

УДК 629.113.001  
СПОСОБЫ СИНТЕЗА АЛМАЗОВ

А.Д. Чугунов<sup>1</sup>

Иркутский национальный исследовательский технический университет,  
664074, Россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83

В данной статье рассмотрены основные способы промышленного синтеза искусственных алмазов как из газовой фазы, так и из графита или любого другого твердого углеродсодержащего сырья. Анализируется роль водорода в этих процессах. Описываются способы снижения температуры и давления синтеза алмазов, а также уменьшения его графитизации.

*Ключевые слова: эпитаксиальный синтез алмазов, гомоэпитаксия, гетероэпитаксия, метастабильность алмаза.*

**METHODS OF DIAMOND SYNTHESIS**

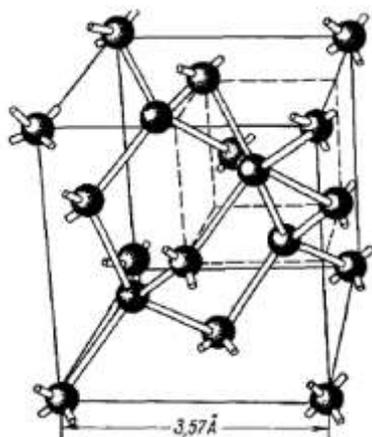
**A. Chugunov**

Irkutsk National Research Technical University,  
83 Lermontov St., Irkutsk, 664074, Russia.

This article describes the basic methods of industrial synthesis of artificial diamonds, as the gas phase and graphite or any other solid carbonaceous raw. Analyzes the role of hydrogen in these processes. Describes methods decrease of temperature and pressure diamond synthesis as well as reducing its graphitization.

*Keywords: epitaxial diamond synthesis, homoepitaxy, heteroepitaxy, metastability diamond*

В настоящее время всевозрастающие потребности промышленности в алмазах не могут быть покрыты только за счет природной добычи. Сегодня большая часть алмазов на рынке является искусственно синтезируемыми. Однако для производства алмазов необходимы высокие температуры и давления, что требует высоких энергозатрат. Целью данной статьи является анализ существующих эффективных методов получения искусственных алмазов. Алмаз имеет тетраэдрическое строение с периодом ГЦК-решетки 3,57 Å [1], элементарная ячейка которой показана на рис. 1.



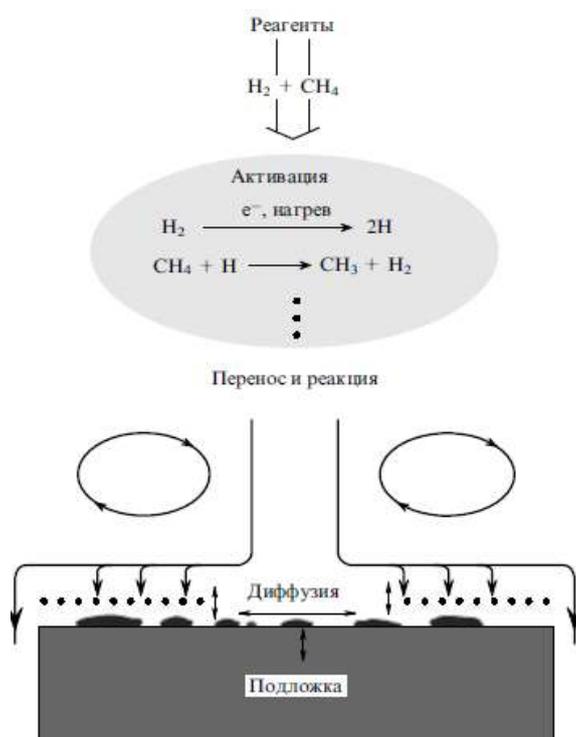
**Рис. 1. Элементарная кубическая ячейка структуры алмаза**

Атомы углерода в алмазе находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации и связаны ковалентной связью. Благодаря этой связи в тетраэдре и плотнейшей упаковке атомов алмаз является самым твердым из известных веществ [2]. Данное свойство широко используется в промышленности: для обработки твердых материалов, бурения горных пород и др. Обладают алмазы и рядом других уникальных свойств: химическая инертность, прозрачность для длин волн более 225 нм. и др., что позволяет их использовать во многих других отраслях промышленности – от ювелирного дела до микроэлектроники [3].

