cr(4500 \text{ К}) = 3,3$ Дж г ⁻¹ К ⁻¹ (экстраполяция)
3	Лебедев и др., 1986 [25]. Импульс тока (десятки мкс); УТВ-1Т (2,26 г см ⁻³) и пиролитический (~ 2 г см ⁻³)	10 (оценка) Опыты в воде, капилляры в кварцевых капиллярных трубках. Выполнен анализ однородного нагрева гра- фита различной плотности. Для введенной энергии 18 кДж г ⁻¹ расширение образца составило 68 %	~ 1	—
4	Шейншлин и др., 1988 [11]. Импульс тока (1 2 мс); пиролитический, плотность ~ 2 г см ⁻³ [11]; предположительно УТВ-1Т 2,14-2,17 г см ⁻³ [26]	9,1 ($T = 4500$ К). Пирометр фокусиро- вался на плоскость "с" анизотропного образца квадратного сечения.	1	При 4700 К графит еще не плавится (5 опытов). Получена зависимость энтальпии (погрешность 2,5 %) от температуры. $Cr = 3,1$ Дж г ⁻¹ К ⁻¹ (для 4500 К)

1	2	3	4	5
5	Baitin et al., 1990 [12]. Импульс тока (2 мс); графит УПВ-1ТМО, плотность 2,26 г см. ⁻³	10,4 Начало температурного плато плавления фиксировалось (на плоскости "а")	1-2	5080 ± 70 К (измерено при излучательной способностях жидкого графита 0,6)
6	Коробенко и др., 1998 [27]; Kogobenko et al., 1999 [28]. Импульс тока (1,5 мкс); графит УПВ-1Т	а) 12 (источное значение) Фиксация пирометром на плоскости "а". б) 10,5. Фиксация плато плавления пирометром на плоскости "с".	~ 1 Десятки килобар	5000 ± 500 $СР(тверд.) = 3,2 \text{ Дж г}^{-1} \text{ К}^{-1}$; $СР(жидк.) = 4 \text{ Дж г}^{-1} \text{ К}^{-1}$ (измерено)
7	Kerley et al., 2001 [29]. Создано уравнение состояния графита при температуре от 0 до 10^8 К	9 (Оценка, полученная при моделировании различных экспериментов)	Давление в тройной точке 170 бар (оценка)	Температура в тройной точке 4660 К (оценка)
8	Коробенко. 2001 [16, 17]. Импульс тока (1,5 мкс); графит УПВ-1Т	а) 10,5 Фиксация плато плавления пирометром на плоскости "а" (введена поправка на охлаждение поверхност- ного слоя при плотном контакте со стеклом) б) Плавающая модель графитового черного тела с калибровкой по плавлению модели черного тела вольфрама при 3690 К (запрессовано в смоле)	~ 1	$С''(жидк.) = 4,2 \text{ Дж г}^{-1} \text{ К}^{-1}$ (измерено) $T_{пл} = 4800 \pm 200 \text{ К}$ (измерено)

нагрева электрическим током графита малой исходной плотности.

Не случайно авторы [137] утверждают: "Данный графит не годится для исследования жидкого состояния".

Весьма квалифицированно выполненная работа [132] по импульсному лазерному нагреву графитов показала отсутствие плато плавления в стадии нагрева образца графита низкой плотности- $1,55 \text{ г см}^{-3}$ (имеется только точка перегиба на растущем сигнале пирометра). Чтобы получить температурное плато при нагреве, необходимо использовать лазер с очень равномерным тепловыделением по пятну нагрева. В [132] эта равномерность выдерживалась в пределах 5%, а в [18, 86] она еще выше. В работах [18, 86] температурное плато было получено при нагреве высоко ориентированного графита (плотность $2,25 \text{ г см}^{-3}$), причем после опыта наблюдался пологий кратер с плоским дном, что свидетельствует об однородном тепловыделении по площади пятна нагрева.

На рис. 3.7, построенный по данным [100], на равновесной фазовой диаграмме показан путь нагрева высокоориентированного пиролитического графита (HOPG) при нагреве фемтосекундным лазерным импульсом, при воздействии которого отсутствует расширение, а следовательно, давление растёт от момента начала нагревания. Получение равновесных теплофизических свойств углерода при таком быстром лазерном нагреве остается проблематичным с точки зрения не только равновесности процесса нагрева, но и однородности состояния.

По данным [44, 45, 120, 121], при нагреве графита HOPG импульсом электрического тока реализуется объёмное тепловое деление, что выгодно отличает его от лазерного нагрева с поверхности. Известно, что время передачи энергии от электронной подсистемы к решетке

металла составляет ~ 1 пс (теоретические оценки [82] совпали с результатами эксперимента [96]). Электросопротивление жидкого углерода при высоком давлении составляет около 600 мкОм см [45, 100], что близко к электросопротивлению расширенных жидких металлов при высоком давлении [145]. Поэтому импульсный нагрев графита электрическим током (при времени воздействия значительно больше 1 пс) может соответствовать равновесной фазовой диаграмме. При микросекундном времени нагрева графита НОРГ импульсом электрического тока (плавление при давлении 5-15 кбар) путь нагрева углерода в экспериментах [44, 45, 120, 121] был близок тому, который указан на рис. 3.6.

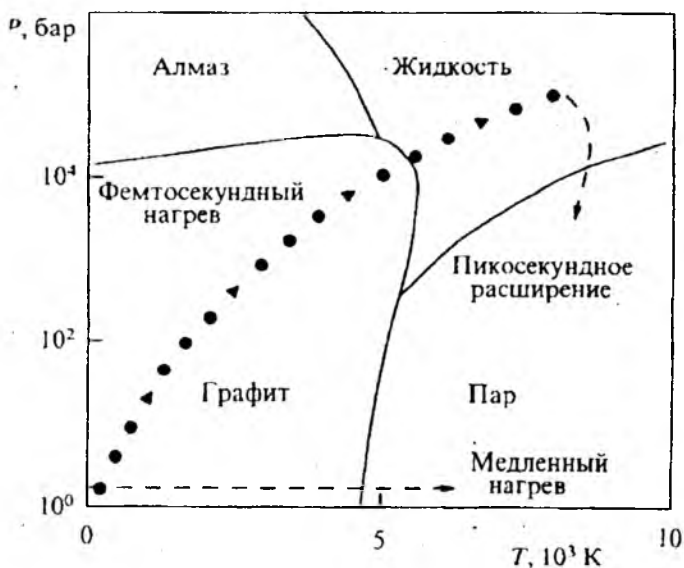


Рис. 3.6. Равновесная фазовая P - T -диаграмма углерода и путь фемтосекундного лазерного нагрева высокоориентированного графита НОРГ

Таким образом, проанализированный материал показывает, что начиная с 1963 г. из 10 научных центров разных стран только в двух (A.G. Whittaker [156] и [12, 13]) получена низкая температура плавления графита (3700-4000°K) (если исключить работу Л.Ф.Верещагина [23] как неопределенную по своему двойному результату). В большинстве других обоснованно представлена температура плавления 4530-5080 К. Это различие, по мнению [58], больше, чем экспериментальная погрешность, и выводы авторов статьи [12] могут создать неправильное представление о плавлении графита.

Основные выводы по разделу 3.2. можно систематизировать следующим образом:

1. В последние годы наметилось значительное расхождение экспериментальных данных, относящихся к температуре плавления графита, в частности в работах [12, 13] "предсказываются параметры тройной точки, заметно отличные от принятых в настоящее время: давление $P_T \sim 1$ бар, температура $T_m \approx 4000^\circ\text{K}$ ".

2. Экспериментально установлено, что количество пара резко возрастает при приближении к температуре сублимации графита, т.е. при $T > 3000$ К. Ослабление в слое конденсированного пара приводит к трудно учитываемому занижению яркостной температуры, которое возрастает с ростом температуры [70, с. 496].

3. Методологический подход синтеза алмаза и по классической теории *P-T* – режимов перехода графит – раствор – алмаз требует колоссальных энергетических затрат, которые серьезно влияют на стоимость искусственных алмазов и, соответственно, намного повышает их по сравнению с природным алмазом.

3.3 Определение оптимальных диапазонов P – T -режимов перехода графита в плазменное состояние углерода на лабораторных плазмотронах

Результаты аналитических исследований плазменных процессов кристаллообразования и оптических характеристик углерода в окрестности тройной точки твердое тело-жидкость-пар, рассмотренные нами в разделах 3.1 и 3.2, проведенные с целью определения оптимальных диапазонов P – T -режимов перехода графита в плазменное состояние углерода на лабораторных плазмотронах можно систематизировать следующим образом:

1. Основным методом производства синтетических алмазов и алмазных порошков остается преобразование графита в алмаз, в которых оптимальными диапазонами P – T -режимов являются: температура до 1600°C , давление около 6 ГПа в присутствии катализаторов – high-pressure-high-temperature, HPHT-метод.

2. Альтернативными методами получения синтетических алмазов являются детонационный синтез из взрывчатых веществ (ультрадисперсные алмазы) и химическое осаждение из паровой (газовой) фазы – Chemical Vapour Deposition, CVD-метод.

3. При ускоряющем напряжении до 10 кВ и токе разряда 0,2-0,5 А плотность потока распыляющих ионов из катодной плазмы достигает 100 мА/см^2 .

4. В стационарном режиме горения разряда при устойчивой высоковольтной дуге до 20 кВ и эксплуатационном ресурсе катодной вставки - 250-300 ч

доля ионов углерода в извлекаемом пучке составляет 0,05-0,10.

5. Свойства выращенных слоев углерода: теплопроводность - $(1,18-1,19) \cdot 10^3$ Вт/(м·К), удельное электрическое сопротивление - 10^{12} Ом·м, коэффициент трения по стали - 0,08, термостойкость в инертной среде - 1673 К, шероховатость R_z - 6,425 нм, микротвердость $\sim 10^{10}$ кг/м², работа выхода - 0,332 эВ.

6. В последние годы наметилось значительное расхождение экспериментальных данных, относящихся к температуре плавления графита, в частности в работах [12, 13] "предсказываются параметры тройной точки, заметно отличные от принятых в настоящее время: давление $P_t \sim 1$ бар, температура $T_m \approx 4000$ К".

7. Экспериментально установлено, что количество пара резко возрастает при приближении к температуре сублимации графита, т.е. при $T > 3000$ К. Ослабление в слое конденсированного пара приводит к трудно учитываемому занижению яркостной температуры, которое возрастает с ростом температуры [70, с. 496].

8. Методологический подход синтеза алмаза и по классической теории *P-T*-режимов перехода графит - раствор - алмаз требует колоссальных энергетических затрат, которые серьезно влияют на стоимость искусственных алмазов и, соответственно, намного повышает их по сравнению с природным алмазом.

Глава IV. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОНСТРУКЦИИ И ТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛАБОРАТОРНЫХ ПЛАЗМОТРОНОВ ПО ИЗМЕРЕНИЮ P – T -РЕЖИМОВ ПЕРЕХОДА ГРАФИТА В ПЛАЗМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ УГЛЕРОДА

Данная глава состоит из трёх разделов. В первом разделе приведен краткий обзор собранных литературных материалов и данных Интернета по лабораторным плазмотронам, снабженным измеряющими средствами для определения параметров перехода графита в плазменное состояние углерода. Во втором разделе характеризуются предварительные результаты исследования технических характеристик лабораторных плазмотронов, снабженных измеряющими средствами для определения параметров перехода графита в плазменное состояние углерода.

В третьем разделе даны результаты анализа по определению оптимальных диапазонов P – T -режимов перехода графита в плазменное состояние углерода на лабораторных плазмотронах.

4.1. Лабораторные плазмотроны, снабженные измеряющими средствами для определения параметров перехода графита в плазменное состояние углерода

При написании данного раздела мы исходили из следующих основных положений.

Во-первых, технологии синтеза алмаза по классической теории P – T -режимов перехода графит – раствор – алмаз посвящен ряд специальных работ, по этой причине данная технология нами будет рассмотрена сжато.

Во-вторых, в настоящее время при синтезе фуллеренов широко пользуются лабораторными плазмотронами, снабженными измеряющими средствами оптимальных параметров сублимации графита в

плазменное состояние углерода, поэтому мы уделили особое внимание методике и технологии этих исследований (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Систематизация сбора литературных материалов и данных Интернета по лабораторным плазмотронам, снабженным измеряющими средствами плазменных процессов и источников паров и ионов углерода

Наименование методов работ	Количество просмотренных источников	Цифры источников (ссылки)
Метод высокого давления	12	23-25, 28, 54, 160-162
Метод лазерного испарения графита	35	37, 38, 40, 158
Метод термического испарения графита	14	37, 38, 122, 129
Метод дугового контактного разряда	48	37, 38, 109
Совершенствованный дуговой метод	5	14-17, 35, 36,
MPTCVD-метод осаждения алмазной пленки	14	39, 71-75, 112, 148,
CVD-метод с нитью накала	8	127, 128, 135, 159
Микроволновый CVD-метод	12	97, 106, 111, 115
Детонационный метод синтеза алмазов	17	99
Метод выращивания ювелирных синтетических алмазов	7	23-25, 93-95, 108
Всего	172	42

В-третьих, в данное время актуальным направлением работ в области синтетических алмазов является выращивание поликристаллических алмазных пленок и алмазных порошков на основе сублимации частиц углерода, технология которых является очень близкой нашим исследованиям.

Опираясь на эти факты, при сборе данных по лабораторным плазмотронам мы также уделили особое внимание на следующие альтернативные методы получения синтетических алмазов: детонационный синтез из взрывчатых веществ (ультрадисперсные алмазы); химическое осаждение из паровой (газовой) фазы – Chemical Vapour Deposition, CVD-метод; плазмохимический способ синтеза углеродных наноструктур с использованием сублимации углеродсодержащих веществ в потоках плазмы, генерируемых в электродугowych (ЭДУ) или высокочастотных (ВЧ) индукционных плазмотронах.

В табл. 4.1 нами систематизирован материал сбора литературных материалов и данных Интернета по лабораторным плазмотронам, снабженным измеряющими средствами плазменных процессов и источников паров и ионов углерода следующим образом. В первой и во второй графах таблицы даны, соответственно, порядковый номер и наименование методов работ. В третьей графе приведено общее количество просмотренных нами источников по каждой тематике. В четвертой графе приведены цифры источников, использованных нами при написании раздела 4.

Таким образом, собранный литературный материал и данные Интернета по лабораторным плазмотронам согласно методико-технологическим характеристикам разделены на 10 видов и систематизированы в виде таблиц, которые будут рассмотрены в следующем разделе.

4.2 Исследование технических характеристик лабораторных плазмотронов, снабженных измеряющими средствами для определения параметров перехода графита в плазменное состояние углерода

В данном разделе на основе аналитических исследований конструкции и технических характеристик лабораторных плазмотронов по измерению P – T -режимов сублимации частиц углерода попытаемся определить оптимальные диапазоны параметров перехода графита в плазменное состояние углерода. Для решения данного вопроса кратко рассмотрим передовые технологии получения синтетических алмазов. К ним относятся: метод высокого давления, метод лазерного испарения графита, метод термического испарения графита, метод дугового контактного разряда, совершенствованный дуговой метод, MPTCVD-технология осаждения алмазной пленки, CVD-метод с нитью накала, микроволновый CVD-метод и детонационный синтез ультрадисперсных алмазов.

