

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ
И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 549.211;549.212;628.345.1;669.334.962

О ВОЗМОЖНОСТИ ЗАРОЖДЕНИЯ И СИНТЕЗА БОЛЬШИХ АЛМАЗОВ
В КАРБОНАТНО-СИЛИКАТНОЙ МАТРИЦЕ БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

© 2022 г. Н. И. Алексеев^{а,*}, И. В. Орешко^а, В. С. Хадутин^а, И. К. Хмельницкий^а

^а Санкт-Петербургский электротехнический университет “ЛЭТИ”, 193076, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: NIAlekseyev@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.04.2021 г.

После доработки 01.06.2021 г.

Принята к публикации 02.06.2021 г.

Предложена идея технологии синтеза алмаза на основе карбонатно-силикатной матрицы в форме расплава, использующая критерий быстрого нагрева. Этот критерий проанализирован нами в предыдущих частях работы и реализован в предлагаемом методе таким образом, что температура слоя расплава быстро увеличивается от минимальной температуры плавления ~800 К до ~1400 К за время порядка нескольких секунд. В этих условиях в стандартной газофазной смеси CO + CH₄ + CO, обеспечивающей возможность зарождения алмазов, возникают условия нуклеации алмазных зародышей, предпочтительные по сравнению с условиями зарождения графитовых зародышей.

Ключевые слова: синтез алмаза, химическое осаждение из газовой фазы, квантово-химическое моделирование

DOI: 10.31857/S0044453722010022

В [1, 2] нами был обоснован критерий нуклеации алмазных кластеров, неявно присутствующий в различных методах синтеза алмаза и названный нами критерием быстрого нагрева. Он был эмпирически сформулирован в [3, 4] и состоит в том, что при конкуренции синтезов алмаза и графита существует эффективная термодинамическая степень свободы – скорость изменения температуры T в пространстве или во времени (в последнем случае $\dot{T} \equiv dT/dt$). При этом синтезу алмаза отвечает высокая скорость \dot{T} – ~1000 К/с и меньшее абсолютное значение T , синтезу графита – большее абсолютное значение T и меньшая скорость его изменения. Давление p не играет при этом принципиальной роли, а в наиболее распространенном массовом методе получения алмаза – НРНТ (high pressure–high temperature) под прессом используется предельно неэффективно. Подробная аргументация содержится в [3] и здесь не воспроизводится.

В [2] нами выяснен физический смысл нагрева применительно к более доступному методу получения алмаза в форме алмазных пленок либо тонких пластинок – CVD (chemical vapor deposition – химическое осаждение из газовой фазы) при дополнительном стимулировании высокочастотным разрядом (MWCVD – microwave CVD) или раскаленной провололочкой (HFCVD – hot filament

CVD). Механизм состоит в том, что при быстром росте температуры (в CVD – росте T в потоке газа на некотором расстоянии от подложки) концентрация малых углеродных фрагментов – источника нуклеации из исходного газофазного носителя углерода – растет гораздо быстрее, чем концентрация насыщенного пара тех же фрагментов над поверхностью кластеров. Это связано, в свою очередь, с тем, что десорбция углеродных фрагментов с поверхности кластера является гораздо более многостадийной реакцией, чем формирование источника. Поэтому при быстром росте температуры возникает динамическое пересыщение, генерирующее зародыши новой фазы в условиях роста, а не снижения температуры, что само по себе физически необычно.

Высокое пересыщение на ранних этапах зарождения кластеров создает возможность нуклеации, не связанной с подложкой. Огромная поверхностная энергия, изначально присущая малым алмазным кластерам, преодолевается. В результате взрывной нуклеации пар малых углеродных фрагментов истощается за счет роста зародышей алмаза (а не графита). При медленном изменении температуры ситуация противоположна. Поэтому сформулированный принцип обеспечивает возможность синтеза алмаза из газовой фазы без подготовленной алмазной подложки и даже вообще без подложки. В то же вре-

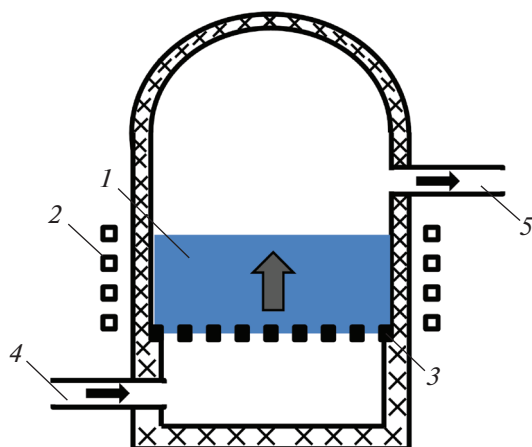


Рис. 1. Схема предлагаемого метода синтеза зародышей алмаза и их роста; 1 – минеральный компонент, приводимый в состояние расплава, 2 – индуктор, 3 – сетка тугоплавкого металла, удерживающая расплав, 4 и 5 – ввод и откачка газа.

мя в технологии MWCVD беспрепятственное расширение алмазного материала даже на уже готовой подложке не позволяет получить качественного монокристаллического алмаза.

Естественная идея, в рамках которой можно попытаться преодолеть эту трудность, состоит в ограничении свободного разрастания алмазного материала в различных кристаллографических направлениях. Рост кластеров предлагается проводить в объемной матрице, которая компенсировала бы избыток поверхностной энергии, могла бы легко деформироваться в ходе роста алмаза, и не допускать растворения алмазного зародыша.

Естественный кандидат на роль матрицы – силикатно-карбонатный расплав. В нем кластер растет с противодействием со стороны расплава, максимальным в направлении наиболее быстрого роста. Качественным указанием на лучшие свойства алмаза, формируемого таким образом, может быть аналогия с механизмом роста длинного политаипа карбида кремния SiC (а не более короткого политаипа) при замедленном поступлении “строительного материала” на подложку и времени, достаточного для релаксации решетки [5]. Таким же замедленным, как и в аналогии с ростом SiC, должно быть и поступление углеродного материала к растущему кристаллу сквозь химически инертную матрицу.

Зарождение и рост алмазов в силикатно-карбонатном (или ином) расплаве является не новой идеей, а традиционным направлением в синтезе алмазов. Однако обычно процесс проводится при сверхвысоких давлениях на установках НРНТ. В расплаве присутствуют алмазная затравка и графитовый материал, трансформируемый в алмаз. Скорость роста температуры в расчетах не

используется и не отражается в теоретических моделях. Однако то, что в таких моделях до сих пор не оптимизирован состав расплава, отражает, на наш взгляд, принципиальные границы технологии НРНТ и необходимость других подходов.