<sup>1</sup> Чугунов Александр Дмитриевич, студент гр. ХТб-14-2 Института металлургии и химической технологии им. С.Б. Леонова, e-mail: chugunovsasha1996@yandex.ru

Chugunov Alexander, student gr. Khtb-14-2 Institute of Metallurgy and Chemical of the technology to them. S.B. Leonov, e-mail: chugunovsasha1996@yandex.ru

Алмаз можно получить из любого углеродсодержащего сырья, как конденсированного, например, графита, так и газофазного. Особенностью последнего, или эпитаксиального синтеза, является то, что он может производиться при стандартном давлении. Процесс синтеза из газовой фазы осуществляется в соответствии с правилом Оствальда, по которому процесс образования устойчивого конечного соединения системы при химическом процессе происходит последовательно через наименее устойчивые состояния системы [4]. В качестве исходного сырья используют смесь определенного углеводорода (метан или др.) и водорода. Эту смесь подвергают пиролизу в реакционной камере (в настоящее время используют специальную плазменную технологию). При этом происходит ряд последовательных реакций с участием атомарного водорода и углеводородных радикалов, приводящих к росту алмазных кристаллов на уже имеющейся кристаллической решетке из затравочного кристалла алмаза (гомозепитаксия) или на специальной металлической подложке (гетерозепитаксия), которую применяют в качестве растворителя и катализатора. На рис. 2 показана общая схема такого синтеза алмаза. Атомарный водород в этом процессе выполняет следующие функции: стравливает с поверхности алмаза длинноцепочные молекулы, предотвращая полимеризацию. Кроме того, он насыщает связи поверхности алмаза, стравливает  $sp^2$ -углерод, что ведет к уменьшению графитизации алмаза в процессе синтеза [3].



**Рис. 2. Принципиальная схема синтеза алмаза из метана и водорода с плазменным нагревом газовой смеси**

Однако в работе [5] высказывается мнение, что водород не выполняет вышеперечисленных функций, так как в качестве разбавителя в смеси могут быть использованы еще и другие газы, в том числе и аргон; присутствие водорода, по мнению данных, авторов нежелательно при газофазном синтезе алмазов.

Надо отметить, что подложка в эпитаксиальном синтезе должна соответствовать ряду качеств и параметров, таким как, например, отсутствие дефектов, ее определенная температура, строение решетки, состав и др. Подбор и осуществление всей совокупности этих параметров является сложной задачей. Кроме того, при длительном нагреве не удастся избежать некоторой графитизации, связанной с несовершенством подложки, и, как отмечают авторы работы [5], негативным химическим взаимодействием водорода (молекулярного, растворенного, связанного в виде паров воды) с углеродом, присутствие которого (водорода) не удастся избежать даже в безводородной смеси.

Решить эту проблему способен мгновенный нагрев исходного углеводорода до определенной температуры в герметичном объеме. Такой нагрев может осуществляться при действии, например, электродугового разряда или лазерного излучения. При этом образование алмазов происходит непосредственно в газовой фазе, что позволяет отказаться от любой затравочной подложки, а негативное

действие водорода нейтрализуется. Но данный процесс уже нельзя назвать эпитаксиальным, так как эпитаксия предполагает обязательное использование подложки [6].

Вывод о негативном действии водорода авторы монографии [5] делают из другого заключения. Они приходят к мнению о том, что графит – не модификация углерода, а углеводород с крайне небольшим содержанием водорода, а понимание алмаза как метастабильного соединения при стандартных условиях ошибочно. В связи с данным положением возможен пересмотр теории о модификациях углерода и механизмах химического синтеза алмаза из газофазной среды.

Несмотря на то, что метод газофазного выращивания алмазов является перспективным, в настоящее время промышленно основную массу искусственных алмазов получают из графита. Синтез алмаза из графита основан на фазовом равновесии алмаз-графит. Диаграмма состояния углерода приведена на рис. 3.