Метод высокого давления

Согласно теории [23, 24, 28, 93, 94, 160], алмаз представляет собой стабильную кристаллическую форму углерода уже при давлениях примерно 20 000 атм, но при давлениях в 425 000 атм при комнатной температуре и 70 000 атм при температуре красного каления превращение графита в алмаз не происходило. В то же время алмаз при нормальном атмосферном давлении ведет себя как вполне стабильная фаза.

Развитие исследований по созданию аппаратов высокого давления связано с именем пионера исследований в области физики высоких давлений, лауреата Нобелевской премии, профессора Гарвардского университета П.У. Бриджмена [28, 160]. Превращение алмаза в графит может быть осуществлено при нагреве

примерно до 1500°C и это позволило предположить, что для обратного превращения при высоких давлениях необходимы температуры того же порядка.

Первым исследователем, которому посчастливилось осуществить синтез алмаза, был американский ученый – доктор Трейси Холл [28]. Аппарат для синтеза алмаза, предложенный Холлом (рис. 4.1 и 4.2), назывался "белт" (пояс), потому что центральная часть, где происходит синтез алмазов, поддерживалась кольцом из карбида вольфрама с бандажом из высокопрочной стали. Два конических поршня приводились в движение с помощью большого гидравлического пресса из упрочненной стали. Полученные синтетические алмазы были техническими.

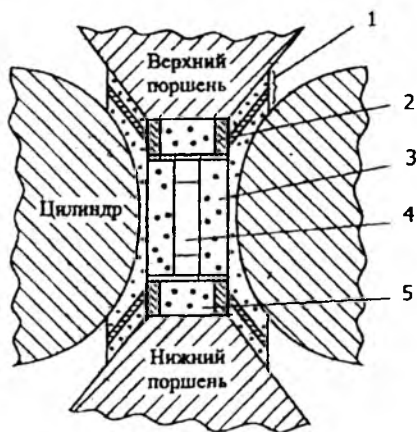


Рис. 4.1. Аппарат высокого давления типа «белт»: 1 – уплотнение, 2 – электроввод, 3 – держатель образца, 4 – нагреваемый объем, 5 – изолятор

Согласно патенту "Дженерал электрик" [28, 93, 94], типичная шихта в реакционной камере представляет собой смесь 5 частей графита, 1 части железа, $1/3$ части марганца и $1/3$ части пятиоксида ванадия. Эту смесь запечатывали и

нагревали до 1700°C под давлением 95 000 атм в течение 2 мин, затем охлаждали до 1500°C за 8 мин. Сейчас в качестве растворителя чаще всего используют смесь никеля и железа, позволяющую осуществить синтез алмаза при менее жестких условиях, например, при 50 000 атм и 1400°C .

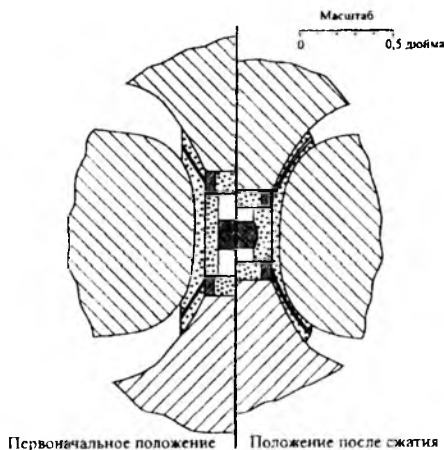


Рис. 4.2. Схема, иллюстрирующая изменение нагреваемого объема аппарата высокого давления «белт» от исходного положения до положения после сжатия

Параллельно с работами "Дженерал электрик" исследования по получению искусственных алмазов велись Всеобщей шведской электрической акционерной компанией, известной как ASEA [28, 160]. Вероятно, группа ASEA не опубликовала детали своего успешного синтеза алмазов в 1953 г., потому что пыталась получить ювелирный материал и не придавала большого значения очень мелким техническим алмазам. В технологии ASEA применялись давление от 80 000 до 90 000 атм и температура до 2760°C . Размеры алмазов, получаемых

обеими фирмами, были существенно меньше 1 мм. В опытах ASEA образовывалось 20-50 кристаллов размером 0,1-0,5 мм.

В бывшем Союзе способ получения синтетических алмазов был разработан в 1960 г. (рис. 4.3) Институтом физики высоких давлений Академии наук. Руководил работами акад. Л.Ф. Верещагин [23-25]. В 1961 г. в Институте сверхтвердых материалов АН Украины была отработана промышленная технология синтеза алмазов. Процесс осуществлялся при температуре 1800-2500°C и давлении более 50-102 МПа в присутствии катализаторов -

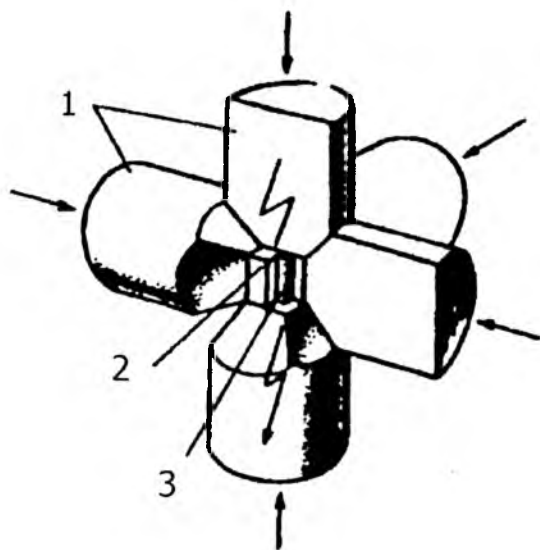


Рис. 4.3. Пуансоны в установке для получения сверхвысоких давлений: 1 – пуансоны, 2 – пластиковый контейнер, 3 – ампула с исследуемым веществом, стрелками показаны направления сжатий

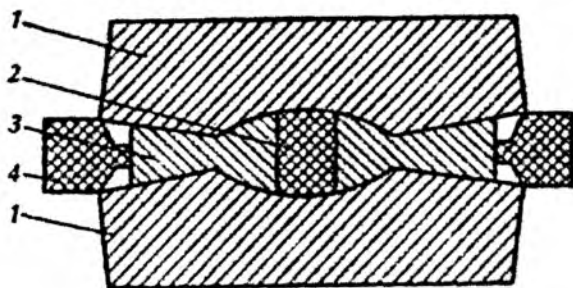


Рис. 4.4. Камера типа "чечевица": 1 – пуансоны, 2 – реакция смесь графита с никелем, 3 – пиррофиллитовая прокладка, 4 – муфта

хрома, никеля, железа, марганца, платины, кобальта или других металлов. Впоследствии было установлено [23-25, 93, 94, 160], что алмазы образуются при кристаллизации углерода из его раствора в расплаве металла-катализатора.

Синтез алмаза проводится в камере типа "чечевица" объемом несколько кубических сантиметров (рис. 4.4). Нагревание осуществляется индукционным методом или прямым пропусканием электрического тока. При сближении пуансонов реакция смесь графита с никелем сжимается. В результате происходит перекристаллизация гексагональной кристаллической решетки графита в кубическую структуру алмаза. Размер кристаллов алмаза зависит от времени синтеза: при времени реакции 3 мин. образуются кристаллы массой около 10 мг, а 30 мин - 70 мг. Наиболее прочные кристаллы получались размером до 0,5-0,8 мм [23, 24, 160].

Метод лазерного испарения графита. Методические аспекты и технологические процессы данного метода наиболее подробно освещены в работах [37, 38, 40, 158]. Схема эксперимента показана на рис. 4.5 [40, 158].

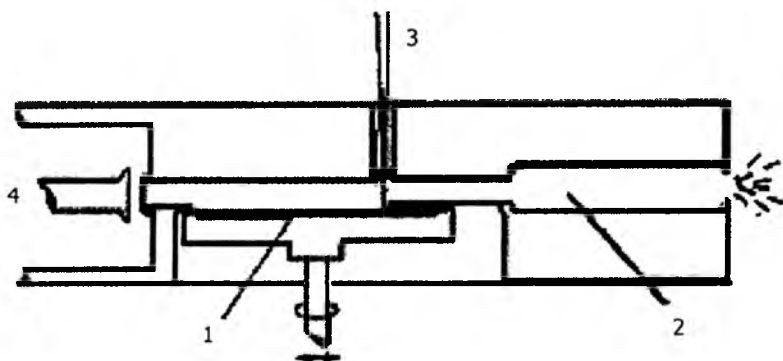


Рис. 4.5. Схема экспериментального лазерного испарителя графита: *1 – вращающийся графитовый диск, 2 – интегрирующая чаша, 3 – испаряющий лазер, 4 – гелий при 10 атм*

Гелий подавался импульсами на время $\approx 10^{-3}$ с. Лазер включался в середине времени истока гелия $\lambda=532$ нм, $\tau=5$ нс, 30-40 мДж. Испаряющий материал захватывается потоком гелия, смешивается и охлаждается и затем конденсируется в кластеры. Степень кластеризации могла варьироваться изменением давления газа, моментом включения лазерного импульса, а также длиной и геометрией канала. Иногда в конце канала устанавливалась интегрирующая чаша, увеличивающая время кластеризации перед началом сверхзвукового расширения. Затем часть потока отбиралась в масс-спектрометр (ионизация Ar-F лазер 193 нм). Пик C_{60} становится более заметным, когда большее время остаётся для высокотемпературных (при комнатной температуре и выше) столкновений между кластерами. При повышенном давлении гелия вблизи C_{60} появляются заметные пики кластеров от C_{30} до C_{60} , а сам пик C_{60} менее заметен. Общее содержание фуллеренов мало и достаточно только

для надёжной регистрации. Здесь мало количества испаряемого графита и происходит его слишком быстрое охлаждение потоком холодного газа.

Метод термического испарения графита.

Технологические процессы данного метода наиболее подробно освещены в работах [37, 38, 122, 129]. Производился омический нагрев графитового стержня в гелии $p = 100$ торр. Углеродный конденсат собирался на стеклянный диск. Чёрная пудра затем соскабливалась с диска в воздухе, закладывалась в небольшую ячейку из нержавеющей стали с соплом диаметром 2 мм. Ячейка помещалась в камеру с давлением 10^{-5} торр и нагревалась. При $T = 500-600^\circ\text{C}$ из сопла истекали частички, которые собирались на тонкую вольфрамовую ленту и образовывали слой в несколько мкм. Масс-спектр этих частичек исследовался с помощью поверхностного испарения KrF лазером 60 мкДж. Это вызывало десорбцию с поверхности ленты. Затем производились ионизация Ar-F-лазером 200 мкДж и масс-спектрометрия. В качестве буферного газа использовался аргон. Фуллерены могли образовываться как при термическом испарении в гелии, так и при лазерном испарении слоя сажи на вольфрамовой ленте в аргоне.

Более производительный способ – соскобленная чёрная пудра заливалась бензолом. После просушивания суспензии образуется тёмно-коричневый (или почти чёрный) материал. Вместо бензола можно использовать также CS_2 , CCl_4 . Применение суспензии приводит к значительному увеличению относительного выхода C_{60} . Распыление слоя конденсата производилось облучением пучком ионов Ag^+ с энергией 5 кэВ, либо лазерным, либо электронным облучением. Производительность C_{60} до 1 г в сутки.

Метод дугового контактного разряда.

Методические и технологические процессы данного метода наиболее подробно освещены в работах [37, 38, 109]. Схема эксперимента показана на рис. 4.6 [109]. Один электрод - плоский диск, второй - заточенный стержень диаметром 6 мм, слегка прижимаемый к

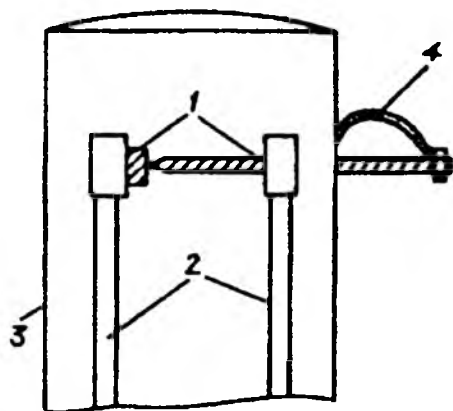


Рис. 4.6. Схема установки по производству C_{60} : 1 - графитовые электроды; 2 - охлаждаемая водой медная шина; 3 - охлаждаемая водой поверхность, на которой осаждается угольный конденсат; 4 - пружины.

к первому электроду с помощью пружины. Собирающая поверхность - медный водоохлаждаемый цилиндр диаметром 8 см, длиной 15 см. Буферный газ - гелий под давлением 100 торр. Через электроды пропусклся переменный ток $f=60$ гц, $I=100\div 200$ А, $U=10\div 20$ В.

Испарение графита при оптимально слабом прижиге электродов – 10 грамм в час, получение фуллеренов – 1 гр в час $C_{60}/C_{70}=10/1$. Через несколько часов сажа

соскабливалась и в течение 3 часов находилась в кипящем толуоле.

Полученная тёмно-бурая жидкость выпаривалась во вращающемся испарителе. Преимущественно C_{60} получался при обоих остро отточенных электродах $I=100\div 180$ А, $U=5\div 8$ В, $P_{He}=180$ торр, но содержание фуллерена ниже ~ 50 мгр/час. Сама дуга и образующие струи не исследовались. Можно предположить слишком быстрое расширение продуктов эрозии и быстрое охлаждение практически холодным, за счёт близко расположенного охлаждаемого сборника, газом, что ограничивает выход фуллеренов $\leq 10\%$.

Совершенствованный дуговой метод.

Совершенствование метода, не изменяя его принципиального содержания, заключалось в оптимизации межэлектродного расстояния, давления и рода буферного газа, диаметра охлаждаемого сборника сажи, силы разрядного тока, некоторого изменения диаметра электродов, конструкции их подачи и охлаждения, придания им вращения и т.д. [14-17, 35, 36]. Типовая экспериментальная установка показана на рис. 4.7 [35].