Мы считаем, что фактор \dot{T} позволяет продвигаться в технологии получения массивных SCD-алмазов вообще без использования давления, существенно превышающего атмосферное.

Синтез может быть, на наш взгляд, организован следующим образом. Минеральная смесь (силикат, карбонат, и, возможно, некоторое количество металла) размещается горизонтально плоским слоем поперек потока газофазного углеродного носителя (например, $\text{CO} + \text{CH}_4 + \text{H}_2$) в газопроницаемом тигле, герметично прилегающем к стенкам прокачного реактора, размещенного внутри индуктора (рис. 1). Смесь приводится в состояние расплава индукционным нагревом. При наличии перепада давления между сторонами слоя расплава газовая смесь проходит сквозь него в виде газовых пузырьков. Часть метана, диффундирующего в расплав, диссоциирована до малых газофазных фрагментов CH_3 , C_2H_4 и т.п. Пересыщение расплава углеродом обеспечивается, как и в технологиях MWCVD, HFCVD, быстрым увеличением температуры расплава (с той же скоростью ~ 1000 К/с, или иной, оцененной расчетом), обеспечивающей синтез таких фрагментов. Рост температуры во времени можно обеспечить кратковременным ростом индукционной мощности, прилагаемой к расплаву.

Если расплав содержит карбонатную составляющую, добавляется, кроме того, внутренний газофазный источник CO_2 , связанный с разложением карбоната по схеме $\text{MeCO}_3 \rightarrow \text{MeO} + \text{CO}_2$ (Me – металл, в данной записи – двухвалентный). С этого момента синтез твердой фазы – алмаза – в силикатном расплаве можно рассматривать аналогично газофазному синтезу в [2], считая, что пересыщение углеродом определено по отношению к газовой фазе. Отличие состоит лишь в том, что атом углерода доставляется к кластеру диффузией через ячейки расплава.

Как показано нами в [1], основным строительным материалом алмазных зародышей служат радикалы CH_3 и C_2H_n , $n \leq 5$. С одной стороны, концентрация таких малых углеродных фрагментов в газовой фазе максимальна по отношению к концентрациям других малых углеводородных фрагментов. С другой, углеродные кластеры, десорбируемые с поверхности растущего алмазного кластера, имеют ту же форму.

При включении в состав газовой смеси CO появляется дополнительный источник атомарного углерода и, по-видимому, растет концентрация радикалов CH , CH_2 ; при этом концентрация этих

же частиц как насыщенного пара десорбированных малых фрагментов, возрастает со значительной задержкой. Резкий рост температуры формирует в толще расплава алмазные зародыши по тому же механизму, что и в случае CVD [1, 2]. Затем температура стабилизируется, и зародыши медленно растут в режиме гетерогенно-каталитического реактора с небольшой неравновесностью.

Такой процесс требует выполнения следующих условий.

1. Расплав должен обволакивать кластер так, чтобы “торчащие” углеродные атомы насыщались атомами кремния, энергия связи при таком насыщении была велика и компенсировала избыточную поверхностную энергию кластера лучше, чем водородные атомы. Фактор компенсации должен проявляться сильнее по отношению именно к кластерам алмаза, а не графита (или графена), т.е. алмазный зародыш должен быть с самого начала выгоднее, чем графитовый; при этом кислородные атомы матриц типа SiO_2 , CO_3 не должны входить в непосредственный контакт с телом алмазного зародыша.

2. При разумной разности давлений между входом и выходом расплава скорость течения газа через расплав должна быть достаточно большой, чтобы квазиячейки расплава насыщались углеродом за разумное время; для этого размер ячейки расплава должен быть достаточно велик.

3. Концентрация малых газофазных фрагментов должна обеспечить пересыщение силикатной или карбонатной фазы углеродом.

4. Малые фрагменты должны подводиться к кластеру и отводиться от него со скоростью, отслеживающей динамику изменения температуры.

5. При взаимодействии зародышевых кластеров с матрицей не должно возникать посторонних твердых или газообразных фаз, прежде всего, карбида кремния и свободного кремния, кристаллического или аморфного.

6. Внутри расплава должны существовать области контролируемого изменения температуры, где температура отслеживает изменение мощности индукционного нагрева. В этих областях и реализуются условия зарождения алмазных зародышей на стадии быстрого нагрева и дальнейшего их роста на стадии постоянной температуры.

7. После завершения взрывной нуклеации на стадии роста T и перехода к этапу постоянной T возникшие кластеры не должны растворяться.

Оценим реальность технических условий, удовлетворяющих этим (и иным, возникающим при более детальном рассмотрении) требованиям.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСТУЩЕГО КЛАСТЕРА ГРАФИТА ИЛИ АЛМАЗА С ОКРУЖАЮЩИМ РАСПЛАВОМ. ВЫБОР РАСПЛАВА

Взаимодействие растущего кластера графита или алмаза с окружающим расплавом анализировали с помощью полуэмпирических методов квантовой химии в пакете программ HyperChem [6]. Мы начали рассмотрение с расплавов SiO_2 , $\text{Mg}(\text{Ca})\text{CO}_3$, в которых зарождение алмазных кластеров выглядит наиболее естественно. При моделировании самой термостойкой минеральной составляющей (SiO_2) в каждую Si–Si-связь кубической решеткой кремния внедряли атом кислорода (рис. 2). Такая структура не отвечает реальным полиморфам SiO_2 , но в расплаве различие полиморфов нивелируется. В любом случае атомы кислорода с неподеленной электронной парой устанавливаются между ближайшими атомами Si не по прямой, а уступом. Стохастичность в направлении этого уступа приводит к тому, что построенная квазирешетка очень слабо напоминает кубическую или гексагональную и частично имитирует свойства расплава. Аналогичным образом, при моделировании квазирешетки расплава $\text{Mg}(\text{Ca})\text{CO}_3$ мы исходили из гексагональной кристаллической решетки, в которой двойные слои, аналогичные плоскостям (111) алмазной решетки, содержат атомы C, между слоями расположены пары двухвалентных атомов Mg(Ca), а атомы “O” расположены между каждой парой атомов углерода (рис. 3).