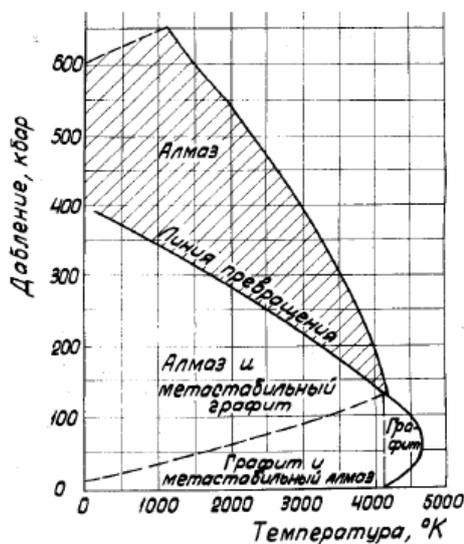
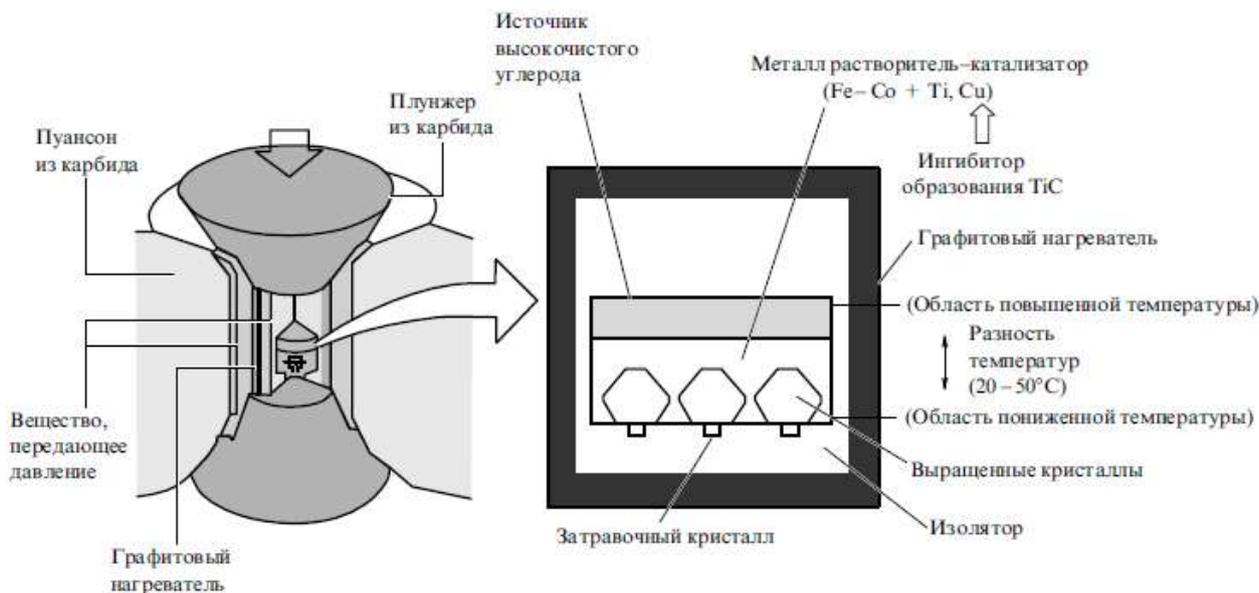


Рис. 3. Фазовая диаграмма состояния углерода

Термодинамические расчеты показывают, что алмаз можно получить из графита при давлении около 15,7 кбар [5]. Но при данном давлении скорость превращения крайне низкая; только при температурах выше 1750 °С превращение идет достаточно быстро [2]. Однако повышение температуры ведет и к дополнительному повышению давления синтеза. Собственно говоря, интервал температур и давлений, при которых происходит превращение графита в алмаз довольно широкий. Многочисленные эксперименты позволили установить, что переход алмаза в графит лежит в пределах давлений 30000–100000 атм. и температур 1000–3000 К [7].