Оба угольных электрода имели диаметр 6 или 10 мм, подводы к ним охлаждались водой. Анод (4) медленно вращался и перемещался вдоль оси для поддержания заданного межэлектродного расстояния. Медный сборник сажи имел диаметр 52 мм (варианты 30 и 96 мм) и охлаждался водой. Перед напуском рабочего газа производилось обезгаживание электродов пропусканием через них токов $70\div 100$ А при их закорачивании. Собранная со сборника после сеанса горения сажа смешивалась с толуолом при комнатной температуре. Характерное окрашивание раствора появляется уже через несколько секунд, примерно через 1 час концентрация фуллеренов

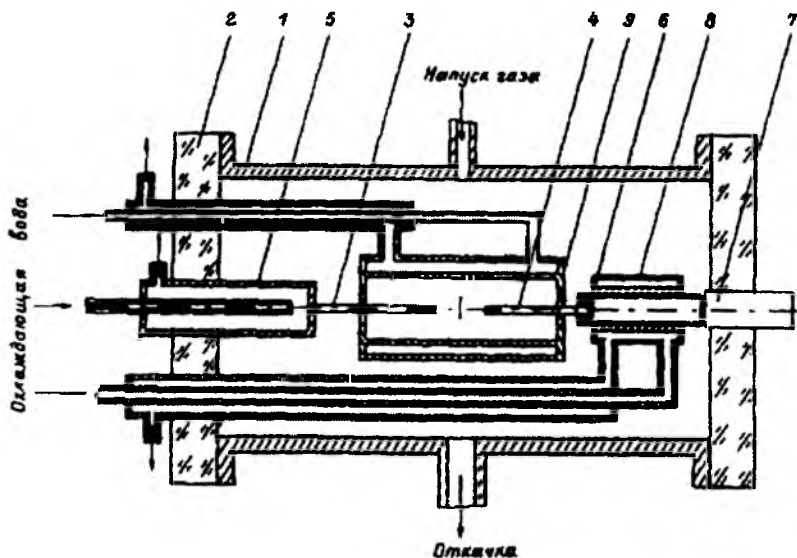


Рис. 4.7. Типовая установка по производству C_{60}

в растворе практически перестаёт увеличиваться, дальнейшая экстракция добавляет менее 1%. Полученные фуллерены анализировались в масс-спектрометре при нагреве до $300\div 400^\circ\text{C}$. При увеличении температуры испарения наблюдался выход более тяжёлых кластеров. Для быстрого анализа использовалось поглощение света в растворе без его взвешивания в видимой (для C_{70}) и ультрафиолетовой (для C_{60}) области. Максимальный выход фуллеренов достигал $7 \cdot 10^{-4} \text{ г/с} \approx 2,5 \text{ г/час}$.

Зависимость выхода фуллеренов от давления газа носит сложный характер с двумя максимумами. При низких давлениях $P < 50$ торр с уменьшением давления выход быстро снижается из-за увеличения скорости струи и сокращения времени пролёта углеродного пара до стенки. При больших давлениях $P > 500$ торр выход снижается с ростом давления из-за уменьшения диффузионной скорости реакций между кластерами. В

промежуточной области происходит конкуренция обеих причин. Кроме того, добавляется сложная зависимость для теплопередачи. Необходимые высокие давления неона и аргона авторы объясняют условиями образования анодного пятна в этих газах, то есть началом эффективной эрозии анода.

MPTCVD-метод осаждения алмазной пленки. Рассматриваемый метод основан на высокотемпературной высокоградиентной химической транспортной реакции с селективной кристаллизацией алмазных пленок [73-75, 148]. Схема альтернативного устройства СВЧ-плазмотрона представлена на рис. 4.8. Факел питается магнетроном непрерывной мощности $P = 0,7$ кВт, частота колебаний 2,45 ГГц. Магнетрон возбуждает волну TE_{10} в прямоугольном волноводе сечением 45x90 мм, из которого волна преобразуется в ТЕМ-волну коаксиального волновода с внутренним и наружным диаметрами 5 и 20 мм, соответственно. Внутренняя трубка на открытом конце коаксиального волновода заканчивается медным наконечником с внутренним отверстием диаметром 1,5 мм, через которое по трубке вверх истекает газоплазменная струя. Связь между элементами волноводно-коаксиального преобразователя осуществляется через внутренний проводник коаксиальной линии, проходящий по оси симметрии в сечении волновода. Внешняя металлическая трубка коаксиального волновода в прямоугольном волноводе удалена и заменена кварцевой трубкой, которая герметично соединена с камерой реактора для изоляции от атмосферы. Фото СВЧ-факела, горящего на аргоне в воздушной атмосфере, представлено на рис. 4.9. Размеры факела – (2–2,5)x25 мм. Факел оторван от сопла потоком плазмообразующего газа. В качестве рабочего газа чаще используются одноатомные газы: аргон или гелий.

Скорость расхода аргона в горелке ≤ 5 л стандартной атмосферы в минуту. Панорамные спектры факела в диапазоне 300–1000 нм измеряли миниспектрометром FSD-8, оснащенный ПЗС-линейкой и кварцевым волоконным световодом роль входной щели. Спектральное разрешение прибора ≈ 10 нм.

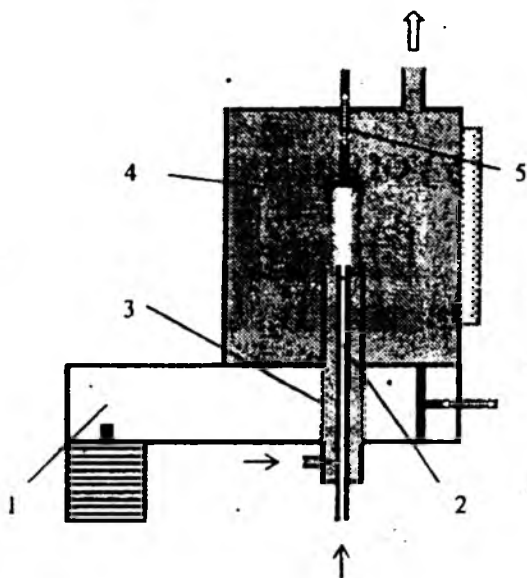


Рис. 4.8. Схема MPTCVD-реактора: 1 — прямоугольный волновод с возбуждением волны TE_{10} от магнетрона OM75SP(31); 2. — коаксиальный волновод с полым центральным проводником; 3 — кварцевая трубка, изолирующая пространство реактора от атмосферы; 4 — камера реактора с кварцевым окном для оптических измерений; 5 — перемещаемый держатель с подложкой (— пути подачи рабочих газов (внизу) и выпуск отработавших газов (сверху))

Параметры плазмы в СВЧ-факеле в протоке аргона соответствуют следующим данным [112]: температура электронов $T_e \leq 1,5$ эВ, концентрация электронов плазмы $n_e \leq 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Газовая температура T_g в плазме факела в рабочей смеси ($\text{Ar} : \text{H}_2 : \text{CH}_4 = 5:1:0,01$) определялась на основе предпосылки о том, что продукты пиролиза метана могут служить маркерами температуры. Так, появление в оптическом спектре (рис. 4.9) полос Свана радикала C_2 в равновесном составе системы С–Н для известного соотношения компонентов 1:4 в зависимости от температуры при атмосферном давлении [39] свидетельствует о том, что температура газа достигает значения $T \geq 3000 \text{ К}$.

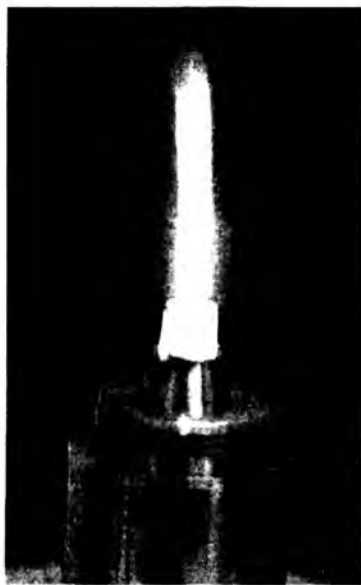


Рис. 4.9. Фотография СВЧ-факела в потоке аргона (5 л мин), истекающего в атмосферу: высота факела 25 мм. Свечение вокруг яркого ядра — возбужденный азот

На рис. 4.10 представлены изображения с оптического микроскопа различных участков поликристаллической алмазной пленки, выращенной на молибденовой подложке толщиной 1 мм в условиях стабильного горения факела [71]. Подложку располагали на высоте 27 мм от сопла, при этом она не касалась видимой части хвоста факела. Рост пленки продолжался 3 ч. Расход газовых компонентов составил: $\text{Ar} - 4$, $\text{H}_2 - 1$, $\text{CH}_4 - 0,015$ ст. л/м. Участок пленки (рис. 4.10, а) находился близко к краю выросшей пленки на расстоянии 5 мм от центра. Здесь размер кристаллитов составляет около 4 мкм, толщина пленки достигает 8 мкм, скорость роста ≈ 3 мкм/ч [72]. Преимущественная ориентация кристаллов (100). Участок пленки (рис. 4.10, б) удален на большее расстояние 5.5 мм от центра пленки. Резкое уменьшение размеров кристаллов до 1.5 мкм и толщины пленки, по мнению [72], связано с резким градиентом температуры подложки на краю факела и истощением содержания прекурсоров роста алмаза.



Рис. 4.10. Фотографии поликристаллической алмазной пленки, осажденной на подложку из молибдена: а – на краю осажденной пленки на радиусе 5 мм от центра факела; б – на радиусе 5 мм



Рис. 4.11. Фотография отдельного кристаллита при островковом осаждении алмаза

В идентичных условиях на молибденовой подложке были выращены отдельные алмазные кристаллиты [72]. Подложку в этом случае опускали в факел на глубину до 15 мм от сопла. Вследствие выгорания алмазного засева оставшиеся редкие центры роста образовали островки, состоящие из нескольких сросшихся кристаллов (рис. 4.11). Размеры кристаллитов достигают 50 мкм. Скорость роста кристаллитов составила 15 мкм/ч.

Селективность роста алмаза, а не графита, по мнению [72], обеспечивается несколькими факторами: наличием центров нуклеации в виде алмазной затравки, оптимальной дозировкой содержания носителей углерода по отношению к присутствующему в кристаллизационной газовой среде атомарного водорода, который с высокой скоростью превращает конденсирующийся графит в углеводородные соединения, практически не затрагивая алмаз.

CVD-метод с нитью накала. На рис. 4.12 изображена CVD-установка с нитью накала для синтеза искусственных алмазов [127]. В рабочей камере вблизи кремниевой подложки (для алмазного осадка)

устанавливается вольфрамовая нить, через которую пропускается ток. При этом она нагревается до 2000°C . Температура в камере и температура держателя подложки составляют от 700 до 1000°C . Через камеру пропускается поток газа – метан (1% об.), растворенный в водороде. Скорость потока газа составляет $10\text{--}100\text{ см}^3/\text{мин}$. Создаваемое в камере давление находится в пределах от 1 до 10 кПа .

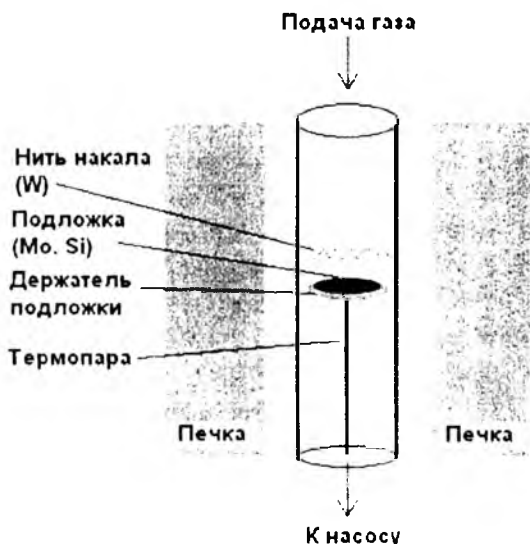


Рис. 4.12. Схема CVD-установки с нитью накала

В зависимости от состояния поверхности подложки образующийся поликристаллический алмазный осадок из кубооктаэдрических или многократно сдвоенных отдельных частиц, либо из замкнутых пленок. При указанных выше условиях линейные скорости роста алмазных частиц составляют примерно $1\text{ мкм}/\text{час}$. Это значение можно считать типичным для CVD-метода с нитью накала.

Многочисленные исследования, проведенные для выяснения, какие параметры и как влияют на скорость и качество роста поликристаллических алмазных пленок [128, 135], позволили установить следующие наиболее важные факторы [159].

Для того чтобы обеспечить быстрое формирование алмазной пленки необходима надлежащая предварительная обработка поверхности подложки, например, сверхзвуковым облучением. Максимальная скорость роста алмазной пленки достигается при температуре около 850°C. Скорость роста пленки увеличивается с повышением температуры нити накала, а также при уменьшении расстояния между подложкой и нитью. Скорость роста пленки возрастает с повышением концентрации метана. Однако при этом в получаемом продукте увеличивается содержание неалмазных углеродистых компонентов. Скорость роста алмазной пленки зависит также от давления газа и достигает максимального значения при 10 кПа.

К существенному недостатку данного метода синтеза поликристаллических алмазов следует отнести неизбежное внедрение в растущий алмаз примесей, исходящих от раскаленной нити.

Микроволновый CVD-метод. Впервые этот метод был продемонстрирован в 1982 г. [115]. Сущность микроволнового CVD-метода заключается в следующем (рис. 4.13) [106]. В камеру микроволнового реактора вводится газовая смесь, содержащая метан. Газ, находящийся над подложкой, подвергается микроволновому облучению. Камера реактора является, по сути, электромагнитным резонатором, поэтому геометрия камеры оказывает сильное влияние на расположение и размеры плазменного облака. Очень важно, чтобы плазма была стабильной и можно было контролировать ее

состояние. Микроволновое излучение передает энергию электронам, которые в свою очередь посредством столкновений передают эту энергию всему газу [97, 111]. В результате газ нагревается. При достижении необходимой температуры начинается разложение метана с образованием свободного углерода и водорода. В присутствии водорода и при определенных значениях температуры и давления газовой смеси преимущественным становится формирование в алмазной, а не графитовой структуре углерода.

Плазма в камере возбуждается микроволновым излучением на частотах 915 МГц (32,8 см) и 2,45 ГГц (12,2 см). Выбор именно таких частот обусловлен главным образом тем, что они свободны для использования в большинстве стран.

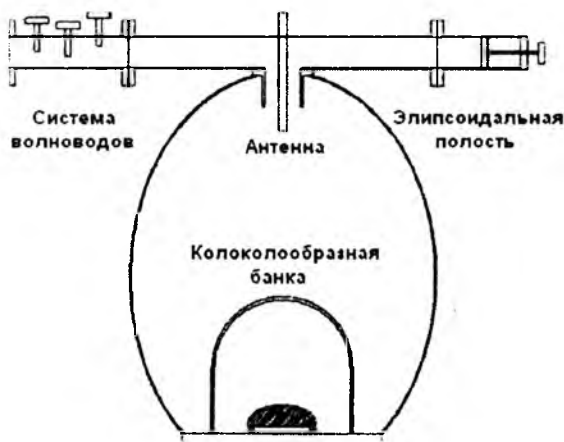


Рис. 4.13. Схема микроволновой CVD-установки

Чтобы получить достаточно высокий выход алмазного продукта по микроволновой CVD-технологии, необходимы, помимо выбора состава газовой смеси, правильный подбор температуры и давления газа, а также

температуры подложки и обеспечение надлежащего качества ее поверхности.

Детонационный метод синтеза алмазов. В 1961 г. П. Де-Карли и Дж. Джеймисоном были выполнены первые эксперименты по прямому превращению графит-алмаз [99]. Для создания давления они использовали взрывчатое вещество большой мощности, с помощью которого в течение примерно миллионной доли секунды (одной микросекунды) поддерживались температура около 1200°C и давление порядка 300 000 атм. Были получены кристаллиты размерами ($100 \text{ \AA} = 10 \text{ нм}$ или одна сотысячная доля миллиметра).