Чтобы представлять себе детали взаиморасположения атомов при возникновении кластеров внутри расплава (например, SiO_2), строили вначале кластер алмаза с размером несколько больше ячейки кварцевого расплава. Затем “торчащие” атомы этого кластера, т.е. атомы C, имеющие лишь двух или трех углеродных соседей, “освобождали” от атомов H – элементов вспомогательного построения, и строили гипотетическую “нулевую итерацию” расположения атомов. Через центр кластера и “торчащие” углеродные атомы алмазного кластера проводили радиусы, на которых фиксировали атомы кремния Si. Их расстояние до “торчащих” атомов C выбирал несколько большим длины Si–C-связи в карбиде кремния. Те атомы Si, которые оказывались ближе к соседним атомам Si, чем это должно быть в расплаве кварца, удаляли. Затем атомы Si “нагружали” четверью атомами O. Связи Si–C для каждого атома кремния не фиксировали и в ходе расчета должны были либо проявиться, либо быть отторгнуты. Аналогичным образом, не фиксировали и положения атомов кислорода с незаполненными валентностями.

Предполагали, что по отношению к кластеру алмаза построенная конструкция будет либо

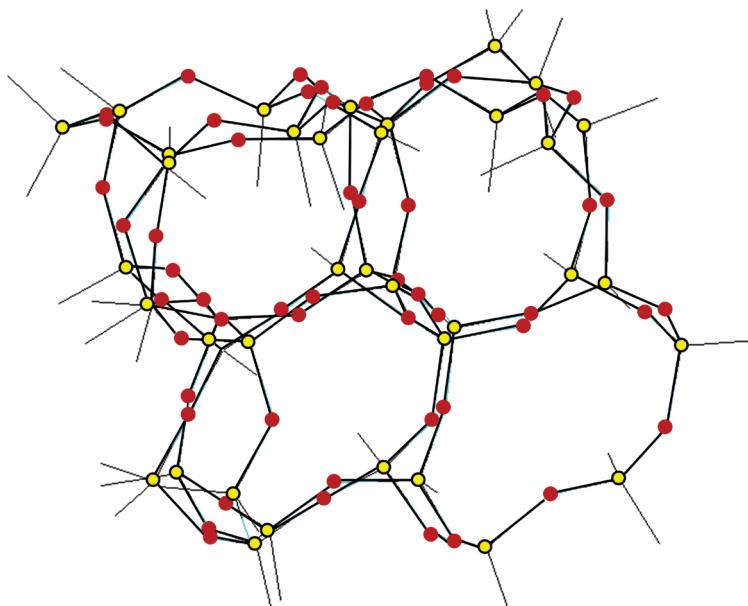


Рис. 2. Квазирешетка расплава SiO_2 , использовавшаяся при моделировании зарождения алмаза. Для наглядности атомы водорода, присутствующие в оригинальном рисунке в NuregChem при расчете термодинамических свойств конфигурации, опущены.

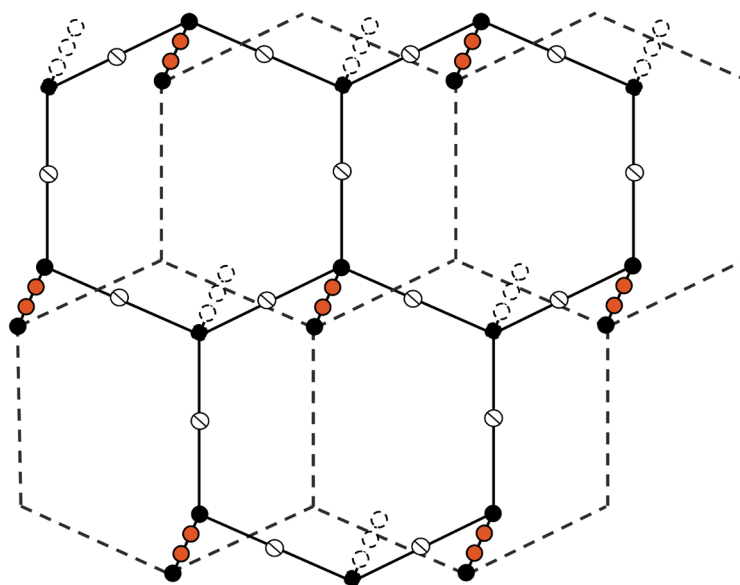


Рис. 3. Структура кристаллической решетки карбоната $\text{Mg}(\text{Ca})\text{CO}_3$, принятая при моделировании карбонатного расплава средствами NuregChem в качестве исходной. Двойные плоскости, аналогичные плоскостям (111) алмазной решетки, содержат атомы С (черные), между слоями расположены пары двухвалентных атомов $\text{Mg}(\text{Ca})$ – серые, атомы О (перечеркнутые кружки) – между каждой парой атомов углерода. В действительности детальное представление решетки карбоната несущественно, так как в режиме зарождения алмаза карбонат либо разлагается на MeO и CO_2 , либо балансирует между плавлением и разложением.

“смачивающей”, либо “несмачивающей”. Моделирование указало на первый вариант, т.е. на то, что все связи $\text{Si}-\text{C}$ воспроизводятся в ожидаемых положениях (рис. 4), структура кластер–расплав энергетически выгодна и определена верно; все кислородные атомы оказываются от поверхности кластера дальше, чем атомы кремния и “находят”

другие атомы кремния, с которыми они исходно не были связаны.

Для оценки компенсации поверхностной энергии алмазного кластера при его помещении в минеральную оболочку необходимо знать соотношение энергий связей $\text{Si}-\text{C}$, $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{H}$ и характерных энтропий этих взаимодействий.

