

Р. Г. АРХИПОВ, Т. Д. ВАРФОЛОМЕЕВА, С. В. ПОПОВА

**К ВОПРОСУ О ВОЗНИКНОВЕНИИ ЗАРОДЫШЕЙ И МЕХАНИЗМЕ
ДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ
СИНТЕЗА ИСКУССТВЕННОГО АЛМАЗА**

(Представлено академиком Л. Ф. Верещагиным 24 XI 1970)

В настоящее время известен ряд металлов-катализаторов, способствующих превращению графита в алмаз при давлениях ниже 115 кбар⁽¹⁾, т. е. в той области, где прямого перехода графит — алмаз не происходит. Трудно ожидать, что существует единый механизм, объясняющий их действие, но в то же время вероятно, что в пределах одного класса веществ действует одинаковый или, по крайней мере, для разных веществ очень близкий механизм. Поскольку для ряда металлов⁽²⁾ каталитическое действие проявляется обычно лишь после его плавления, естественно предположить, что металл-катализатор должен обладать способностью растворять в расплаве заметное количество углерода. На этом этапе можно предположить, что процесс синтеза алмаза может быть описан как перекристаллизация углерода из пересыщенного раствора в металле в области стабильности алмаза. Однако этой точке зрения противоречит то, что ряд металлов, растворяющих углерод, не катализируют процесс превращения графита в алмаз (например, свинец). Таким образом, растворение углерода в металле является необходимым, но не достаточным условием.

Настоящая заметка имеет целью обратить внимание на очень жесткие ограничения, которые налагает на физические характеристики веществ предположение о росте зародышей алмаза из пересыщенного раствора.

Энергия, необходимая для образования зародыша внутри жидкости (гомогенное зарождение), складывается из уменьшения энергии при фазовом переходе, пропорционального объему и разности термодинамических потенциалов, и увеличения энергии, связанного с возникновением поверхности раздела алмаз — раствор:

$$\Delta E \simeq -\Delta\mu \rho a^3 + \alpha_{1d} a^2,$$

где a — характерный размер кристалла, μ — термодинамический потенциал (на единицу веса), ρ — плотность алмаза, α_{1d} — средняя поверхностная энергия алмаз — жидкий катализатор.

Отсюда легко оценить критический размер зародыша и энергию активации:

$$a_{кр} \simeq \alpha_{1d}/(\rho\Delta\mu), \tag{1}$$

$$U \simeq \alpha_{1d}^3/[\rho^2(\Delta\mu)]^2$$

Величина α для твердых тел, вообще говоря, имеет порядок величины упругого модуля, умноженного на межатомное расстояние, и следует считать, что для алмаза, имеющего очень большие значения модулей и энергии связи, аномально велико ($\alpha \sim 10^3$ эрг/см²). Такой же порядок величины должно иметь поверхностное натяжение алмаз — любое другое вещество, в том числе графит, межатомные расстояния атомов углерода в котором не слишком близки к аналогичным параметрам алмаза. Величина $\Delta\mu$ может быть оценена для перехода графит — алмаз из известного на-

клона кривой равновесия (3) и величины изменения объема при этом переходе:

$$\Delta\mu \simeq \Delta v \Delta p \simeq 10^9 \text{ эрг/г},$$

если пересыщение $\Delta p \simeq 1$ кбар.

Вероятность флуктуативного возникновения зародыша алмаза (для полного объема раствора v) имеет порядок величины

$$W \simeq \frac{v}{a_{\text{кр}}^3} e^{-U/(kT)}.$$

Оценка предэкспоненциального множителя при $v = 10^{-3} \text{ см}^3$ дает

$$v/a_{\text{кр}}^3 \simeq 10^{15} \simeq e^{40}.$$

Оценка энергии активации (1) $U \simeq 10^{-8}$ эрг, откуда экспоненциальный фактор $e^{-U/(kT)} \simeq e^{-10^8}$ и $W \simeq 10^{43} e^{-10^8}$. Следовательно, эта величина ничтожно мала, и следует признать, что при $a \simeq 10^3$ возникновение зародышей алмаза не могло бы идти. Однако, оно происходит, и это указывает на то, что эффективное поверхностное натяжение при образовании зародыша алмаза должно иметь значение, по крайней мере, по порядку меньше, чем на границе алмаз — вакуум, что приводит к значительному уменьшению энергии активации (1).