В 1963 г. Фрэнсису Банди из "Дженерал электрик" удалось осуществить прямое превращение графита в алмаз при статическом давлении, превышающем 130 000 атм. [93, 94]. Такие давления были получены на модифицированной установке "белт" с большей внешней поверхностью поршней и меньшим рабочим объемом. Для создания таких давлений потребовалось увеличение прочности силовых деталей установки. Эксперименты включали искровой нагрев бруска графита до температур выше 2000°C . Нагревание осуществлялось импульсами электрического тока, а температура, необходимая для образования алмаза, сохранялась в течение нескольких миллисекунд (тысячных долей секунды), что существенно дольше, чем в экспериментах Де-Карли и Джеймисона. Размеры новообразованных частиц были в 2-5 раз больше по сравнению с получающимися при ударном сжатии.

В бывшем Союзе в Институте сверхтвердых материалов АН Украины была отработана подобная технология получения искусственных алмазов. При направленном взрыве происходит мгновенное повышение давления до 200-102 МПа и температуры до 2000°C и в

графите образуются мелкие (до 10-30 мкм) синтетические алмазы [24, 25].

В 1962 г. В. Дж. Эверсом (США) был запатентован способ выращивания алмазов из перенасыщенной углеродом газовой фазы (метана, ацетилен или других углеводородов) при давлении ниже 10-102 МПа [101]. Образующаяся избыточная поверхностная энергия на границе графит-воздух способствует формированию зародышей алмазов. Для опытов В. Дж. Эверсола характерны следующие условия: температура в интервале 600-1600°C, общее давление газа - одна атмосфера, концентрация метана в газовой смеси от 0,015 до 7%. Затравки имели размер всего лишь 0,1 мкм (десятитысячная доля миллиметра) в диаметре, что обеспечивало большую поверхность для осаждения алмазов. Помимо алмаза в газовой фазе образовывались скопления графита, которые осаждались вместе с алмазом на поверхности затравочных кристаллов. Если время от времени не останавливать процесс для удаления графита, его концентрация настолько возрастает, что препятствует дальнейшему осаждению алмаза. Для этого предусматривалось периодическое извлечение алмазов, которые помещались в сосуд высокого давления (от 50 до 200 атм) с водородом и прокаливались при температуре 1000°C. Водород вступает в реакцию с графитом намного быстрее, чем с алмазом, поэтому такая процедура очищает поверхность затравочных кристаллов для последующего роста алмазов.

Подобный метод независимо был разработан в бывшем Союзе Б.В. Дерягиным и Д.В. Федосеевым [32, 34]. При давлении ниже атмосферного им удалось получить на затравках из алмаза нитевидные кристаллы синтетического алмаза из газовой фазы. Скорость роста кристаллов очень низкая - около 0,1 мкм/ч.

Группа Б.В. Дерягина пришла к выводу [34], что новообразования графита выгоднее окислять кислородом воздуха при атмосферном давлении. Преимущество этого способа в том, что процесс синтеза и удаление графита осуществляются в одном и том же реакторе, который в окислительную стадию процесса заполняется воздухом. Типичные условия, используемые для выращивания алмаза этим методом, характеризуются температурой 1020°C и давлением метана 0,07 мм рт. ст.

Метод Эверсола в США развивался в основном Дж. Ангусом и его сотрудниками в университете штата Огайо. Используемые ими условия роста: температура 1000°C, давление метана (в смеси с водородом) 0,2 мм рт. ст. - близки к условиям экспериментов, проводимых группой Б.В. Дерягина. Прирост веса составляет обычно 6% за 20 ч, что соответствует линейной скорости роста только 0,001 мкм/сут. Более высокие скорости наблюдаются в начальный период процесса, что, вероятно, связано с напряжениями, обусловленными небольшими различиями расстояний между атомами углерода в пленке и кристалле-подложке. Возможно, что очень высокие скорости роста, о которых сообщалось ранее учеными, также характерны только для начальной стадии процесса.

Ультрадисперсные алмазы получены путем химических превращений, протекающих при взрывах различных взрывчатых органических веществ [31]. На фронте ударной (детонационной) волны происходит практически мгновенное выделение огромного количества энергии. Скорость детонационной волны, возникающей при взрыве мощных твердых взрывчатых веществ, составляет 7–8 км/с. Параметрам детонационной волны – давление 20–30 ГПа, температура 3000–4000 К соответствуют области существования стабильного алмаза на фазовой диаграмме углерода (рис. 4.14). В газах,

образующихся при детонации ряда взрывчатых веществ, содержится значительное количество свободного углерода, из которого в условиях высоких температуры и давления, достигаемых при взрыве, формируется алмазоподобная фаза углерода.

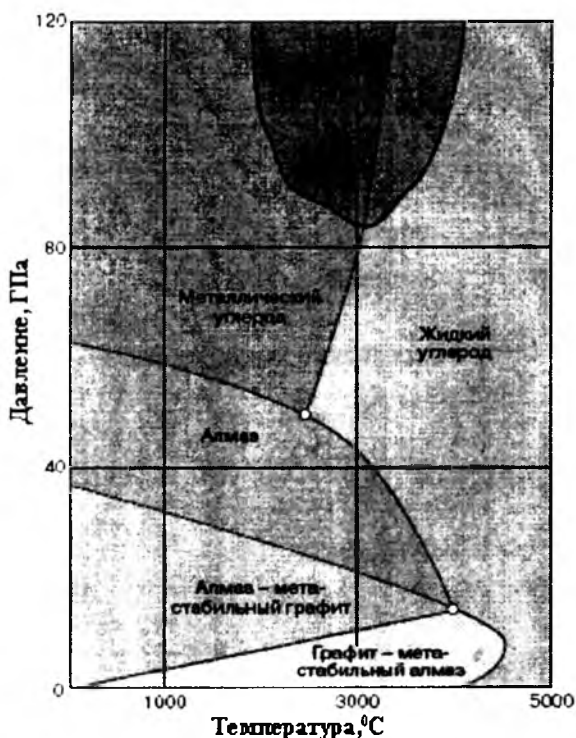


Рис. 4.14 - Фазовая диаграмма углерода

Основные характеристики частиц, образуемых методом взрыва: выход алмазного продукта 4–10% от массы взрывчатого вещества, диаметр основной совокупности частиц 2–20 нм, плотность 3000–3100 кг м³: Параметр кристаллической решетки $a = 0,356$ нм. Элементный состав (в %): С 81–87; N 1,9–2,5; H 0,1–1,2; O

9–15. Плотность и параметр кристаллической решетки получаемого алмазного порошка совпадают с характеристиками для природных алмазов.

Фирмой "Дженерал Электрик" в 1970 г. был разработан метод получения крупных синтетических кристаллов алмазов ювелирного качества на затравках в виде пластин [160-163]. Однако стоимость выращивания таких алмазов гораздо выше, чем добыча природных.

Метод выращивания ювелирных синтетических алмазов

На рис. 4.15 приведена схема аппарата, применявшегося для выращивания крупных кристаллов алмаза с использованием переноса углерода в растворе металла.

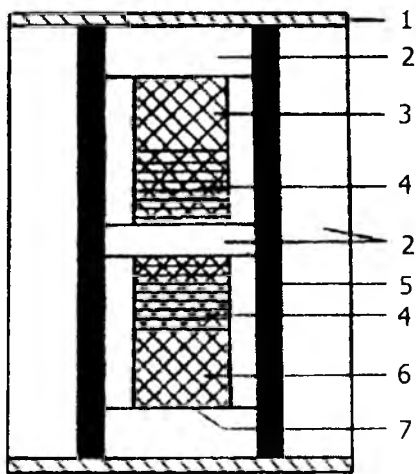


Рис. 4.15. Аппарат для выращивания крупных кристаллов алмаза: 1 – торцевой диск, 2 – изолятор, 3 – катализатор (и затравки), 4 – источник углерода, 5 – нагреватель, 6 – катализатор 7 – область расположения затравок

Главное препятствие попыткам получить крупные кристаллы - маленький объем, в котором можно поддерживать экстремальные условия давления и температуры. К тому же для выращивания больших кристаллов требуется длительное время.

Способы получения ювелирных алмазов не патентовались до 1967 г. [154, 155, 160-163]. Наконец Роберт Уэнторф добился успеха в выращивании алмаза на затравке. Затравочный кристалл необходим для предотвращения кристаллизации графита даже тогда, когда условиям опыта соответствуют области кристаллизации алмаза. Наиболее трудная проблема при выращивании крупных кристаллов алмаза высокого качества заключается в поддержании необходимых условий в области его стабильности.

На рис. 4.16 и 4.17 представлены синтетические алмазы массой 1 карат, выращенные Робертом Уэнторфом, и графит, использованный как исходное вещество.



Рис. 4.16. Синтетические алмазы массой 1 карат и графит, использованный как исходное вещество



Рис. 4.17. Синтетический алмаз диаметром 6 мм и весом 1 карат (0,2 г).

В применяемой Уэнторфом методике затравочный кристалл помещался в холодную часть раствора при температуре около 1420°C, а мелкие кристаллы располагали в нижней части при температуре 1450°C. Интервал давлений составлял от 55 000 до 60 000 атм.

Таким образом, мы рассмотрели современные методы и перспективные технологий получения синтетических алмазов. Теперь на основе анализа методических и технологических характеристик рассмотренных материалов попытаемся определить оптимальные диапазоны P – T - режима перехода графита в плазменное состояние углерода.

4.3. Анализ и определение оптимальных диапазонов P – T – режимов перехода графита в плазменное состояние углерода на лабораторных плазмотронах

Собранный литературный материал и данные Интернета по лабораторным плазмотронам (раздел 4.1), снабженным измеряющими средствами, и целенаправленный анализ их технических характеристик (раздел 4.2) с целью определения оптимальных диапазонов P – T -режимов перехода графита в плазменное состояние углерода на лабораторных плазмотронах можно систематизировать следующим образом:

1. Собранный литературный материал и данные Интернета по лабораторным плазмотронам, снабженным измеряющими средствами, согласно методико-технологическим характеристикам разделены на 10 видов и систематизированы в виде таблиц.

2. До сих пор основным методом производства синтетических алмазов и алмазных порошков остается HPHT-метод (high-pressure-high-temperature), в которых оптимальными диапазонами P – T -режимов являются:

температура до 1600°C, давление около 6 ГПа в присутствии катализаторов.

3. Целенаправленный анализ собранных материалов показал [27, 29, 30, 47, 60-68, 116, 146], что в настоящее время при синтезе фуллеренов широко используются лабораторные плазмотроны, снабженные измеряющими средствами оптимальных параметров сублимации графита в плазменное состояние углерода, что является одним из основных факторов при наших исследованиях.

4. В данное время актуальным направлением работ в области синтетических алмазов является выращивание поликристаллических алмазных пленок и алмазных порошков на основе сублимации частиц углерода [39, 71-75, 112, 148], технология которых является наиболее близким нашим исследованиям.

5. Селективность роста алмаза при осаждении алмазной пленки из плазмы факела обеспечивается следующими факторами [72]: наличием центров нуклеации в виде алмазной затравки, оптимальной дозировкой содержания носителей углерода по отношению к присутствующему в кристаллизационной газовой среде атомарного водорода, который с высокой скоростью превращает конденсирующийся графит в углеводородные соединения, практически не затрагивая алмаз.

6. Специально поставленный эксперимент по определению выхода C_{60} и C_{70} , высаживаемых на различных расстояниях от дуги, показал [36], что высадка фуллеренов начинается на расстояниях ~12 мм и стабилизируется при расстояниях более 30 мм.

7. Исследованием влияния заряженных частиц на процесс образования фуллеренов было выяснено [16], что при давлении гелия 70 торр содержание фуллеренов в саже было минимальным $\alpha \sim 0,1\%$, а при дополнительном

зажигании сборником тлеющего разряда $I=10\text{мА}$ количество фуллеренов увеличивался до $\alpha\sim(2\div3)\%$.

8. По данным [72], селективность роста алмаза при осаждении алмазной пленки из плазмы факела обеспечивается следующими факторами: наличием центров нуклеации в виде алмазной затравки, оптимальной дозировкой содержания носителей углерода по отношению к присутствующему в кристаллизационной газовой среде атомарного водорода, который с высокой скоростью превращает конденсирующийся графит в углеводородные соединения, практически не затрагивая алмаз.

9. По данным [127], при нагревании вольфрамовой нити до 2000°C , температура в камере составляет от 700 до 1000°C , давление находится в пределах от 1 да 10 кПа, скорость потока газа составляет $10\text{--}100\text{ см}^3/\text{мин}$.

10. По данным [99] при создании давления первых экспериментов по прямому превращению графит-алмаз использовалось взрывчатое вещество, с помощью которого в течение примерно миллионной доли секунды (одной микросекунды) поддерживалась $T = 1200^{\circ}\text{C}$ и $P \approx 300\,000$ атм. Были получены кристаллиты по размерам ($100\text{ \AA} = 10\text{ нм}$, или одна стотысячная доля миллиметра)

11. По материалам [31] скорость детонационной волны, возникающей при взрыве мощных твердых взрывчатых веществ, составляет $7\text{--}8\text{ км/с}$, а параметрам их (давление $20\text{--}30$ ГПа, температура $3000\text{--}4000^{\circ}\text{K}$) соответствуют области существования стабильного алмаза на фазовой диаграмме углерода

12. Целенаправленный анализ собранных материалов показал, что в настоящее время при синтезе фуллеренов широко используются лабораторные плазмотроны, снабженные измеряющими средствами оптимальных параметров сублимации графита в плазменное состояние

углерода, что является одним из основных факторов при наших исследованиях.

13. В 1970 г. фирмой "Дженерал Электрик" был разработан метод получения крупных синтетических кристаллов алмазов ювелирного качества на затравках в виде пластин [160-163]. Однако стоимость выращивания таких алмазов гораздо выше, чем добыча природных.

Глава V. РАЗРАБОТКА ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ПРОГНОЗА P – T -РЕЖИМОВ ПЕРЕХОДА ГРАФИТА В ПЛАЗМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ УГЛЕРОДА

Данная глава состоит из трёх разделов. В первом разделе приведен краткий обзор собранных литературных материалов и данных Интернета по теории P – T -режимов превращения графита в плазмоуглерод. Второй раздел посвящен анализу классического прогноза P – T – режимов перехода графита в алмаз и разработке основных положений новой теории синтеза алмазов. В третьем разделе раскрываются принципы и основные этапы создания новой технологии синтеза крупных алмазов.

5.1. Материалы по теории P – T -режимов превращения графита в плазмоуглерод

При решении одной из основных задач монографии, целью которой являлось развитие теоретических положений синтеза искусственных алмазов, автор опирался на следующие важные моменты.

Во-первых, на основе целенаправленного сбора и анализа существующих литературных материалов и данных Интернета необходимо было определить состояние вопроса синтеза искусственных алмазов (см. раздел 1).

Во-вторых, требовалось целенаправленное аналитическое исследование структуры и свойств как природных, так и синтетических алмазов (см. раздел 2).