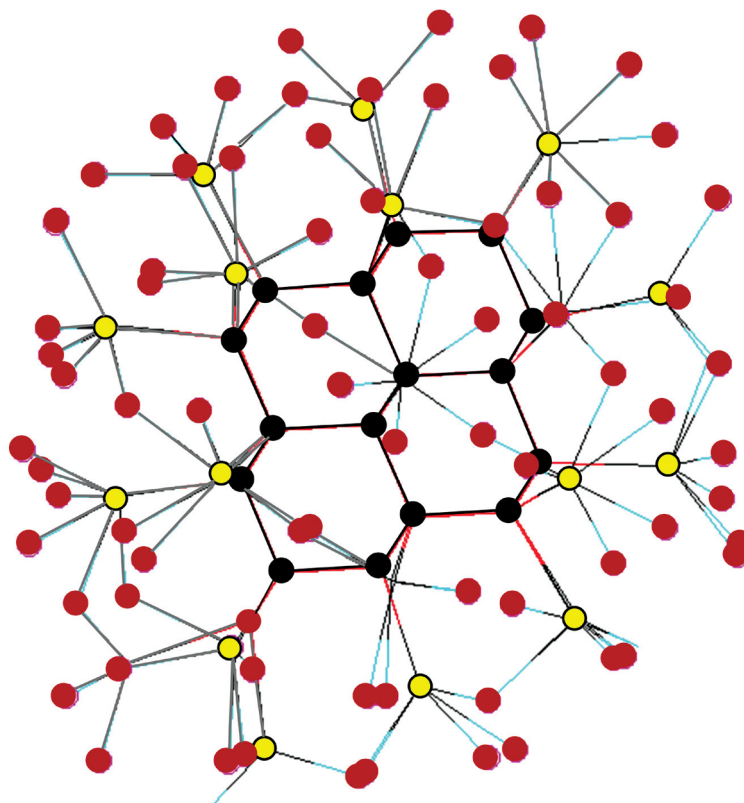


Рис. 4. Алмазный кластер, “защищенный” оболочкой SiO₂.

Энергии связей Si–C в карбиде кремния и C–C в алмазе оценивали в обоих случаях удалением пары смежных атомов в толще этих кластеров и определением общей энергии диссоциации кластеров без оптимизации структуры возмущенной системы. Они составили $E_{\text{Si-C}} = 3.45$ эВ и $E_{\text{C-C}} = 4.0$ эВ соответственно. Это выше табличных значений, но сохраняет между $E_{\text{Si-C}}$ и $E_{\text{C-C}}$ правильное количественное соотношение. Примерно та же величина $E_{\text{Si-C}}$ сохраняется на интерфейсе углеродного кластера. Ее было несложно определить, удалив весь алмазный кластер без оптимизации геометрии его минеральной оболочки и зная порознь энергию связи всей системы и кластера. К сожалению, эта манипуляция не позволяет определить изменение энтропии. Тем не менее, естественно считать, что при весьма неупорядоченной структуре минеральной оболочки в расплаве энтропия должна быть выше, чем у алмазного кластера, покрытого атомами водорода, и абсолютная величина их поверхностной свободной энергии ниже. Поэтому замена поверхностных атомов водорода на атомы кремния термодинамически выгодна, так же, как и замена интерфейсных атомов кремния на атомы углерода, встраиваемые в структуру алмаза при расширении кластера.

При сопоставлении компенсации поверхностной энергии за счет кремния у алмазного и графитового кластеров существенно, что поверхностные атомы углерода в алмазе расположены не ближе, чем на расстоянии $a_{\text{CC}}\sqrt{3}$ (как на плоскости (111) алмаза). Соответственно, расстояния между атомами Si, облегающими алмазный кластер, оказываются примерно такими же, как в структуре SiO₂, и прилегание атомов Si к алмазу не сопровождается их расталкиванием.

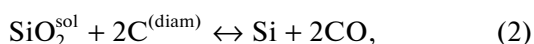
Напротив, в графитовом зародыше атомы углерода на кромке расположены в среднем гораздо ближе друг к другу и, кроме того, имеют по две свободные валентности. При насыщении их атомами кремния энергия связи системы, как показало моделирование структуры в HyperChem, резко уменьшается по абсолютной величине. Поэтому большинство валентностей краевых атомов углерода должны быть насыщены водородными атомами (а не атомами Si), и компенсирующая функция кремния, контактирующего с кромками, в случае графита не должна быть существенной. Напротив, кремний, взаимодействующий с внешними графеновыми плоскостями зародыша, может трансформировать систему в сторону алмаза.

При взаимодействии карбонатного расплава с зарождающимся алмазным кластером компенсирующая функция атомов Mg или Ca существенно

слабее, и роль карбонатной составляющей исходной минеральной матрицы — существенно иная. Чтобы алмазный зародыш рос, он должен с самого начала находиться в среде расплава. При этом карбонатная составляющая обеспечивает снижение температуры плавления системы как целого. Так, карбонат магния плавится с разложением на MgO и CO₂ при 540°C. Карбонат калия (поташ) — при 890°C и при нагревании до 1200°C разлагается на K₂O и CO₂. Не менее важно то, что появляется резервный источник углерода в момент включения дополнительной мощности.

Представления о необходимости комбинированного расплава хорошо коррелируют с экспериментами с различными силикатно-карбонатными расплавами в НРНТ-технологии. Обзор литературы на эту тему содержится в [7]. Так, в чисто силикатных системах типа H₂O—SiO₂ и SiO₂—C (графит) кристаллизации алмаза не происходит [8, 9]. В то же время SiO₂ в небольших количествах входит в состав расплавов, где удается получить алмаз в наиболее мягких условиях. Так, в работах [10, 11] карбонат-силикатный расплав включал аморфный SiO₂ и карбонаты K, Na, Ca, Mg, а минимальные параметры спонтанной нуклеации алмаза не превышали 5.5 ГПа и 1250°C. В эксперименте, описанном в [11], карбонатная составляющая включала K₂CO₃, а пороговое для нуклеации алмаза содержание SiO₂ не превышало 25%. При этом достоверно известно, что силикатный и карбонатный расплавы полностью смешиваются и образуют однородный расплав.

То, что чисто силикатный расплав не может быть эффективной средой зарождения алмазов, следует из рассмотрения химических реакций возникающего кластера. В системе C + SiO₂ такой кластер ничем не отличается от углеродной шихты (кокс), используемой при карботермическом синтезе карбида кремния SiC [12, 13]. Углеродный кластер может разрушаться тогда по следующим реакциям:



Оценки энергий диссоциации и энтропий по стандартным формулам статмеханики с использованием пакета HyperChem показывают следующее. Реакция (3) в отличие от (1), (2) является эндотермической, ($E_{\text{diss}}(\text{CO}) = 9.8$ эВ, $E_{\text{diss}}(\text{SiC}) \sim (5.0-5.3)$ эВ, $E_{\text{diss}}(\text{C}) = 6.9$ эВ, $E_{\text{diss}}(\text{SiO}_2) \sim 9.0$ эВ, $\Delta E_{\text{diss}} \approx -5$ эВ (энергия диссоциации алмаза определялась здесь как 1/2 изменения энергии связи при сокращении ступени алмаза на плоскости (111) на 2 атома C ([2], вставка на рис. 3). Выигрыш в энтропии при формировании газа, обеспе-

чивает уменьшение энергии Гиббса лишь при температуре выше 1900 К, что согласуется с оценками в [12, 13].