Метод синтеза алмаза из графита осуществляется в специальных установках сверхвысокого давления методом НРНТ (high pressure/ high temperature). При этом используется давление 6 ГПа (60 кбар) и температуру в 1600–1700 °С. На рис. 4 показано устройство сверхвысокого давления для синтеза алмаза типа «belt». Существует и его отечественный аналог типа «наковальни» [8]. Давление в ячейке синтеза нагнетается специальным поршнем [7] (плунжером), и передается с помощью пуансона, состоящим из карбида [3].

По контуру ячейки находится графитовый нагреватель, к которому подводится электрическая мощность. Для нагрева на 10 °С затрачивается около 1 Вт электроэнергии [5]. При этом давление внутри ячейки практически не влияет на ее температуру. Сырье – источник углерода (в данном случае, графит) находится сверху, в самой горячей части ячейки. Под ним расположен металлический слой, который является растворителем и катализатором. В самой нижней, холодной части помещают затравочные кристаллы. В процессе сдавливания и нагрева происходит растворение углерода в металлической подложке. При этом образование кристаллов алмаза основано на разной растворимости углерода при разнице температур (температурном градиенте) верхней и нижней части металла.



**Рис. 4. Схема камеры высокого давления типа «belt» и ячейка высокого давления для синтеза алмаза методом температурного градиента**

Как отмечают авторы работы [5] одним из основных условий синтеза алмаза является мгновенный нагрев исходного сырья на что, при относительно небольших температурах (температура получения искусственного графита- 3000 °С), затрачивается большое количество электроэнергии. Кроме того, существует проблема метода НРНТ, связанная с прочностными характеристиками материалов установки. Ведь они должны выдерживать очень высокие давления, лежащие в общем случае в области 50–100 тыс. атм. [7]. Данное обстоятельство заметно усложняет конструкции аппаратов высокого давления. Все это заставляет искать новые способы снижения температуры и давления для промышленного синтеза алмазов.

Для этого авторы работы [9] предлагают использовать в качестве дополнительного катализатора фуллерен  $C_{60}$ . Данная добавка позволяет также увеличить степень перехода графита в алмаз (максимально в 1,8 раз).

В настоящее время в литературе встречаются упоминания, об исследованиях роста кристаллов алмаза из твердого раствора углерода и металла-растворителя [9]. Один такой эксперимент был проведен с твердым раствором в чугуне, содержащим, как известно, более 2 % углерода [10]. Опыт проводился в водородной среде, при которой тот образовывал твердый раствор внедрения. При этом кристаллы алмаза образовывались непосредственно внутри твердого металла-растворителя - чугуна. В результате удалось снизить температуру наблюдаемого синтеза алмаза до 750 °С. Данная температура существенно ниже тех, при которых проводится синтез алмаза. Стоит отметить, что полученные таким образом алмазы имеют небольшие размеры (0,3–0,7 мм) и отличаются по своим свойствам от известных синтезируемых, более схожи с природными [11]. В чем причина?

В процессе роста кристаллов алмаза главную роль играют диффузионные процессы, связанные с перемещением атомов углерода в металле, и рекристаллизация. В работе [5] говорится о том, что водород в твердой фазе – это «агент, транспортирующий вещества». Он способствует перекристаллизации. Главную роль здесь играет фактор межкристалльного давления. При этом происходит образование специальных, так называемых, гидридных прослоек при взаимодействии водорода с металлом. Данные прослойки при оказании внешнего давления дают возможность «проскакивать» атомам углерода к местам образования кристалла алмаза. При этом достигается увеличение кинетики процесса. Это и обуславливает более низкие допустимые температуры синтеза.

Интереснее здесь всего то, что в ходе описанного опыта оказалось возможным сильно снизить и давление синтеза алмаза, до 16 кбар [10]. Это давление существенно (более чем в 2 раза) находится ниже значений, соответствующих данной температуре, на кривой равновесия графит-алмаз. И причину здесь стоит искать также во влиянии водорода на формирование гидридных прослоек, так как такие прослойки способны понижать допустимое внешнее давление, необходимое для перемещения атомов углерода в кристаллической решетке.