В-третьих, учитывать, что одним из основных моментов фазовой диаграммы углерода является правильный подход к оценке свойств графита вблизи точки плавления. Современная энергетика потребовала знания физических свойств углерода при высоких температурах, включая его жидкое состояние. В науке в течение нескольких десятков лет интенсивно развиваются нестационарные методы исследования (быстрое нагревание

лазером или электрическим током) графита [49]. Поэтому мы считали важным проведение аналитического исследования в окрестности тройной точки – твердое тело-жидкость-пар (см. раздел 3).

В-четвертых, нами развиваемые теоретические положения синтеза искусственных алмазов опираются на принципах сублимации углерода, поэтому необходимо было проведение аналитических исследований конструкции и технических характеристик лабораторных плазмотронов по измерению P – T -режимов перехода графита в плазменное состояние углерода (см. раздел 4)

В-пятых, вся традиционная технология синтеза алмаза опирается на принципах классического теоретического прогноза P – T – режимов перехода графита в алмаз, разработанного проф. О.И. Лейпунским. По этой причине этому теоретическому открытию мы уделили особое внимание (см. раздел 5.2).

С целью разработки новой теории синтеза алмазов в табл. 5.1 нами систематизирован материал теоретических данных и результатов экспериментов по плазменным процессам получения ионов углерода следующим образом.

В первой – третьей графах таблицы даны, соответственно, порядковый номер, авторы и методика работ. В четвертой графе приведена система, использованная специалистами при получении искусственных алмазов. В пятой графе указаны основные недостатки технологических процессов этих исследований. И, наконец, в шестой графе отмечены важные моменты, которые будут использованы нами при разработке новой теории синтеза искусственных алмазов (см. разделы 5.2 и 5.3).

Таким образом, собранный литературный материал и данные Интернета по теории P – T -режимов превращения графита в плазмоуглерод систематизированы в виде таблиц, которые будут рассмотрены в следующем разделе 5.2.

Таблица 5.1

Систематизация теоретических данных и результатов экспериментов по плазменным процессам
получение ионов углерода с целью разработки новой теории синтеза алмазов

Ссылка на авторов	Метод работы	Использованная система	Основные недостатки	Важные моменты для новой теории
23-25	Метод высокой температуры и высокого давления	Графит-жидкость-алмаз	Колоссальные затраты энергии, производство мелкозернистого алмаза	-
40, 158	Метод лазерного испарения графита	Графит-сублимация С-алмаз	Огромные затраты энергии, производство фуллерена	Сублимация С
122, 129	Метод термического испарения графита	Графит-сублимация С-алмаз	Огромные затраты энергии, производство фуллерена	Сублимация С
37, 38, 109	Метод дугового контактного разряда	Графит-сублимация С-алмаз	Производство алмазной пленки	Сублимация С
14-17, 35, 36	Совершенствованный дуговой метод	Графит-сублимация С-алмаз	Производство алмазной пленки	Сублимация С
39, 71-75, 112, 148	MPTCVD-метод осаждения алмазной пленки	Графит-сублимация С-алмаз	Производство алмазной пленки	Сублимация С
127, 128, 135, 159	CVD-метод с нитью накала	Графит-сублимация С-алмаз	Производство алмазной пленки	Сублимация С
97, 106, 111, 115	Микроволновый CVD-метод	Графит-сублимация С-алмаз	Производство алмазной пленки	Сублимация С
99	Детонационный метод синтеза алмазов	Графит-сублимация С-алмаз	Производство мелкодисперсных алмазов	Сублимация С
23-25, 93-95, 108	Метод выращивания ювелирных синтетических алмазов	Графит-сублимация С-алмаз	Колоссальные затраты энергии	Сублимация С

5.2. Анализ классического теоретического прогноза P - T – режимов перехода графита в алмаз и разработка основных положений новой теории синтеза алмазов

В предыдущем разделе было отмечено, что вся традиционная технология синтеза алмаза опирается на принципах классического теоретического прогноза P - T – режимов перехода графита в алмаз, разработанного проф. О.И. Лейпунским. По этой причине при рассмотрении теоретического открытия О.И. Лейпунского рассмотрим его основные моменты, использованные при синтезе искусственных алмазов и методом сопоставления с новыми теоретическими положениями, разработанными нами, мы попытаемся раскрыть принципиальные возможности нового теоретического прогноза, способствующего синтезу крупных алмазов.

В тридцатых годах прошлого века, как известно [163], ученые уже начали понимать, что попытки получить алмаз из графита не удавались, потому что все значения температуры и давления, то есть точки фазовой диаграммы, в которых проводились опыты, находились в области устойчивости графита. В то время еще не могли получать давление выше 50 килобар при температурах более 1500 К (1200°C). Поэтому не было известно экспериментальной фазовой диаграммы для углерода в области столь высоких температур и давлений. Но уже были известны термодинамические потенциалы и константы для алмаза и графита вплоть до 1400 К.

Проф. О.И. Лейпунский теоретически определил условия образования искусственных алмазов следующим образом. Он продолжил расчеты в области более высоких температур, чтобы дойти до области, в которой оказалась бы устойчивая алмазная и неустойчивая графитовая фаза. Он провел экстраполяцию методом интегрирования

термодинамического потенциала углерода при температурах от 1400 до 3400 К и, в конечном счете, нашел формулу перехода «алмаз – графит» в этой области: $P > 5,5 + 2(,4 \cdot 10^3 \text{ Т К тыс. атм. (температура – в кельвинах, давление – в килобарах).$

Погрешность была не более 10–12%, что вполне приемлемо для практических целей синтеза алмаза. Теперь можно было выбирать пары значений P – T , при которых кристаллизуется алмаз, а графит неустойчив.

Вывод О.И. Лейпунского был таким: «Перестройки в решетке алмаза начинаются с 1700–1800°C. Поэтому температура в 2000 К (1727°C) является минимальной для получения алмаза из графита в твердой фазе, причем опыт должен производиться при таком давлении, когда алмаз при этой температуре устойчивее графита, то есть при давлении порядка 60 000 атм.».

Вместе с тем он подчеркивал, что этих двух условий недостаточно. Третье условие – подбор среды нахождения углерода, в которой можно было бы, не теряя в его подвижности, одновременно понизить температуру и давление кристаллизации алмаза, поддерживая эти параметры в подходящей области в течение хотя бы нескольких минут. В качестве такой среды, играющей роль катализатора О.И. Лейпунский предложил жидкие металлы: железо, платину, родий. Хотя давно уже было известно о хорошей растворимости углерода в железе (до 3,5% при 1500 К), но никто пока не додумался использовать это свойство при синтезе алмазов.

Мы рассмотрели основные моменты классического прогноза P – T – режимов перехода графита в алмаз О.И. Лейпунского. Теперь на основе сопоставления основных теоретических положений и технических возможностей синтеза алмазов, разработанных проф. О.И. Лейпунским и автором данной монографии (табл. 5.2), отметим отличительные черты новой теории синтеза алмазов.

Таблица 5.2

Сопоставление основных теоретических положений и технических возможностей синтеза алмазов, разработанных проф. О.И.Лейпунским и доц. Б.Г.Азимовым

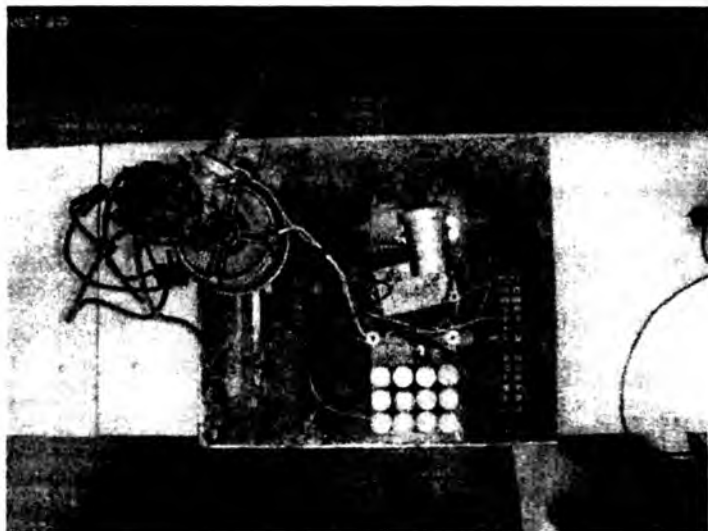
№ п/п	Необходимые условия для разрушения структуры графита и для подвижности углерода	По О.И.Лейпунскому		По Б.Г.Азимову	
		параметры	технология выполнения	параметры	технология выполнения
1	Температура	Минимальный 2000 К (1727°C)	Внутренний подогрев от источников питания 350-380 В	от 6000°K до 30000°K	«Электрический взрыв» внутри плазмогенератора на основе индукционной катушки от источника аккумуляторной батареи 12 В
2	Давление	Порядка 60 000 атм.	Гидравлический пресс	от атмосферного до 10 атм.	Индукционная катушка и распределитель генератора импульсов
3	Среда, способствующая подвижности углерода	Расплав металлов, (катализатор - растворители)	Внутренний подогрев от источников питания 350-380 В	инертные газы и ионы углерода	Внутренний «электрический взрыв» от источника аккумуля- торной батареи 12 В
4	Время поддержки Т-Р- режимов	Несколько минут.	Гидравлический пресс	от несколько суток до нескольких недель	Требуемое давление формируется при сублимации графита
5	Система	Графит – расплав металлов – алмаз	Производство алмазов размерами 0,1-0,6 мм.	графит – сублимация ионов углерода – алмаз	Графит – сублимация частиц углерода – выращивание природного кристалла

Во-первых, в нашем теоретическом прогнозе *P-T* – режимов перехода графита в алмаз решающим фактором является индукционная катушка (ИК). Она позволяет внутри плазмогенератора создавать электрическую дугу от 6 000 К до 30 000 К. Если учесть, что параметры детонационной волны – давление 20–30 ГПа, температура 3000 – 4000 К, то легко понять, что с помощью ИК можно создавать внутри плазмогенератора минимум от двух до десяти раз превышающий температуру по сравнению с взрывом мощных твердых взрывчатых веществ. И эта индукционная катушка питается от автомобильной батареи напряжением всего 12 В и усиливает их до от 6 000 В до 30 000 В. Она может работать также от сети 220 В при использовании понижающего трансформатора с 220 до 12 В (рис. 5.1).



Рис. 5.1. Внутренний вид понижающего трансформатора с 220 В до 12 В, сила тока 50 А.

Во-вторых, в системе графит – жидкость – алмаз, на которую опирался О.И. Лейпунский, для получения алмаза из графита в твердой фазе требуется температура не менее 2000 К (1727°C), а давление порядка 60 000 атм. В системе графит – сублимация частиц углерода – алмаз, предлагаемой нами, происходит следующий процесс. Индукционная катушка усиливает 12 В напряжение от 6000 до 30000 В, т.е. под воздействием высокого напряжения внутри плазмогенератора в принципе можно создавать «электрический взрыв» столько раз, сколько необходимо. При каждом «электрическом взрыве» (т.е. индукционном взрыве) происходит сублимация графитового электрода и образуются ионы углерода. Важно учесть, этот процесс начинается при атмосферном давлении. Уровень давления, необходимый для подвижности ионов углерода, создается в процессе сублимации графита. Давление можно контролировать с помощью распределителя генератора импульсов (рис. 5.2).



**Рис. 5.2. Вид сверху основного блока
плазмогенератора**

В-третьих, как правильно отметил О.И. Лейпунский, лишь два фактора T - P недостаточно для синтеза алмаза. Нужно третье условие – среда, т.е. жидкие металлы, способствующая подвижности углерода. По мнению О.И. Лейпунского, среда должна способствовать понижению температуры и давления кристаллизации алмаза, а также поддерживать эти параметры в подходящей области в течение хотя бы нескольких минут. В нашей системе средой подвижности ионов углерода могут служить инертные газы (гелий, неон, аргон). Необходимо отметить следующий наиболее важный фактор: среда - жидкие металлы в теории О.И. Лейпунского способствует поддержанию параметров P - T – режимов в течение лишь нескольких минут, что позволяет выращивать искусственные алмазы размерами до 0,1-0,3 мм. Предлагаемая нами среда инертного газа, а также непрерывно-прерывистый «электрический взрыв» внутри плазмогенератора (рис. 5.3), создаваемый индукционной катушкой, контроль давления на основе распределителя генератора импульсов способствуют поддержанию внутри плазмогенератора параметров P - T – режимов от несколько суток до нескольких недель.

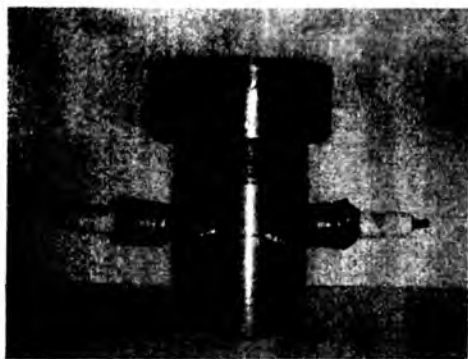


Рис. 5.3. Вид плазмотрона: а) сбоку; б) сверху

В целом, разницы основных моментов классического прогноза P - T – режимов перехода графита в алмаз О.И. Лейпунского и новой теории, разработанной нами, наглядно иллюстрируют рис. 5.4 и 5.5.

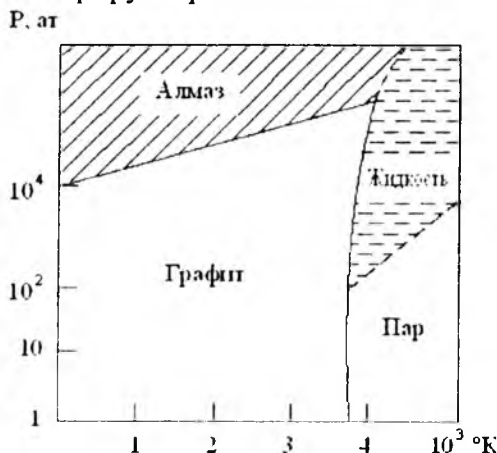


Рис. 5.4. Фазовая диаграмма углерода по классической теории О.И. Лейпунского (система: графит – жидкость – алмаз)

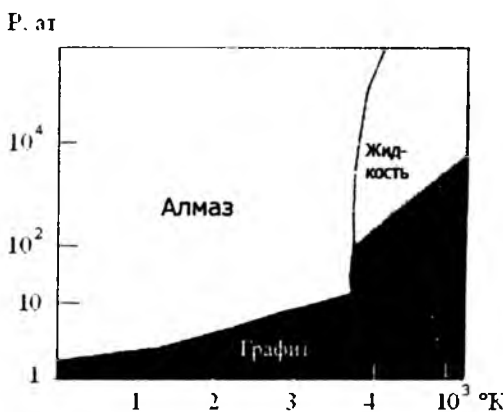


Рис. 5.5. Фазовая диаграмма углерода по теории Б.Г.Азимова (система: графит – сублимация частиц углерода – алмаз)

Как видно из рис. 5.5, если подойти к синтезу искусственных алмазов по классической теории О.И. Лейпунского, используя систему: графит – жидкость – алмаз, то требуется давление порядка более 60 000 атм., поддержать которого может современная технология в течение лишь нескольких минут, что недостаточно для выращивания крупного алмаза.