В реакции (1) увеличение абсолютной величины энергии диссоциации составляет $\Delta E_{\text{diss}} \sim 1$ эВ (если принять энергии диссоциации $E_{\text{diss}}(\text{CO}) = 9.8$ эВ, $E_{\text{diss}}(\text{SiO}) = 7.1$ эВ, $E_{\text{diss}}(\text{SiO}_2) \approx 9.0$ эВ), в реакции (2): $\Delta E_{\text{diss}} > 2.0$ эВ ($E_{\text{diss}}(\text{Si}) = 4.61$ эВ, энергия диссоциации кристаллического кремния определялась так же, как аналогичная величина для алмаза). Кроме того, синтез газофазных продуктов в реакции (2) и особенно в (1) сопровождается генерацией энтропии, т.е. реакции (1), (2) являются спонтанными и их можно частично заблокировать снижением температуры до 1400–1500 К. Соответствие этого значения температуре нуклеации алмаза обсуждается далее. Здесь же существенно, что температура 1400 К ниже температуры плавления чистого SiO₂.

При этом механизм формирования кластера предполагает, что он окружен расплавом, а не твердой фазой. Это значит, что SiO₂ надо смешать с веществом, снижающим температуру плавления. Таким веществом могут быть карбонаты, обеспечивающие температуру плавления расплава на уровне 800 К. Если полагать оптимальный темп роста T таким же, как в методе MWCVD в [2], перепад T между этой температурой в 800 К и температурой нуклеации должен проходить за ~ 1 с, а выживание части зародышей должно обеспечиваться подачей газофазных CO, SiO.

Создать условия столь быстрого нагрева по всей толщине слоя расплава невозможно. При стандартной температуре $T_{\text{melt}} + 10$ К электропроводность расплава KCl составляет $\sigma \approx 2.0$ ($\Omega \text{ см}$)⁻¹ [14], и толщина скин-слоя $\Delta(\text{мм}) = 503/\sqrt{\sigma[\text{СИ}]\nu}$ [15] может составлять 1 мм — величину, сравнимую с толщиной слоя расплава h , лишь в том случае, если частота $\nu = (1/\sigma[\text{СИ}]) (503/1)^2 \sim 1$ кГц. В классификации техники индукционного нагрева эта частота относится к средним [15]. При этом теплопроводность расплава порядка $\kappa = (0.4-1)$ Вт/(м К) $\sim 10^{-2}$ Вт/(см К) все же достаточно велика и способна обеспечить не слишком большой перепад температуры внутри слоя. Действительно, перепад температур между границами расплава нетрудно оценить, считая, что вся плотность потока ВЧ-мощности ΔP , вводимая в скин-слой на одной из границ расплава, отводится излучением наружу и по теплопроводности — внутрь расплава:

$$\Delta P = \sigma_{\text{St}} T_0^4 + (\kappa/h) |dT/dx|,$$

где σ_{St} — постоянная Стефана–Больцмана, $|dT/dx|$ — величина градиента температуры по нормали к слою на его границе. При нарастании

мощности и выделении ее в тонком слое $|dT/dx|$ определяется нестационарным уравнением теплопроводности внутри слоя в отсутствие внутренних источников тепла: $\dot{T} = \chi E_{xx}$, где $\chi = \kappa/\rho c_p$, ρ и c_p – температуропроводность, плотность и теплоемкость расплава. Отсюда, $|dT/dx| = \chi^{-1} \dot{T} h/2$,

$\Delta P = \sigma_{st} T_0^4 + \rho c_p \dot{T}/2$, а перепад температуры между входными и выходными границами расплава и центральной плоскостью слоя расплава

составляет $T_0 - T_c = \frac{T_{xx}''}{2} \left(\frac{h}{2}\right)^2 = \left(\frac{\kappa}{\rho c_p}\right)^{-1} \dot{T} \frac{h^2}{8}$. При скорости роста температуры 500 К/с,

$\kappa = 1.0 \times 10^{-2}$ (Вт/(см К)), и $h = 1$ см перепад $T_0 - T_c$ – того же порядка, что и сама температура. Поэтому скорость роста T не должна быть выше 100 К/с; лишь в этом случае перепад температур $T_0 - T_c = 400$ К относительно невелик. Плотность мощности ΔP не превышает при этом 40–50 Вт/см². Для современных ВЧ-установок [15] закалки поверхностей металла эта величина – малая, и подбор условий ВЧ-индукционного нагрева возможен.

ОБЕСПЕЧЕНИЕ УСЛОВИЙ НАСЫЩЕНИЯ ЯЧЕЕК РАСПЛАВА УГЛЕРОДНЫМ НОСИТЕЛЕМ И ПЕРЕСЫЩЕНИЯ ЭТОГО НОСИТЕЛЯ УГЛЕРОДОМ

Необходимое время насыщения слоя расплава толщиной h газофазным углеродом можно оценить как время диффузии по системе капилляров – пор. Поперечный размер квазиячейки кварца (или карбоната, рис. 2) – порядка $d_{\text{eff}} = 0.7$ нм. Взяв эффективную амплитуду поперечного движения в поре, равную $d_{\text{eff}} - d$ (где $d \sim 0.3$ нм – характерный диаметр молекулы CH_3), в качестве длины свободного пробега, получим скорость диффузионного потока $\sim v \sim (d_{\text{eff}} - d)v_T/3h \approx \approx 0.4 \times 10^{-7} \times 10^5/3 \sim 10^{-3}$ см/с, и время, необходимое для выравнивания концентраций в слое расплава толщиной ~ 1 см, – не более часа. Разность газофазных давлений между сторонами пластины в данной оценке не участвует. Такая разность входит в оценку времени насыщения через скорость вязкого стока газа в цилиндрическом капилляре под действием градиента давления: время насыщения капилляра получается примерно тем же. Не дает заметного ускорения процесса и газоперенос через расплав в пузырьках. Размер такого пузырька r можно оценить исходя из того, что изменение давления в нем не превышает само это давление p_0 , т.е. $r \sim 2\sigma/p_0$. При поверхностном натяжении расплава $\sim 2.5 \times 10^3$ дин/см радиус пузырька (в см)

$\sim 5 \times 10^{-3}/p_0$ [атм], а скорость всплытия, найденная из равенства силы всплытия стоковому сопротивлению: $\rho g r \cdot \pi r^2 = 6\pi\eta r v$, составляет:

$$v = \frac{\rho g a^2}{6\eta} \sim \frac{2 \times 1000 \times 25 \times 10^{-6}}{6 \times 1 [\text{П}] p_0^2 [\text{атм}]} \sim \frac{10^{-2}}{p_0^2 [\text{атм}]} \quad (4)$$

Видно, что как скоростью всплытия, так и размером пузырька можно управлять в весьма широких пределах через вязкость (которая задается температурой) и давление. Однако в любом случае до начала резкого изменения температуры расплав должен выдерживаться в течение, по крайней мере, нескольких часов. При последующем быстром нарастании температуры газофазная система практически является изолированной.