В случае гетерогенного возникновения зародышей на подложке в выражении активации (1) поверхностное натяжение должно быть заменено на эффективное (4)

$$\alpha^* = \alpha_{id} (1/2 (1 - \cos \theta))^{1/2} (2 + \cos \theta)^{1/2},$$

где $\cos \theta = (\alpha_{ls} - \alpha_{ds}) / \alpha_{id}$ определяет краевой угол θ (l — жидкость, d — алмаз, s — твердая подложка). Интерес представляют случаи полного несмачивания ($\theta \rightarrow \pi$) и полного смачивания ($\theta \rightarrow 0$). В первом случае (несмачивание) картина соответствует в основном гомогенному зарождению сферического зародыша с $\alpha^* \rightarrow \alpha_{id}$. Во втором случае, очевидно, должен возникнуть плоский зародыш, поверхностная энергия которого $\sim (\alpha_{id} + \alpha_{sd} - \alpha_{sl}) \pi a^2$ содержит, по крайней мере, два очень больших слагаемых (α_{id} и α_{sd} — поверхностные энергии границ раздела алмаз — катализатор и алмаз — подложка соответственно), а условие возможности возникновения зародышей по-прежнему требует, чтобы эффективное поверхностное натяжение было аномально мало ($\alpha^* \sim 10^2$ эрг/см²).

Таким образом, специфические свойства кристаллической решетки алмаза (ее жидкость и большая энергия связи), выражающиеся в очень большой величине поверхностного натяжения на границе алмаза с другим веществом, приводят при рассмотрении процесса возникновения зародышей к двум альтернативам:

1) процесс зарождения идет во всем объеме и тогда жидкость-катализатор отличается тем, что ее поверхностное натяжение на границе с алмазом аномально мало;

2) процесс зарождения идет гетерогенно на подложке и тогда требуется выполнение условия аномальной малости комбинации из трех поверхностных натяжений $\alpha_{id} + \alpha_{sd} - \alpha_{sl}$; при этом два первых слагаемых, вообще говоря, очень велики, порядка поверхностного натяжения алмаз — вакуум, и выполнение этого условия представляется более затруднительным, чем выполнение условия первой альтернативы*.

Таким образом можно предположить, что реализуется первая альтернатива и уменьшение поверхностного натяжения происходит за счет хими-

* Указанные соображения не препятствуют, конечно, возникновению зародышей при росте из расплава, так как поверхностное натяжение всегда должно быть мало на границе твердого тела со своим расплавом.

ческого средства металла-катализатора с углеродом, на это указывает наличие в системе металл — углерод карбидов «фаз внедрения».

Щелочные и щелочноземельные металлы, растворяющие углерод и образующие солеобразные карбиды, как известно, не являются катализаторами, по-видимому, по той причине, что солеобразные карбиды в силу особенностей своей кристаллической структуры в значительно меньшей степени снижают поверхностную энергию. Это конечно, не противоречит тому, что в отдельных случаях карбид может служить твердой подложкой для растущего алмаза (вторая альтернатива).

Следует отметить, что мы рассматривали влияние карбидов лишь на процесс зарождения алмаза, но не на его рост. В процессе роста алмаза карбид выступает, по-видимому, как конкурентная фаза, забирающая углерод.

Для экспериментального решения вопроса о способе возникновения зародышей интересно провести электронномикроскопический анализ маточного раствора после проведения синтеза. Наибольшее число возникающих в объеме зародышей имеет минимальную энергию, соответствующую критическому радиусу $a_{кр} \sim 10^{-7} - 10^{-8}$ см и равновесной огранке. При малых пересыщениях к быстрому росту способно лишь небольшое число зародышей, имеющих необходимые для непрерывного роста дислокации, выходящие на грани зародыша. Наличие дислокации повышает энергию активации, поэтому следует ожидать, что большинство возникших зародышей будут идеальными и в силу отсутствия дислокаций окажутся неспособны ни к быстрому росту, ни к растворению, сохраняется в маточном растворе и будут доступны электронномикроскопическому анализу после окончания опыта.

Отметим, что вне зависимости от того, возникают ли зародыши в объеме раствора или на поверхности графита (на которой могут адсорбироваться примесные частицы — центры гетерогенного зарождения), растущий кристаллит непременно должен оторваться от массы графита и быть отделен от нее слоем жидкого металла-катализатора, так как объем графита, затраченного на рост данного кристаллита, всегда больше, чем полученный за его счет прирост объема растущего зерна в $\rho_{алмаз} / \rho_{графит} = 1,6$ раза.

Институт физики высоких давлений
Академии наук СССР
Академгородок Подольского р-на
Моск. обл.

Поступило
28 VII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. P. Bundy, J. Chem. Phys., 38, 8, 631 (1963). ² H. P. Bovenkerk, F. P. Bundy et al., Nature, 184, 1094 (1959). ³ R. Bergman, F. Simon, Zs. Electrochem., 59, 333 (1955). ⁴ Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, «Наука», 1964.