Новая теория и нетрадиционный подход выращивания синтетических алмазов, предлагаемые нами по системе: графит – сублимация частиц углерода – алмаз (рис. 5.6), требуются лишь до 10 атм., что способствует поддержанию параметров *P-T* – режимов от нескольких суток до нескольких недель. Если требуется поддержание параметров прогноза *P-T* – режимов на более длительный срок, например, месяц и более, то вопрос решается без проблем с помощью плазмогенератора и плазмотрона, разработанными нами (рис. 5.1-5.4).

Таким образом, на основе нового теоретического прогноза *P-T* – режимов перехода графита в алмаз по системе графит – сублимация частиц углерода – алмаз, разработанного авторами, можно выращивать искусственные алмазы размерами до 1-3 каратов [1, 2, 5].

5.3. Принципы и основные этапы создания новой технологии синтеза крупных алмазов

В течение не менее четырехсот лет ряд выдающихся ученых как Г. Аверани, К.А. Тарджионо, В.Н. Каразин, Р. Бойль, А. Лавуазье, С. Теннан, Д.Б. Хенкей, А. Муассан, И. Парсонс, П.У. Бриджмен, О.И. Лейпунский, Д.А. Франк-Каменецкий и др. неоднократно попытались синтезировать алмазы [28, 160-162].

Известно множество методов и технологии получения алмазов, принципиально отличающиеся друг от друга условиями синтеза их кристаллов. Они опираются на

теоретические расчеты фазовой диаграммы системы графит–алмаз, выполненные О.И. Лейпунским [28], Р. Берманом и Ф. Симоном [160].

К началу 1950-х годов сформировалась жесткая научно-технологическая конкурентная среда, способствующая высокой плотности достигнутых результатов по синтезу алмазов: 1953 г. – Швеция, 1955 г. – США, 1960 г. – СНГ [160-162].

В дальнейшем при разработке аппаратурных баз синтеза алмазов ученые решающими факторами считали высокое давление и температуру. Подобный подход к решению проблем, т.е. технология, опирающаяся на высоком давлении и температуре, способствует производству в основном мелкозернистых синтетических алмазов размером 0,1-0,5 мм [1, 2, 160, 161].

В настоящее время нами впервые разработана конструкция новой аппаратуры для синтеза крупных алмазов без использования высокого давления, создаваемых на основе большого гидравлического пресса [5, 6]. В процессе работ над проектом нам пришлось поэтапно решить следующие теоретические и технологические задачи.

Первый этап – разработка новой теории перехода графита в алмаз.

Актуальность данной проблемы связана с тем, что ранее проведенные исследования в области синтеза алмазов были основаны на теории О.И. Лейпунского – *P–T*- режимов перехода графита в алмаз, а технические решения конструкции аппаратов опирались на высокие давления и температуры. Главными недостатками вариации технических аппаратов, работающих на принципах высоких давлений и температур, являются: во-первых, требование огромных энергетических затрат, во-вторых, образование высоких давлений гидравлическим

способом сильно ограничивает время действия, вследствие чего параметры синтетических алмазов могут достигать лишь размеров от 0,1 до 0,5 мм [1, 2].

Таким образом, для синтеза крупных алмазов мы были вынуждены отказаться от мировой традиционной теории графитоалмазных превращений на основе метода высокого давления. Нами была предложена новая теория: первоначально превращение графита в плазменное состояние углерода без высокого давления, далее использование плазмоуглерода при выращивании материнского зародыша, т.е. природного кристалла алмаза.

Второй этап – теоретический прогноз P – T -режимов плазменных процессов перехода графита в алмаз. Методом сбора, анализа и систематизации результатов работ было выяснено, что исследование физико-химии и технологии плазменных процессов в настоящее время системно и всесторонне изучено в области металлургии. Специалисты этой области в исследованиях значительное внимание уделяют плазменной порошковой металлургии, преимущественно процессам плазменного восстановления и синтеза, в том числе перспективным способам получения наноматериалов. Другими словами, ученые мира, в том числе и ученые Узбекистана, в основном занимаются методами получения мелкодисперсных материалов, а не методами синтеза кристаллов [1, 2].

Таким образом, для синтеза крупных алмазов методом плазменных процессов, в отличие от других исследователей, нам пришлось заниматься и теоретическим прогнозом P – T -режимов перехода твердого графита в плазменное состояние углерода.

Третий этап – разработка метода и технологии сохранения углерода в плазменном состоянии. Положительное решение сложного вопроса прогноза P – T -

режимов перехода твердого графита в плазменное состояние углерода, хотя он был одним из главных, оказался недостаточным для синтеза крупного алмаза. Для обеспечения при минимальных энергетических и ресурсных затратах получения синтетического крупного алмаза с заданными свойствами необходима была разработка нового метода и технологии, которая позволяла бы сохранить углерод до требуемого времени в плазменном состоянии [1].

Таким образом, впервые зародилась технология новой конструкции, состоящая из двух камер (рис. 5.6). Она состоит из нижней камеры плазмотрона, содержащая катод, анод, систему подвода тока, бункера для сырья и направляющую трубу плазмы, *отличающаяся* тем, что дополнительно содержит верхнюю камеру, состоящую из электропечи, внутреннего термоустойчивого корпуса, главной емкости для наращивания алмаза и внешнего термоизоляционного корпуса.

Предлагаемое устройство работает следующим образом. Напряжение от источника питания 1 подается к электропечи 2 верхней камеры II на плазмогенератор нижней камеры I к катоду 3 и аноду 4. Необходимое количество сырья для плазмогенератора, в частности нанопорошок графита, подается через бункер 7. Под действием катода 5 и анода 6 создается электрическая дуга и при расходе минимальной электроэнергии твердый нанопорошок графита превращается в плазменное состояние. Плазма углерода с помощью специальной трубки 8 направляется в верхнюю емкость камеры II.

Внешний корпус верхней камеры II выполняет функцию термоизолятора 11. Одна из ценностей предлагаемой конструкции — это электропечь 12, которую можно использовать достаточно долгое время, необходимое для выращивания крупного синтетического

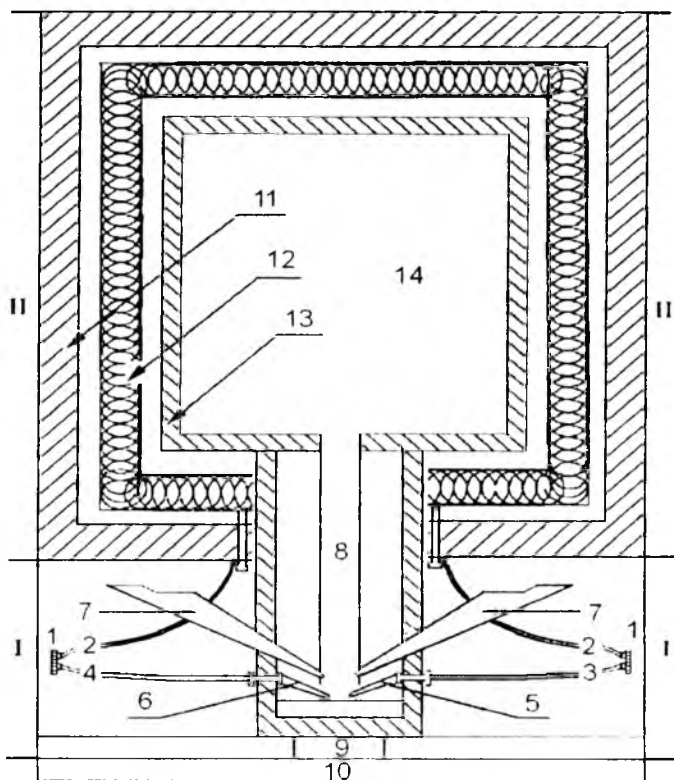


Рис. 5.6. Конструкция двухкамерной плазмохимической установки для синтеза алмазов [по Б.Г.Азимову и др., 2011, 2013]

алмаза. В отличие от ранее существующих аппаратов, функцией электропечи в данной конструкции является лишь поддержание поднимающегося из плазмогенератора нижней камеры I ионов углерода в плазменном состоянии. По этой причине внутренний термоустойчивый корпус главной емкости 13 не деформируется и не изменяет свою структуру. Его можно использовать многократно.

В главной емкости верхней камеры 14, где происходит синтез алмаза, «ноу-хау» представляет

заполнитель, состав которого способствует созданию узких каналов для перемещения плазмы углерода, а также формированию ячеек для выращивания алмаза и закрепления в них зародышей природных алмазов. Плазма углерода, проходя через узкие каналы, доходит до ячейки, где из-за резкого изменения параметров канала и ячейки с зародышами и ионы углерода начинают осаждаться на поверхностях зерен природного алмаза и обеспечивают его быстрый рост.

Разработанная модель лабораторного плазмотрона способствует выращиванию зародыша природного алмаза до размеров 1-3 карата.

Эффективность установки определяются малыми затратами, требуемых для сбора электродуговых индукционных плазмотронов, возможностью работы их как от источника электроэнергии с 220 В, так и от обычного аккумулятора автомобильной батареи.

Таким образом, простая конструкция предлагаемого аппарата обеспечивает принципиально новое условие графитоалмазных превращений, где: под действием электродугового способа твердый графит переходит в плазменное состояние углерода в условиях низкого давления; перемещение плазмы по узким каналам контролируется электропечью средней температуры; выращивание синтетического крупного алмаза производится в специальных ячейках, снабженных материнскими зернами природного алмаза. В целом следует отметить, что проводимые исследования вполне отвечают наиболее перспективным научным направлениям, признанным в Узбекистане и мире, а аналоги работ подобных исследований отсутствуют в республике и за рубежом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной монографии решены следующие научно-исследовательские и технологические задачи:

1. Аналитическое исследование структуры и свойств природных алмазов показало, что при решении вопросов, связанных с генезисом природных и искусственно полученных алмазов, большое значение представляет точное определение линии фазового равновесия графит – алмаз. На основе полученных результатов была составлена обобщенная диаграмма фазового состояния углерода в системе графит – расплав – алмаз.

2. Результаты экспериментальных исследований по определению линии равновесия графит – алмаз представлены в работах (Bundy et al., 1961; Strong, Hanneman, 1967; Strong, Chrenko, 1971; Kennedy C., Kennedy G., 1976). Несмотря на единый принцип определения равновесия (перекристаллизации графита и алмаза в металлических расплавах при изменении P – T параметров), результаты различаются. Методом аналитического исследования структуры и свойств синтетических алмазов были определены оптимальные параметры фазовых переходов системы графит – расплав – алмаз и составлена диаграмма фазового состояния углерода с выделением участков синтеза алмазов.

3. Результаты аналитических и экспериментальных исследований структуры и свойств природных и синтетических алмазов были систематизированы в виде таблицы.

4. Аналитическое исследование структуры и свойств природных и синтетических алмазов, а также систематизация их результатов позволили усовершенствовать конструкцию плазмохимической

установки для синтеза алмазов (патент на полезную модель № FAP 20110086 от 21.11.2011 / авторы Азимов Б.Г. и др., 2013 г.).

5. Собранный литературный материал и данные Интернета по плазменным процессам кристаллообразования и их аналитические исследования показали, что сублимация ионов частиц углерода происходит при ускоряющем напряжении до 10 кВ и токе разряда 0,2-0,5 А, когда плотность потока распыляющих ионов из катодной плазмы достигает 100 мА/см².

6. На основе собранного литературного материала по оптическим характеристикам углерода в окрестности тройной точки – твердое тело-жидкость-пар и их аналитического исследования выяснено, что в последние годы наметилось значительное расхождение экспериментальных данных, относящихся к температуре плавления графита. Начиная с 1963 г. из 10 научных центров разных стран только в двух (A.G.Whittaker, 1978; Асиновский и др. 1997, 1998, 2002) получена относительно низкая температура плавления графита (3700–4000 К), а в других обоснованно представлена температура плавления 4530–5080 К.

7. Усовершенствован пятистрочный унифицированный фототонометр (заявка на выдачу патента на полезную модель № FAP 20110087 от 21.11.2011 / авторы Азимов Б.Г. и др., 2011 г.) применительно для исследования оптических характеристик углерода в окрестности тройной точки – твердое тело-жидкость-пар. Принцип работы унифицированного фототонометра основан на методике измерения плотности конфигураций фототонов, характеризующих течение плазмы в рабочей камере плазмотрона.

8. Собранный литературный материал и данные Интернета по лабораторным плазмотронам, снабженным измеряющими средствами для определения параметров

перехода графита в плазменное состояние углерода и их аналитического исследования, показали, что наиболее оптимальным является сублимации углеродсодержащих веществ в потоках плазмы, генерируемых в электродугowych (ЭДУ) или высокочастотных (ВЧ) индукционных плазмотронах.

9. Определены следующие оптимальные диапазоны P - T -режимов перехода графита в плазменное состояние углерода. При сублимации частиц углерода в плазменном потоке, генерируемом в ЭДУ или ВЧ-индукционных плазмотронах, характерными параметрами P - T -режимов являются $P = 10^4$ Па, $T = 10\,000$ К.

10. Разработана новая конструкция контактно-транзисторного лабораторного плазмогенератора для измерения P - T -режимов перехода графита в плазменное состояние углерода (Авторы: Б.Г. Азимов и др., 2012 г).

11. Аналитическое исследование литературных материалов и данных Интернета по теории прогноза параметров перехода графит - алмаз показало, что при построении диаграммы фазового состояния углерода основополагающей является система графит – расплав – алмаз. Практическое применение методологического плана данной теории и аппаратурной возможности при классическом подходе решения задач синтеза крупного алмаза требует очень высокого давления и температуры. Другими словами, для производства традиционных технических аппаратур необходимы большие финансовые затраты, технологический процесс их требует больших ресурсных и энергетических затрат, а результат способствует производству в основном мелкозернистых синтетических алмазов размером 0,1-0,5 мм.

12. Методом сбора и систематизации литературных материалов и данных Интернета автором данной монографии разработан новый теоретический прогноз P - T

-режимов перехода графита в плазменное состояние углерода по системе графит – сублимация частиц углерода – алмаз. Для производства нетрадиционной технической аппаратуры требуются относительно небольшие финансовые затраты, технологический процесс способствует минимальным ресурсам и затратам энергии по получению синтетических алмазов размером в 1 карат и более.