Для того, чтобы в такой системе, пронизывающей минеральную матрицу расплава, сработал механизм быстрого нагрева, необходимо, чтобы мономеры растущего кластера могли подвигаться к кластеру и отводиться от него со скоростью, отслеживающей динамику изменения T . Для этого характерное время подвода мономера, определяемое обратным потоком на кластер, должно быть по порядку меньше секунд.

Уровень выполнения такого критерия почти не отличается от случая кнудсеновского режима движения мономеров в газофазной среде. Действительно, плотность диффузионного потока на кластер имеет порядок $J_{\text{diff}} \sim D \nabla N_1^{(\text{source})} \sim \sim D N_1^{(\text{source})}/r_{\text{clust}}$ (где $N_1^{(\text{source})}$ – концентрации мономеров – источника радикальной полимеризации алмазных или графитовых кластеров из метильных радикалов CH_3 [1, 2]), а обратное время – $4\pi D r_{\text{clust}} N_1^{(\text{source})}$. Константа диффузии D в среде расплава определяется размером ячейки расплава a_{cell} и даже для размера $a_{\text{cell}} = 7 \text{ \AA}$ составляет величину не менее $D \sim (1/3)a_{\text{cell}}v_T \sim 2 \times 10^{-2}$ см²/с, где v_T – тепловая скорость мономера. Соответственно, при размере кластера $r_{\text{clust}} = 3 \text{ \AA}$ и концентрации мономеров на уровне 10^{16} см⁻³ обратное время составляет $\sim 10^{-8}$ с. Это почти не отличается от оценки в кнудсеновском режиме движения мономеров, когда время составляет $[(4\pi r_{\text{clust}}^2/4)N_1^{(\text{source})}v_T]^{-1} \sim 0.3 \times 10^{-8}$ с, несмотря на различие тепловой и диффузионной скоростей. Причина состоит в том, что в диффузионном случае поток пропорционален первой степени радиуса кластера, а в кнудсеновском – второй.

Из изложенного следует, что температура нуклеации углеродных зародышей (в отличие от скорости изменения температуры) не должна сильно отличаться от температуры T_{cross} , полученной в [2] для процесса MWCVD и аналогичного по сути

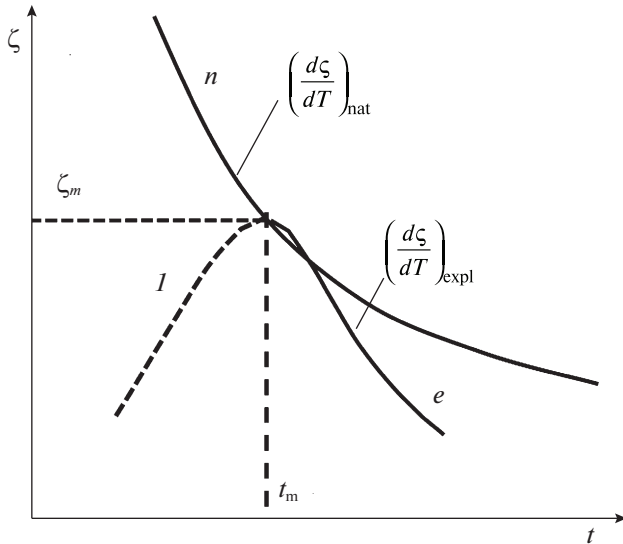


Рис. 5. Схема оценки температуры наступления взрывной нуклеации при естественном спаде пересыщения, вызванном ростом температуры. Кривые “*n*” и “*e*” – спад логарифма пересыщения ζ : естественный (natural) и expl – вызванный взрывной нуклеацией. Участок *I* – фиктивная предыстория процесса создания метастабильного состояния с заданным логарифмом пересыщения ζ_m .

процесса HFCVD. Температура T_{cross} определяется в [2] точкой пересечения кривых скорости “естественного” спада пересыщения $|(d\zeta/dT)_{\text{nat}}|$ и скорости $|(d\zeta/dT)_{\text{expl}}|$, полученной из решения задачи взрывной нуклеации, где текущая температура и пересыщение выбраны в качестве исходного метастабильного состояния (рис. 5).

Величина $|(d\zeta/dT)_{\text{nat}}|$ связана с ростом температуры и вообще не зависит от деталей подвода и отвода малых углеродных фрагментов к кластерам. Эти детали заключены в скорости $|(d\zeta/dT)_{\text{expl}}|$, описывающей кинетический либо диффузионный режим роста кластеров.

Как и в [2], $|(d\zeta/dT)_{\text{expl}}|$ рассчитывается из баланса концентрации вещества (углерода) в малых фрагментах и продуктах нуклеации – кластерах: убыль концентрации фрагментов (или условно – мономеров) N_1 относительно величины $N_1^{(\text{source})}$, определяемой по формулам (3), (5) из [2], равна количеству атомов углерода в сконденсированных фрагментах ΔN_1 :

$$N_1^{(\text{source})} - N_1 = \Delta N_1 = \int_0^t J(\tau)g(\tau,t)d\tau, \quad (5)$$

где $g(\tau,t)$ – размер кластера, зародившегося в момент τ как критический, к моменту t . Отличие от [2] состоит в том, что теперь метильные радикалы подводятся к кластеру и отводятся от него диффузией сквозь ячейки расплава. При этом выраже-

ния как для плотности потока источника в пространстве размеров J , так и числа атомов в кластере $g(\tau,t)$ на протяжении роста кластера относительно исходного критического размера g_c модифицируются. Выражение для величины J в достаточно общей форме получено в [15]:

$$J = \sqrt{\sigma/T} (DN_1^{(\text{des,eq})} / 2\pi c^2 r_c^3) N^{(\text{clust})}(r_c), \quad (6)$$