Кроме алмазов в приведенном выше опыте наблюдалось образование значительного количества графита. Так какие же факторы определяют в какую структуру «соберутся» примесные атомы углерода в твердом металле – в структуру алмаза или графита? Данные факторы имеют различную природу и противостоят друг с другом. Образование алмаза происходит вследствие перекристаллизации и диффузионных перемещений исключительно химически несвязанных атомов углерода. Ионы водорода здесь играют опосредованную роль, заключающуюся в образовании гидридных прослоек, способствующих диффузии данных, «чистых» атомов углерода. Однако если происходит сближение и непосредственное столкновение ионов водорода с атомами углерода, то, по теории активных столкновений, может произойти их химическое взаимодействие. Образующиеся при этом уже новые частицы диффундируют сквозь кристаллическую решетку и рекристаллизуются в структуру графита. Таким образом, образованию графита способствует именно химическое взаимодействие растворенных в металле атомов углерода и ионов водорода [5]. Преобладание первого или второго фактора определяется, по-видимому, концентрацией водорода и углерода в кристаллической решетке металла, а также определенными условиями синтеза (давление, температура, время и др.).

Естественно, что при синтезе алмаза из газовой фазы наблюдаться может только второй, отрицательный в данном случае, эффект действия водорода, связанный с графитизацией, поэтому необходимо исключать его присутствие при газофазном синтезе алмаза. Применительно к синтезу алмаза из твердой фазы, присутствие водорода наоборот желательно, однако только при соблюдении определенных параметров синтеза, исключающих побочную графитизацию. Детальное определение и поиск данных параметров является важной задачей, так как в этом случае можно заметно снизить основные параметры синтеза алмаза – давление и температуру.

#### Библиографический список

1. Буберман Г.С. Зонная структура алмазов // Успехи физических наук. – 1971. – Вып. 4. – Т. 103. – С. 675–704.
2. Глинка Н.Л. Общая химия: учебник для вузов. – 30-е изд., испр. – М.: Интеграл-пресс, 2003.
3. Хмельницкий Р.А. Перспективы выращивания монокристаллического алмаза большого размера // Успехи физических наук; обзоры актуальных проблем. – 2015. – № 2. – Т. 185. – С. 143–159.
4. Бухаркина Т.В., Дигуров Н.Г. Химия природных энергоносителей и углеродных материалов: учеб. пособие. – М.: Изд-во РХТУ им Д.И. Менделеева, 1999.
5. Дигонский С.В., Тен В.В. Неизвестный водород; роль водорода в полиморфизме твердых веществ. – М.: Наука, 2006.
6. Эпитаксия. Большая Советская энциклопедия [Электронный ресурс]. – URL: [http://enc-dic.com/enc\\_sovet/Jepitaksija-103399.htm](http://enc-dic.com/enc_sovet/Jepitaksija-103399.htm) (дата обращения 06.01.16).
7. Бенди Ф.П., Холл Г.Т., Стронг Г.М., Вентроп Р.Г. Искусственные алмазы // Успехи физических наук, обзоры актуальных проблем. – 1955. – Т. 57, № 4. – С. 691–699.
8. Гаранин В.К., Дигонский С.В., Кудрявцева Г.П. Модель образования природного алмаза в аспекте его синтеза; гипотезы образования алмаза в метеоритах, метаморфических породах и кимберлитах // Известия вузов. Геология и разведка. – 2006. – № 1.
9. Вуль А.Я., Давиденко В.М., Кидалов С.В., Орданьян С.С., Яшин В.А. Фуллерены-катализатор фазового перехода графит-алмаз // Письма в ЖТФ. – Т. 27. – №9. – 2001. – С. 72–78.
10. Ларин В.Н. Наша Земля (происхождение, состав, строение и развитие изначально гидридной Земли). – М.: Агар, 2005.
11. Закирничная М.М., Кузеев И.Р. Молекулярная форма углерода (фуллерены) в стаях и чугунах // Нефтегазовое дело: электронный: научный журнал [Электронный ресурс]. – URL: [http://ogbus.ru/authors/Kuzeev/kuzeev\\_1.pdf](http://ogbus.ru/authors/Kuzeev/kuzeev_1.pdf) (дата обращения 10.01.16).