13. На основе систематизации литературных материалов, данных Интернета и собственных исследований разработана модель лабораторного плазмотрона по синтезу алмаза размером 1-3 карата. Эффективность установки определяются малыми затратами, требуемых для сбора электродуговых индукционных плазмотронов, возможностью работы их как от источника электроэнергии с 220 В, так и от обычного аккумулятора автомобильной батареи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Азимов Б.Г. Новая технология синтеза крупных алмазов // Республиканский межвузовский сборник научных трудов. Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук. –Т.: 2011. С. 289-291.
2. Азимов Б.Г. Новый подход в решении проблемы синтеза алмазов // Республиканский межвузовский сборник научных трудов. Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук. –Т.: 2011. С.291-292.
3. Азимов Б.Г. Анализ и систематизация оптимальных диапазонов Р–Т–режимов перехода графита в плазменное состояние углерода на лабораторных плазмотронах // Респ. межв. науч. сборник. Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук. –Т.: 2013. С.327-328.
4. Азимов Б.Г. Принципы и основные этапы создания новой технологии синтеза крупных алмазов // Вестник ТашГТУ, –2013. №4. С. 101-106.
5. Азимов Б.Г. Тургунбаев А., Тохтахунов К.А. и др. Плазмохимическая установка для синтеза алмазов. // Патент на полезную модель. № FAR 000798, зарегистрирован в государственном реестре полезных моделей Республики Узбекистан, в г. Ташкенте 20.02.2013 / номер заявки FAR 20110086 от 21.11.2011.
6. Азимов Б.Г., Адизов А О., Усмонов А Г., Азимов З.Б. Плазмохимическая установка для синтеза крупных алмазов // Респ. межв. науч. сборник. Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук. –Т.: 2012. С.314-315.
7. Азимов Б.Г., Абдуллаев Х.Г., Исоков И.С.,

- Юсуфжонов Ё.Ю., Абдураимов С.М. Олмос ўстириш плазмотронининг экоэлектрэнергия тўплагинини такомиллаштириш // Респ. межв. науч. сборник. Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук. –Т.: 2013. С.225-226.
8. Азимов Б.Г., Исоков И.С., Абдуллаев Х.Г., Абдураимов С.М., Юсуфжонов Ё.Ю. Олмос ўстириш плазмотронига зарур энергияни йиғувчи экоэлектр-энергия тўплагич // Респ. межв. науч. сборник. Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук. –Т.: 2013. С.233-234.
9. Азимов Б.Г., Абидханов А., Абдураимов С.М., Каримов Р.Ш. Основные механизмы графито-алмазных превращений и развитие новых теоретических положений синтеза искусственных алмазов // Респ. межв. науч. сборник. Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук. –Т.: 2013. С.328-330.
10. Азимов Б.Г., Абидханов А., Абдуллаев Х.Г., Абдураимов С.М.. Исследование оптических характеристик углерода в окрестности тройной точки – твердое тело - жидкость - пар // Респ. межв. науч. сборник. Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук. –Т.: 2013. С.332-333.
11. Азимов Б.Г., Абдуллаев Х.Г., Самадов А.У., Юсуфжонов Ё.Ю. Систематизация результатов аналитических исследований генезиса, структуры и свойств синтетических алмазов // Респ. межв. науч. Сборник. Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук. –Т.: 2013. С.330-331.
12. Асиновский Э.И., Кириллин А.В., Костановский А.В. Экспериментальное исследование термических

- свойств углерода при высоких температурах и умеренных давлениях // УФН. 2002. Т. 172. № 8. С. 931-944.
13. Асиновский Э.И., Кириллин А.В., Костановский А.В., Фортов В.Е. О параметрах плавления углерода. // ТВТ. 1998. Т. 36. № 5. С. 740-745.
 14. Афанасьев Д., Блинов И., Богданов А., Дюжев Г., Каратаев В., Кругликов А. Образование фуллеренов в дуговом разряде /ЖТФ, 1994, Т.64, Вып. 10, С.76-90; :ЖТФ 1997, Т.67. №2 С.125-128.
 15. Афанасьев Ф.В., Богданов А.А., Дайлингер Д., Дюжев Г.А. и др. Образование фуллеренов в присутствии водорода и кислорода // ЖТФ, 1999, Т.69, Вып.12. С.48-51.
 16. Афанасьев Ф.В., Дюжев Г.А., Каратаев В.И. Влияние заряженных частиц на процесс образования фуллеренов / Письма в ЖТФ, 1999, Т.25, Вып.5, С. 35-40.
 17. Афанасьев Ф.В., Дюжев Г.А., Кругликов А.А. Потоки углерода из дугового разряда в режимах, оптимальных для получения фуллеренов. // ЖТФ. 2001. Т.71. Вып.5. С.134-135.
 18. Башарин А.Ю., Брыкин М.В., Марин М.Ю. и др. Пути повышения точности измерений при экспериментальном определении температуры плавления графита // ТВТ. 2004. Т. 42. № 1. С. 64-71.
 19. Безруков В.А., Безруков Г.Н., Бутузов В.П. и др. Морфология кристаллов алмаза, синтезированных в широком интервале температур и давлений. // Записки ВМО, 1966. Ч. 95. Вып. 1.
 20. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.:Изд. АН, 1947. –237 с.
 21. Бучнев Л.М., Смыслов А.И., Дмитриев И.А. и др. // ДАН. 1984. Т.278. С.1109.

22. Варшавский А.В., Шульпяков Ю.Ф. Об ориентированной кристаллизации а-SiC на алмазе. // ДАН. 1967. 173, № 3.
23. Верещагин Л.Ф. Твердое тело при высоких давлениях. / Избранные труды –М.: Наука, 1981.
24. Верещагин Л.Ф., Калашников Я.А., Фекличев Е.М. и др. К вопросу о механизме полиморфного превращения графита в алмаз. // ДАН, 1965, 162, № 5.
25. Верещагин Л.Ф., Фатеева Н.С. Кривые плавления графита, вольфрама и платины до 60 кБар // ЖЭТФ. 1968. Т.55. № 4. С. 1145.
26. Виргильев Ю. С. Неорганические материалы. 30 353 (1994).
27. Габович М.Д. Физика и техника плазменных источников ионов. –М.: Атомиздат, 1972. –304 с.
28. Галевский Г.В., Руднева В.В. Профессор Т. Холл и технология синтеза алмазов.// Изв. ВУЗ, –М.: Цветная металлургия, 2010, №5, С.59-63.
29. Глазов А.А., Кузмяк М., Новиков Д.Л. и др. Ионный источник протонного ускорителя на 1 МэВ // ПТЭ. 1964. №1. С.34-36.
30. Груздев В.А., Ремпе Н.Г. Определение параметров эмитирующей плазмы электронных источников эмиссионными методами. / Тез. докл. I Всесоюз. совещ. по плазменной эмиссионной электронике. – Улан-Удэ, 1991.–С.45-50.
31. Даниленко В.В. Ударноволновое спекание наноалмазов // ФТТ. 2004. Т. 46. В. 4. С. 693-697.
32. Дерягин Б.В., Буйлов П.Л., Зубков В.М. и др. О нитевидных кристаллах алмаза. // Кристаллография, 1969. 14. Вып. 3.
33. Дерягин Б.В., Лютцау В.Г., Федосеев Д.В., Рябов В.А. Автоэпитаксиальный синтез кристаллов алмаза. // ДАН. Сер. мат., физ., 1970. 190. №1.

34. Дерягин Б.В., Федосеев Д.В., Лукьянович В. М. и др. О нитевидных кристаллах алмаза. // ДАН, 1968. Сер. физ.-мат., 181, № 5.
35. Дюжев Г.А., Акимов Н.И. Дуговой разряд с испаряющим электродом (почему род буферного газа влияет на процесс образования фуллеренов) / ЖТФ 2001. Т.71, Вып.10, С.41-47.
36. Дюжев Г.А., Каратаев В.И. Где в дуговом разряде образуются фуллерены? / ФТТ, 1994, Т. 36, № 9, С.2795-2798.
37. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены. / УФН, 1993. Т.163, №2. С.33-60.
38. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены и структуры углерода. // УФН. 1995. Т.165. № 9. С. 977-1009.
39. Использование плазмы в химических процессах / Под ред. Р.Ф. Баддура и Р.С. Тимминса. – М.: Мир, 1970. –256 с.
40. Керл Р.А. Истоки открытия фуллеренов: эксперимент и гипотеза. (нобелевские лекции по химии –1996) УФН, Т.168, №3. С.331-342, 1998. H.W. Kroto, at all “C₆₀ –buckminster fullerene”. Nature, vol. 318, 1985, p. 162-163.
41. Кириллин А.В., Шейндлин М.А., Коваленко М.Д., Живописцев В.С. Экспериментальное исследование давления пара углерода в области температур 5000-7000 К с использованием стационарного лазерного нагрева // ТВТ. 1985. Т. 23. № 4. С. 699-706.
42. Кириллин А.В., Малышенко С.П., Шейндлин М.А., Евсеев В.П. Исследование фазовых превращений конденсированная фаза-газ углерода в окрестности тройной точки графит-жидкость-пар до давлений 400 бар. // ДАН, 1981, т. 257, №6, с.1356.
43. Коваль Б.А., Проскуровский Д.И., Трегубов В.Ф., Янкелевич Е.Б. О величине давления на катод при

- взрывной электронной эмиссии. / Письма в ЖТФ. 1979. Т.5, №5, с.603.
44. Коробенко В.Н. Экспериментальное исследование свойств жидких металлов и углерода при высоких температурах. Автореф. дисс. физ.-мат. наук. –М.: ОИВТ РАН, 2001.
 45. Коробенко В.Н., Савватимский А.И. Удельное электросопротивление жидкого углерода // ТВТ. 1998. Т. 36. № 5. С. 725.
 46. Кравченко В.В., Бокий Г.В. Некоторые физические свойства природных и искусственных алмазов и их зависимость от атомной структуры / Труды Якут. фил. СО АН. Сер. геол., 1963. С. 9.
 47. Крейндель Ю.Е. Плазменные источники электронов. –М.: Атомиздат, 1977. –144 с.
 48. Кухаренко А.А. Алмазы Урала. –М.: Госгеолтехиздат. 1955.
 49. Лебедев С.В., Савватимский А.И. Электросопротивление графита в широкой области конденсированного состояния. // ТВТ, 1986, Т.24, №5, с.892.
 50. Левитский С.М. Сборник задач и расчетов по физической электронике. –Киев: Изд. Киевского университета, 1964. –211 с.
 51. Лейпунский О.И. Об искусственных алмазах. // Успехи химии. 1939. -т.8, вып. 10, С.1519 - 1533.
 52. Масайтис В.Л., Селивановская Т.В. Ударно-метаморфизованные породы и импактиты Попигайского метеоритного кратера. – Записки ВМО, 1972, Ч. 101, Вып. 4.
 53. Месяц Г.А., Проскуровский Д.И. Импульсный электрический разряд в вакууме. –Новосибирск: Наука, 1984.
 54. Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. –М.: Наука, 1984. – 264с.

55. Орлов Ю.Л., Афанасьева Е.А. О происхождении алмазов I и II типов и причинах отличия их физических свойств // Новые данные о минералах. 1966. Вып. 17.
56. Патент DOS 1906 719; реф. в журнале IDR, 1971. № 5.
57. Петров В.С. О природном генезисе алмазов. //– Рост кристаллов, 1967. 7. Ч. 1.
58. Савватимский А.И. Плавление графита и жидкий углерод / УФН 173, №12, (2003).
59. Садуллаев А.Ш., Акбаров Р.Ф., Азимов Б.Г. Состояние технологии синтеза алмазов и новый способ их наращивания // Техника юлдузлари. – Ташкент: 2011. №1-2. С.145-148.
60. Семенов А.П., Семенова И.А. Плазменный источник ионов газов, паров и ионов углерода на основе отражательного разряда с полым катодом и получение наноструктурированных слоев углерода со свойствами алмаза // Химическая физика и мезоскопия. 2011. Том 13. №1. С. 126-133.
61. Семенов А.П. Техника нанесения тонких пленок распылением ионным пучком (обзор) // ПТЭ. 1990. №4. С. 26-42.
62. Семенов А.П. Выращивание тонких пленок высокотемпературных сверхпроводников распылением ионным пучком (обзор) // ПТЭ. 1993. №2. С.11-27.
63. Семенов А. П. Источники распыляющих ионных пучков на основе разрядов с холодным катодом (обзор) // ПТЭ. 1996. №4. С.3-14.
64. Семенов А.П. Эмиссия ионов из разряда с полым катодом в режиме проникновения плазмы в высоковольтный ускоряющий промежуток // ЖТФ. 2005. Т.75. Вып. 4. С.42-47.
65. Семенов А.П. Плазменный источник ионов // ПТЭ. 1984. №5. С.23-24.

66. Семенов А.П., Мохосоев М.В. Ионный ток на выходе катодной полости ячейки Пеннинга // ТВТ. 1984. Т.22. №1. С.164-165.
67. Семенов А.П. Характеристики отражательного разряда с коробчатой катодной полостью и эмиссионные свойства плазмы разряда // ЖТФ. 2007. Т.77. Вып. 2. С.131-135.
68. Семенов А.П. Пучки распыляющих ионов: получение и применение. –Улан-Удэ: Изд-во Бурятского научного центра СО РАН, 1999. –207 с.
69. Семенов А.П., Семенова И.А., Троян Г.В. Плазменный источник ионов газов и металлов на основе разряда низкого давления с полым катодом // Тр. III Междунар. Крейнделевского семинара «Плазменная эмиссионная электроника». –Улан-Удэ : Изд-во БНЦ СО РАН, 2009. С. 100-104.
70. Сенченко В.Н., Шейндлин М.А. Экспериментальное исследование калорических свойств вольфрама и графита в окрестности их точек плавления // ТВТ. 1987. Т. 25, № 3. С. 492-496.
71. Сергейчев К.Ф., Лукина Н.А., Большаков А.П., Радьченко В.Г. и др. // Прикладная физика. 2008. № 6. С. 39–43.
72. Сергейчев К.Ф., Лукина Н.А., Большаков А.П., Арутюнян Н.Р. и др. Рост поликристаллического алмаза в плазме СВЧ-факела // Прикладная физика. 2009. № 6. С. 108–113.
73. Спицын Б.В. Химическая кристаллизация алмаза. Автореф. дис. доктора химических наук в форме науч. докл. –М: 1993. –53 с.
74. Спицын Б.В., Алексенко А.Е. Развитие работ по химической кристаллизации алмаза в ИХФ РАН. / Современные проблемы физической химии. – М.: Граница, 2005. С. 350–368.