где функция распределения кластеров $N^{(\text{clust})}(r)$ по размерам с острым минимумом около критического радиуса кластера r_c имеет вид

$$N^{(\text{clust})}(r) \sim N^{(\text{clust})}(r_c) \exp(4\pi\sigma(r - r_c)^2/T), \quad (7)$$

$N_1^{(\text{des,eq})}$ – равновесная концентрация тех же ростовых фрагментов, десорбированных с поверхности кластеров при температуре T , c – концентрация конденсированной фазы углерода, а поверхностное натяжение σ , в отличие от [2], записано в обычной форме. Формулы (6), (7) получены из капельной модели кластера, однако больцмановский показатель экспоненты – наиболее существенный фактор, зависящий от пересыщения S и температуры T , восстанавливается с параметрами более аккуратной модели, развитой в [2]; “следы” капельной модели остаются лишь в слабых предэкспоненциальных множителях.

С учетом нормировки (7) на полную концентрацию малых фрагментов и того факта, что во всей области докритических радиусов кластера $r < r_c$ функция $N^{(\text{clust})}(r)$ мало отличается от равновесной, поток (6) приобретает вид:

$$J(T(\tau)) = (T/\sigma)^{1/2} (DN_1^{(\text{source})})^2 / 2S\pi^2 \zeta^3 \times \exp(-\Delta G_c/T), \quad (8)$$

где $\zeta = \ln S$.

Закон изменения другого множителя под интегралом (5) от времени дается решением задачи роста размера кластера r при $r \gg r_0 > r_c$:

$$r = \sqrt{2DN_1^{(\text{des,eq})} \zeta / c} (t - \tau)^{1/2}, \quad (9)$$

$$g = (4/3)\pi c (2DN_1^{(\text{des,eq})} \zeta / c)^{3/2} (t - \tau)^{3/2}.$$

Выражения для концентрации источника и равновесной концентрации десорбированных фрагментов даются формулами (3), (5)–(7) из [2]. С учетом этих выражений подынтегральная функция в (5) приобретает вид

$$J(\tau)g(\tau,t) = \theta \sum_{p=0}^2 C_2^p \left(-\frac{E_1}{T^3} h \dot{T} \frac{\Omega_1}{\Omega_{\text{btn}}} \right)^p \exp(-f_p) (t - \tau)^{3/2}, \quad (10)$$

где

$$\theta = \frac{2}{3} \left(\frac{8T}{\sigma} \right)^{1/2} \frac{D^{5/2} N_{\text{H}_2}^4 N_{\text{CH}_4}^2}{\pi \zeta^{3/2} c^{1/2}} \times \left(\frac{h^2}{2\pi m_{\text{H}_2} T} \right)^{15/4} \left(\frac{m_{\text{CH}_3}}{m_{\text{CH}_4}} \right)^3 v^2 v^{3/2}, \quad (11)$$

$$f_p = (2E_1 + \Delta G_c + (3/2)q_1) + p(E_1 - E_{\text{btin}}^{(\text{diss})})/T + \zeta, \quad (12)$$

а

$$\Delta G_c = (\sigma_1 \varpi / 4) (x_c)^4, \quad (13)$$

$$x_c = (g_c)^{1/3} = (\sigma_1 - 3\zeta T + \sqrt{\sigma_1^2 + 3\zeta T \sigma_1}) / 3\varpi \zeta T$$

— величины, полученные в [2], C_2^p — факториальные множители в бинOME Ньютона, аналогично выражению (14) в [2], хотя теперь сумма экспонент включает всего три члена.

Величина самого интеграла (5) в момент достижения максимального пересыщения составляет

$$\Delta N_1 = \theta \sum_{p=0} C_2^p \left(-\frac{E_1}{T^3} h \dot{T} \frac{\Omega_1}{\Omega_{\text{btin}}} \right)^p \exp(-f_p^{(m)}) I_0, \quad (14)$$

где

$$I_0 = \int_0^{t_m} \exp(-\gamma(t_m - \tau)^2) (t_m - \tau)^{3/2} d\tau \approx \frac{\Gamma_{5/4}}{2\gamma^{5/4}}, \quad (15)$$

$$f_p^{(m)} = f_p(\zeta = \zeta_m), \quad \gamma = (\alpha/2)(g_c^{(m)}/2 - 1), \quad (16)$$

$$\alpha = |\zeta_{it}''|(t = t_m),$$

значения функции f_p в момент t_m , отвечающий максимальному пересыщению при взрывной нуклеации — рис. 5; в этот же момент определены критический барьер нуклеации и размер критического зародыша [2]:

$$\Delta G_c^{(m)} = \frac{1}{4} \sigma_1 \varpi (x_c^{(m)})^4, \quad (17)$$

$$x_c^{(m)} = (g_c^{(m)})^{1/3} = \frac{\sigma_1 - 3\zeta_m T^{(m)} + \sqrt{\sigma_1^2 + 3\zeta_m T^{(m)} \sigma_1}}{3\varpi \zeta_m T^{(m)}}.$$

Техника расчета максимальной скорости спадания логарифма пересыщения за максимумом нуклеации описана в [2]. Как и в [2], величина ΔN_1 не имеет ясного смысла ранее момента времени t_m , но приобретает такой смысл после завершения взрывной стадии нуклеации, при этом можно определить величину $2\Delta N_1$ равной $N_1^{(\text{source})}(1 - 1/e)$.

Выражение (14) несколько отличается от менее громоздкого, полученного для кнудсеновского режима роста кластеров в [2], численным множителем и показателями экспонент. Поэтому температура нуклеации T_{cross} несколько отличается

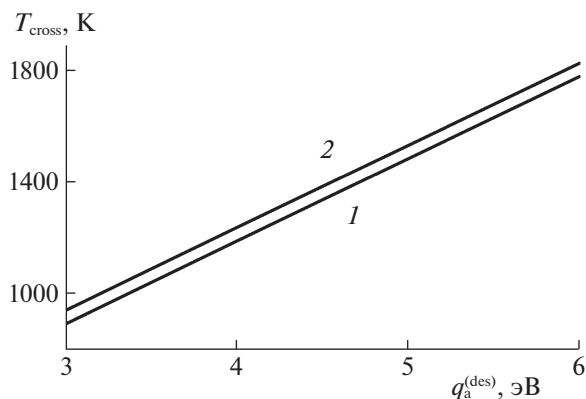


Рис. 6. Зависимости температуры нуклеации от энергии активации на заключительных шагах процесса десорбции $q_a^{(\text{des})}$, рассматриваемой как свободный параметр, при двух сильно различных скоростях роста температуры \dot{T} : 100 и 1000 К/с.

