

ГОМОГЕННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ АЛМАЗА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ.

Д. В. Федосеев, Б. В. Дерягин, А. В. Лаврентьев.

И. Г. Варшавская

Показана возможность образования алмаза и других метастабильных форм углерода в газовой фазе при низких давлениях. Эксперименты проведены при воздействии лазерного пучка на жидкие углеводороды.

Возможность роста алмаза из газовой фазы при гетерогенной кристаллизации доказана. Алмазные пленки получают при химической кристаллизации [1], а также при конденсации ионных и атомных пучков на охлаждаемую подложку [2, 3]. Вместе с тем нет принципиального запрета на гомогенное зарождение алмаза или других метастабильных форм углерода в газовой или паровой фазе.

К сожалению, теоретический расчет нуклеации при больших пересыщениях крайне осложняется, тогда как при больших пересыщениях вероятность образования метастабильных фаз и структур возрастает [4]. Поэтому рассмотрим изменение скорости гомогенной нуклеации качественно, основываясь на первоначальной формуле Фольмера - Вебера [5]. Отметим, что использование более точных выражений, полученных, например, Зельдовичем [6] и Дерягиным [7], приводит к качественно тем же выводам.

Представим скорость гомогенной нуклеации J при давлении P и температуре T в виде:

$$J = \left[\frac{\alpha P^2}{(2\pi mkT)^{1/2} \sigma} \right] \frac{U}{kT} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right), \quad (1)$$

где U — работа гомогенного образования критического зародыша, α — коэффициент конденсации, σ — поверхностная энергия. Легко видеть, что уравнение (1) содержит безразмерный параметр U/kT . Первый множитель в уравнении (1) очень слабо зависит от температуры и его можно принять постоянным. Тогда из условия экстремума

$\frac{dJ}{d(U/kT)} = 0$, найдем, что скорость нуклеации имеет максимум при

$$\left(\frac{U}{kT}\right)_{max} = 1 \quad (2)$$

причем величина этого максимума равна

$$J_{max} = \frac{\alpha P^2}{(2\pi mkT)^{1/2} \sigma} \exp(-1) \quad (3)$$

и для каждой из возможных фаз обратно пропорциональна ее поверхностной энергии. Остальные величины, входящие в (3) одинаковы для всех фаз.

Таким образом из (2) и (3) следует, что при увеличении пересыщения вероятность появления метастабильных фаз, существующих в данной системе, увеличивается, причем максимум их скорости нуклеации имеет место при условии (2). Сделанный вывод носит общий характер и справедлив не только для системы углерода.

Экспериментально возможность образования алмаза была проверена ранее при конденсации в плазме импульсного разряда в парах органических жидкостей [8]. Однако, вследствие распыления графитовых или металлических электродов, нельзя было исключить гетерогенную нуклеацию алмаза. Поэтому был поставлен эксперимент в условиях, исключающих введение посторонних частиц в зону кристаллизации.

Капля органической жидкости (октана, декана), отрываясь от капилляра, проходила через сфокусированный пучок излучения инфракрасного лазера ЛГ-25. Плотность излучения в пучке достигала 2000 Вт/см^2 . Происходило частичное испарение, капля разбивалась на мелкие капельки. Образующийся аэрозоль собирался либо в кювету, либо улавливался непосредственно на подложку.

Электронномикроскопические исследования показали, что в продуктах конденсации имеются твердые шарообразные и ограненные частицы размером до 1 мк. Электронная дифракция позволила установить, что наряду с алмазом образуются также карбин и графит (см. таблицу).

Расчет электронограмм углеродных фаз
(межплоскостные расстояния, Å)

1	2	3	4	5	Расшифровка
4,20	—	—	—	—	карбин
3,72	—	—	—	—	карбин
2,06	—	2,07	2,05	гало	алмаз
1,75	—	—	—	—	карбин
1,46	1,47	—	—	—	карбин
1,27	—	1,27	1,27	гало	алмаз
1,06	—	1,06	1,07	—	алмаз
—	1,01	—	—	—	карбин
0,880	—	0,88	0,885	—	алмаз

Надо отметить, что дифракция от шарообразных частиц дает в основном аморфную картину рассеяния (гало), тогда как для ограненных частиц характерно присутствие рефлексов. Часто от одной и той же частицы получаются рефлексы, характерные для алмаза и карбина. Это мо-

жет быть связано с процессом роста либо одновременно, либо последовательно двух различных фаз на одном зародыше.

Изложенные выше результаты помогают объяснить присутствие в алмазоподобных пленках, полученных из атомных пучков [3], следов карбина и отсутствие графита. Действительно, в условиях образования алмаза скорость нуклеации карбина больше скорости нуклеации графита. Кроме того исходя из изложенного, можно предсказать, что углеродная фаза, имеющая максимум скорости нуклеации при больших пересыщениях, чем алмаз, должна иметь большую поверхностную энергию согласно формуле (3) и, следовательно, микротвердость.

Для получения значительного количества метастабильных фаз использование лазерной методики не представляется перспективным. Скорее всего следует идти по пути плазменно-химических методов, обеспечивая очень быструю закалку образующихся твердых частиц.

В заключение отметим, что формула Фольмера — Вебера получена из условий двойных соударений. При больших пересыщениях размер критического зародыша новой фазы становится соизмеримым с размером атома. Поэтому следует еще раз подчеркнуть качественный характер теоретического анализа. Скорее всего он характеризует вероятность образования того или иного типа химической связи.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
27 марта 1980 г.

Литература

- [1] Б.В.Дерягин, Д.В.Федосеев. Рост алмаза и графита из газовой фазы. М., изд. Наука, 1977.
- [2] Г. М. Голянов, А.П.Демидов. Патент Франция 2157957, 1973.
- [3] Н.Н.Матюшенко, В.Е.Стрельницкий, А.А.Романов, В.Г.Толок. ДАН УССР, сер. А, 5, 459, 1976.
- [4] Дж.Мартин, Р.Доэрти. Стабильность микроструктуры металлических систем, М., Атомиздат, 1978.
- [5] Д.Хирс, Г. Паунд. Испарение и конденсация. М., изд. Металлургия, 1966.
- [6] Я.Б.Зельдович. ЖЭТФ, 12, 525, 1942.
- [7] Б.В.Дерягин. Журнал теоретической и экспериментальной химии, 4, 471, 1973.
- [8] Д.В.Федосеев. Известия АН СССР, серия химическая, вып. 9, 2157, 1979.