75. Спицын Б.В., Алексенко А.Е., Ботев А.А., Буйлов Л.Л. и др. Алмазные пленки, пластины и монокристаллы: синтез из газовой фазы, свойства, применение. / Сб. «Исследование углерода – успехи и проблемы». – М.: Наука, 2007. – 206 с.
76. Ферсман А.Е. Геохимия. Т. III. ОНТИ, 1937.
77. Шейндлин М.А. Диаграмма состояния углерода в области высоких температур // ТВТ. 1981.Т. 19. № 3. С. 630-648.
78. Шейндлин М.А., Сенченко В.Н. Экспериментальное исследование термодинамических свойств графита в окрестности точки плавления. ДАН, Т.298., 1988, №6. С.1383.
79. Шубников А.В. О возможных и невозможных структурных модификациях алмаза. // Труды Ин-та кристаллограф. АН. Вып. 11. 1955.
80. Элзуэл Л. Искусственные драгоценные камни / Пер. с англ. Р.А.Имбулатова. –М.: Мир, 1981.
81. Alder J., Christian R.H. // Phys. Rev. Letters. 1961. V. 7. № 10. P. 367.
82. Allen P.B. Theory of Thermal Relaxation of Electrons in Metals. Phys. Rev. Lett 59, 1460 (1987).
83. Artom A. Ricerche dull proprieta elettriche del diamante. – Atti. R. Ac. Sci. Torino, 1902, 37.
84. Baitin A.V. et al. High Temp.-High Press. 22 157 (1990)
85. Baker H. On a crystal of diamond. – J. Chem. Soc. London, 1880.
86. Basharin A.Yu., Fortov V.E. in 14th Symposium on Thermophysical Properties, June 25 - 30, 2000, Boulder, CO USA, Abstracts (Eds W.M/ Haynes, B.A. Stevenson) (Boulder, CO: National Institute of Standards and Technology, 2000). p. 159
87. Basset, M. J. Fusion du graphite sous pression d'argon de 1 a 11500 kg/cm² // J. de ... 1939. No 5. P. 217-228.

88. Berman R., Simon F. On the graphite – diamond equilibrium. – *Z. Electrochem.*, 1955, 59, N 5.
89. Berwerth F. Grosser Diamantkristall aus dem Capland. – *Tscherm. Min. Petr. Mitt.* 1899, 19.
90. Bournon J. L. Catalogue raisonne des diamants dans le cabinet de Sir. A. Hume, bonders, 1815.
91. Bovenkerk H.P. Morphology and physical characteristics of synthetic diamond. – *Amer. Miner.*, 1961, 46, N 7-8.
92. Bovenkerk H.P. Some observations on the morphology and physical characteristics of synthetic diamond. *Progress in Very High Pressure Research*. N.Y., 1961.
93. Bundy F.P. Direct conversion on graphite to diamond in static pressure apparatus – *Science*, 1962, 137, N 3535.
94. Bundy F.P. Melting of Graphite at Very High Pressure // *J. Chem. Phys.* 1963. V. 38. P. 618-630.
95. Bundy F.P., Hall H.T., Strong H.M., Wentorf R.H. Press release, VSA, February, 1955.
96. Brorson S. D. et al. Femtosecond room-temperature measurement of the electron-phonon coupling constant λ in metallic superconductors. *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990) P. 2172-2175.
97. Capitelli M., Colonna G., Hassouni K., Gicquel A. *Plasma Chem. Proc.*, 1996, v. 16, p.153.
98. Cezairliyan A., Miiller A.P. Radiance Temperature (at 653 nm) of Tungsten at Its Melting Point // *Int. J. of Thermophysics*. 1982. Vol. 3, № 1. P.89-99.
99. De Carli, Jamieson I.S. Formation of diamond by explosive graphite. – *Science*. 1960, 133, N 3467.
100. Downer M.C., Ahn H., Reitze D.H., Wang X.Y. Electrical Resistivity of Liquid Carbon Determined by Femtosecond Spectroscopy, *Int. J. Thermophys.* 14, P. 361-370 (1993).
101. Eversole W.G. U.S. Patents N 3, 030. 187 and 3. 030. 188 1962.

102. Fersman A.E., Goldschmidt V. Der Diamant. Heidelberg, 1911.
103. Friedel G. Comptes Rendus de l'Acad Sci., 1923, 177.
104. Friedel G. Contribution a l'etude du diamant. – Ref. Z. Kris. 1932.
105. Frondel C., Marvin U. B. Lonsdaleite a hexagonal polymorph of diamond. – Nature, 1967, 214, N 5088.
106. Funer M., Wild C., Koidl P. Appl. Phys. Lett., 1998, V 72, p 1149.
107. Giardini A.A., Tydings J.E. Diamond synthesis: observations on the mechanism of formation. – Amer. Miner., 1962, 47, N 11-12.
108. Hanneman R.E., Strong H.M., Bundy F.P. Hexagonal diamonds in meteorites – Science, 1967, 155, N 3765.
109. Haufler R.E. J. Phys. Chem. 1990. V 94, p. 8694.
110. Hirschwald J. Ober Wachstum und Zwillingsbildung am Diamant. – Z. Krist., 1877, № 1.
111. Human T., Nsang K., Drobot A., Lane B., Casey J., Post R. J. Vac. Sci. Technol., 1994, v. 12, P. 1474.
112. Jin Q., Yang W., Liang F., Zhang H. et al. // J. of Analyt. Atomic Spectrom. 1998. V. 13. P. 377–384.
113. Joseph M, Sivakumar N, Manoravi P. Carbon 40 2031 (2002).
114. Kaiser W., Bond W.L. Nitrogen – a major impurity in common type 1 diamond. – Phys. Rev., 1959, P.115.
115. Kamo M., Matsumoto S., Sekata N. J. Cryst. Growth, 1983, V. 62, P. 642.
116. Kanaya K., Hojou K., Koga K. et al. Consistent theory of sputtering of solid targets by ion bombardment using power potential low // J. Appl. Phys. 1973. V.12, №9. P.1297-1306.
117. Kawai, 1971; реф. в журнале IDR, V. 30, №360, November, 1970).
118. Kennedy G.C., Nordlie B. E. The genesis of diamond

- deposits. – *Econ. Geol.*, 1968, 63. N 5.
119. Kerley G.I., Chhabildas L. Sandia Report Sand. 2001-2619 (2001) P. 50.
 120. Korobenko V.N., Savvatimskiy A.I. In *Temperature. Its Measurement and Control in Science and Industry Vol. 7* (AIP Conf. Proc., Vol. 684, Ed. D C Ripple) (Melville, NY: AIP, 2003) P. 783.
 121. Korobenko V.N., Savvatimski A.I. Cheret R. Graphite melting and properties of liquid carbon. *Int. J. Thermophys.* 1999; 20(4): p.1247-1256.
 122. Kratschmer W. *Et. ab. Chem. Phys. Let.*, 1990. V.1970, P.167.
 123. Liddicoat R.T. Genetal electric's announcement regarding gem-quality synthetic diamonds. *Flash Bulletin for: Gem and Gemalogy, Subsricbers*, 1970.
 124. Losdale K., Milledge H.J., Nave E. X-ray studies of synthetic diamonds. – *Miner. Mag.*, 1959, 32, N 246.
 125. Mallard A. Sur le fer natif de Canyon Diablo. –*C. r. Acad. sci.*, Paris, 1892, P.114.
 126. Martin K. Noriz iiber Diamanten. –*Z. Geol. Ges.* 1878, P. 30.
 127. Matsumoto S., Sato Y., Kamo M., Sekata N. *Japan. J. Appl. Phys.*, 1982, V. 21, P. 183.
 128. Matsubara H., Sakuma T., *J. Mater. Sci.*, 1990, V. 25, P. 4472.
 129. Meijer G.J. and Bethune D.S. Laser – New Approach to the Study of Fullerenes. *J. Chem. Phys.*, 1990. V 93, p 7800-7802.
 130. Miller W.H. *An elementary introduction to mineralogy.* London, 1852.
 131. Mohs F. *Grundriss der Mineralogie.* Dresden, 1824.
 132. Musella M., Ronchi C., Brykin M., Sheindlin M. *J. Appl. Phys.* 84 2530 (1998).
 133. Naumann C. F. *Lehrbuch der Mineralogie.* Berlin, 1828.

134. Neuhaus A. Zur symmetrie und zwillingsbildung des Diamanten. Instituto de investigaciones geologicas «Lucas Mallada» C.S.I.C. (Espana), 1960, Fasc. VII.
135. Okoli S., Haubner R., Lux B. J. Physique, 1991, VI, P. 923.
136. Polinard E. Les diamants translucides et opagues des gisements de la Bushimae. – Pub. relatives Congo Beige, 1929, 52, livre 1.
137. Pottlacher G., Hixson R., Melnitzky S., Kashnitz E., Winkler M., Jager H., Thermochimica Acta, 218, (1993), P. 183-193.
138. Raman C.V. The cristal symmetry and structure of diamond. – Proc. Indian Acad. Sci., A, 1944, P.19.
139. Renninger M. Unweganregund eine bisher unbeachtet Wechsehvirkungerschetnurg bei Raumgitterinterterenzen. – Z. Phys., 1937, P.106.
140. Robertson R., Fox J., Martin A.E. Two tvpes of diamonds – Phil. Trans. Roy. Soc., 1934, A, 232, N 719.
141. Rose G. Ober Diamantzwillinge. – Berichte uber Verh. Akad. Berlin, 1853.
142. Rose G., Sadebeck A. Uber die Kristallisation des Diamanten. – Abhandl. d. Konigl. Akad. Wiss. Berlin, 1876-1877.
143. Rossini FD, Jessup RS. Heat and free energy of formation of carbon dioxide, and of the transition between graphite and diamond. Journal of Research of the National Bureau of Standards. 1938. P.:491-513.
144. Sadebeck A. Angewandte Kristallographie (Ausbildung der Kristalle, Zwillings- bildung, Kristalltektonik). Berlin, 1876.
145. Savvatimski A.I., Fortov V.E., Cheret. R. High Temp - High Press. 30) (1998).
146. Shamim M.M., Scheuer J.T., Fetherston R.P. et al. Measurement of electron emission due to energetic ion

- bombardment in plasma source ion implantation // J. Appl. Phys. 1991. V.70, №9. P.4756-4760.
147. Skinner B.J. The thermal expansions of thoria, perielase and diamond. – Amer. Miner., 1957, 42, N 1-2.
 148. Spitsyn B.V., Bouilov L.L., Derjaguin B.V. Growth of diamond on diamond and another surfaces // J. Cryst. Growth. 1981. V. 52. P. 219-226.
 149. Straumanis M. E., Ahu E. Z. Precision determination of lattice parameter, coefficient of thermal expansion and atomic weight of carbon in diamond. – J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73.
 150. The Gemmologist, v. 30, № 356, 1961.
 151. Tu Y.C. A precision comparison of calculated and observed grating constants of crystals. –Phil. Rev., 1932, p. 40.
 152. Van der Veen A.L. Physisch - en kristallografisch onderzoek naar de symmetrie van diamant. Leiden, 1911.
 153. Van der Veen A.L. Die symmetrie des Diamanten.– Z. f. Krist. Min., Leipzig, 1913, 15, Hf. 4.
 154. Wentorf Jr.R.H., Bovenkerk H.P. On the origin of natural diamonds. – Astrophys. J., 1961, 134, N 3.
 155. Wentorf Jr.R.H.. Bovenkerk H.P. Preparation of semiconducting diamonds.–J. Chem. Phys., 1962, 36, N 8.
 156. Whittaker A.G. Carbon: A New View of Its High-Temperature Behavior // Science. 1978. Vol. 200, №4343. P. 763-764.
 157. Williams A.F. The Genesis of the Diamond. –London, 1932.
 158. Yang Y.A., Xia P., Jun Kin A.I., Bloowfield L.A. Direct Ejection of clusters from Noumentallic solids during laser vaporization. / Physical peview letters, 1991. V. 66, № 9. p.1205-1208.
 159. Zhou S., Zhihao Z., Ning X., Xiaofeng Z. Study of the growth rate of diamond. // Mater. Sci. 1994, vol. 25, p. 47-52.

- 160. <http://www.webois.org.ua/jewellery/stones/sintetica7.htm>.
Технология производства синтетических алмазов.
- 161. <http://www.chem.msu.ru/rus/chair/engmat/2.html>. Син-
тез алмазов.
- 162. chemlib.ru/books/item/f00/s00/z00000010/st006.shtml.
Три периода в истории синтеза алмаза.
- 163. <http://ross-nauka.narod.ru/05/05-101.html>. Научное
открытие "Закономерность образования алмазов
(создание искусственных алмазов из графита)".
- 164. tdtu.uz/dl/nurmurodov/1.htm. Мини-устройство для
плазменного синтеза крупного алмаза. Азимов Б.Г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Глава I. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА СИНТЕЗА ИСКУССТВЕННЫХ АЛМАЗОВ.....	7
1.1. Эмпирический период.....	7
1.2. Теоретический период.....	11
1.3. Экспериментальный период.....	14
Глава II. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ.....	16
2.1. Аналитические исследования структуры и свойств природных алмазов.....	16
2.2. Аналитические исследования структуры и свойств синтетических алмазов.....	28
2.3. Систематизация результатов аналитических исследований структуры и свойств природных и синтетических алмазов.....	40
Глава III. ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛООБРАЗОВАНИЯ И ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДА В ОКРЕСТНОСТИ ТРОЙНОЙ ТОЧКИ ТВЕРДОЕ ТЕЛО-ЖИДКОСТЬ-ПАР.....	42
3.1. Плазменные процессы кристаллообразования и их аналитическое исследование.....	42
3.2 Оптические характеристики углерода в окрестности тройной точки – твердое тело– жидкость –пар и её аналитическое исследование.....	54
3.3. Определение оптимальных диапазонов Р—Т- режимов перехода графита в плазменное состояние углерода на лабораторных плазмотронах.....	65

Глава IV. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОНСТРУКЦИИ И ТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАК- ТЕРИСТИК ЛАБОРАТОРНЫХ ПЛАЗМОТРО- НОВ ПО ИЗМЕРЕНИЮ Р–Т –РЕЖИМОВ ПЕРЕХОДА ГРАФИТА В ПЛАЗМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ УГЛЕРОДА.....	67
4.1. Лабораторные плазмотроны, снабженные измеряющими средствами для определения параметров перехода графита в плазменное состояние углерода.....	67
4.2. Исследование технических характеристик лабораторных плазмотронов, снабженных измеряю- щими средствами для определения параметров перехода графита в плазменное состояние углерода.....	70
4.3. Анализ и определение оптимальных диапазонов Р–Т - режимов перехода графита в плазменное состояние углерода на лабораторных плазмотронах...	94
Глава V. РАЗРАБОТКА ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ПРОГНОЗА Р–Т -РЕЖИМОВ ПЕРЕХОДА ГРАФИТА В ПЛАЗМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ УГЛЕРОД.....	98
5.1. Материалы по теории Р-Т –режимов превращения графита в плазмоуглерод	98
5.2. Анализ классического теоретического прогноза <i>Р-Т</i> – режимов перехода графита в алмаз и разработка основных положений новой теории синтеза алмазов.....	101
5.3 Принципы и основные этапы создания новой технологии синтеза крупных алмазов	108
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	114
ЛИТЕРАТУРА.....	118

Азимов Ботир Ганиевич

**ОСНОВЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО
ПРОГНОЗА Р–Т-РЕЖИМОВ ПЕРЕХОДА ГРАФИТА
В ПЛАЗМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ УГЛЕРОДА**

Редакторы: Н.С.Покачалова
Ф.А.Каримова

Технический редакторы: З.Б.Азимов,
Б.Ш.Касимов

*Подписано к печати 23.09.2014 г. Формат 60х84 1/16.
Объем 7,9 п.л. Тираж 50 экз. Заказ № 371.*

*Отпечатано в типографии ТГТУ. г.Ташкент,
ул.Талабалар 54. тел: 246-63-84.*

7647=