ся от величин, рассчитанных в [2], и отличие может составлять десятки К; так, при $\dot{T} = 1000$ К/с, энергии активации заключительных шагов реакции десорбции $q_a^{(\text{des})} = 6.0$ эВ, и концентрациях исходных газофазных источников $N_{\text{CH}_4} = 1$ атм, $N_{\text{H}_2} = 10$ атм температура нуклеации составляет $T_{\text{cross}} = 1820$ К. Она превышает температуру “выживания” алмазных кластеров, оцененную выше. Однако расчетное значение T_{cross} почти прямо пропорционально энергии $q_a^{(\text{des})}$ узкого места процесса десорбции мономеров из алмазного кластера. Но значения $q_a^{(\text{des})}$, $q_{\text{btin}}^{(\text{des})}$ зависят от выбранного метода квантовой химии — полуэмпирического или функционала плотности (DFT). В расчете на рис. 3 в [2] энергия $q_{\text{btin}}^{(\text{des})}$ составляет 6.4 эВ. На рис. 6 приведена зависимость температуры нуклеации от величины $q_a^{(\text{des})}$, рассматриваемой теперь как свободный параметр, при двух сильно различных скоростях роста температуры. Видно, что если $q_a^{(\text{des})}$ снижается до 5.0 эВ, температура нуклеации уменьшается в той же пропорции — до 1400 К.

Для нас существенно, что “графитовая ветвь” зависимости $|(dc/dT)_{\text{expl}}$ в данной задаче не реализуется вообще, и конкуренцию между графитовой и алмазной нуклеацией можно не рассматривать. Поэтому величина в 1400 К, определенная выше как предельная, вполне реальна и может быть целью конкретного эксперимента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Углеродный кластер, возникающий из газофазного источника нуклеации в окружении карбонат-

но-силикатного расплава, имеет тенденцию развиваться как алмазный, а не как графитовый кластер. Возможна реализация экспериментальных условий, при которых критерий быстрого нагрева, рассмотренный нами ранее в [2] в условиях MWCVD-процесса зарождения и роста таких алмазных кластеров, “работает” и в слое карбонатно-силикатного расплава, через который пропускается газовая смесь. Наиболее существенные из этих условий: температура и необходимая скорость подъема температуры от исходной, соответствующей расплавлению, до температуры нуклеации алмазных кластеров, достижимы в условиях нестационарного ВЧ-индукционного нагрева.

Температура нуклеации весьма незначительно отличается от температуры нуклеации, найденной [2] в условиях процесса MWCVD, примерно в тех же расчетных предположениях. Температура нуклеации составляет ~1800 К, однако эта оценка базируется на ряде параметров, полученных из квантово-химических расчетов, и реально может составлять существенно меньшую величину (~1400 К). В любом случае температурное окно нуклеации кластеров и в то же время их выживания по отношению к газификации достаточно узко и должно определяться экспериментально.

Разумеется, представленное изложение далеко от самосогласованной картины процессов в слое карбонатно-силикатного расплава как среде такого зарождения и роста. Например, не рассчитывалось пока число зародышей, образовавшихся по завершении взрывной стадии конденсации. Между тем, эта величина определяет следующую стадию — переконденсацию, формирующую окончательное количество зародышей. В идеале процесс должен быть организован так, чтобы сохранилось некоторое малое количество крупных зародышей порядка единицы, а все остальные растворились и вошли в объем этих крупных зародышей. Не проводилась пока оптимизация давления и газового состава исходной газовой смеси. Возможно, именно на пути решения такой задачи и возможна оптимизация количества зароды-

дившихся и сохранившихся затем кластеров алмаза. Все эти задачи планируется рассмотреть в дальнейшем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алексеев Н.И., Хадутин В.С., Хмельницкий И.К.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 11.
2. *Алексеев Н.И., Хадутин В.С., Хмельницкий И.К.* // Там же. 2021. Т. 95. В печати.
3. *Дигонский С.В., Тен В.В.* Неизвестный водород (роль водорода в полиморфизме твердых веществ, процессах твердофазного восстановления оксидов и спекания порошков). С.-Петербург: Наука, 2006.
4. *Гаранин В.К., Дигонский С.В., Кудрявцева Г.П.* // Изв. вузов. Геология и разведка. 2006. Вып. 2. С. 8.
5. *Кальнин А.А., Лучинин В.В., Нойберт Ф., Тауров Ю.М.* // ЖТФ. 1984. Вып. 7. С. 1388.
6. <http://www.chem.ac.ru/Chemistry/Soft/hyperchm.ru.html>
7. *Жимулев Е.И.* Генезис алмаза: роль серосодержащих металл-углеродных расплавов (по экспериментальным данным): Дис. ... докт. геол.-мин. наук. Новосибирск, 2016.
8. *Yamaoka S., Shaji Kumar M.D., Akaishi M., Kanda H.* // Diam. Relat. Mater. 2000. V. 9. P. 1480.
9. *Солопова Н.А.* Кристаллизация алмаза в карбонатных расплавах минералогического значения (эксперимент при 5.5–84.0 ГПа): Дис. ... канд. геол.-мин. наук. М., 2014.
10. *Литвин Ю.А., Жариков В.А.* // Докл. АН. 2000. Т. 372. № 6. С. 808.
11. *Шацкий А.Ф., Борздов Ю.М., Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н.* // Геология и геофизика. 2002. Т. 43. № 10. С. 940.
12. *Лебедев А.С., Еремяшев В.Е., Трофимов Е.А., Анфилогов В.Н.* // Докл. АН. 2019. Т. 484. № 5. С. 559.
13. *Полях О.А., Якушевич Н.Ф., Галевский Г.В.* // Вестн. Сиб. гос. индустр. ун-та. 2014. № 4 (10). С. 28.
14. Справочник химика. Химия и химическая технология. <https://www.chem21.info/info/385960/>
15. *Колмаков Ю.В.* Электротехнология. Лекции и лабораторный практикум. Учебное пособие. ФГОУ ВПО. Красноярский гос. ун-т. Лекция 3. kgau.ru>distance/etf_01/kolmakov/el-technology_...