

УДК 546.26—162

## ЭПИТАКСИАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ АЛМАЗА В МЕТАСТАБИЛЬНОЙ ОБЛАСТИ

*Б. В. Дерязин и Д. В. Федосеев*

В обзоре рассматривается новое направление в области получения синтетических алмазов, основанное на влиянии поверхностных сил затравочного кристалла алмаза на процесс выделения углерода на его поверхности. Процесс эпитаксиального синтеза проводится из углеродсодержащих газов или из растворов углерода в расплавленных металлах. Рассматриваются зарубежные публикации и патенты, а также работы советских ученых.

В статье также описывается получение и некоторые свойства нитевидных и изометричных кристаллов алмаза, впервые полученных при низких давлениях.

Библиография — 22 наименования.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение . . . . .	1661
2. Общая теория нуклеации алмаза в области его метастабильности . . . . .	1662
3. Основные способы синтеза алмаза в метастабильной области . . . . .	1665
4. Нитевидные кристаллы алмаза . . . . .	1668

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Теоретические исследования Лейпунского <sup>1</sup>, выполненные в 1939 г., показали принципиальную возможность синтеза алмаза из графита при высоких температурах и давлениях. Фазовая диаграмма углерода была затем уточнена <sup>2</sup>.

В 1960 г. учеными АН СССР под руководством Л. Ф. Верещагина успешно решена проблема синтеза алмазов в условиях действия высоких давлений и температур. Решающая роль в разработке промышленных способов синтеза алмазов принадлежит Институту сверхтвердых материалов.

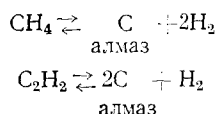
Метод синтеза алмазов при высоких давлениях, освоенный во многих странах, характеризующийся высокой скоростью процесса, имеет определенные области применения, границы которых определяются специфическими условиями кристаллизации. При определенных условиях именно это преимущество — скорость процесса кристаллизации может оказаться основным его недостатком, затрудняющим управление процессом синтеза и препятствующим получению кристаллов значительных размеров.

Идея другого пути для синтеза алмазов, вскольз высказанная в упомянутой выше работе Лейпунского, тесно связана с областью физической химии, занимающейся поверхностными явлениями. Идея состоит в том, что, если имеется кристалл алмаза, то его рост может происходить и в области метастабильной устойчивости алмаза, например, при атмосферном или меньшем давлении, если приток атомов углерода к граням алмаза не слишком велик.

Работы по эпитаксиальному синтезу алмаза были начаты в отделе поверхностных явлений Института физической химии АН СССР в 1956 г.

## 2. Общая теория нуклеации алмаза в области его метастабильности

В основе эпитаксиального метода синтеза алмаза из углеродсодержащих газов лежат гетерогенные химические реакции разложения:



Возможность процесса эпитаксиального синтеза может быть пояснена, во-первых, исходя из молекулярного механизма роста кристаллов, во-вторых, исходя из общей теории образования новой фазы (нуклеации). Если имеется грань кристалла алмаза, вблизи которой концентрации атомов углерода в виде пара или химически связанного (например в виде метана или ацетилена) превышает соответствующую равновесную, то избыток атомов углерода будет выделяться на грани. При этом они будут находиться под влиянием силового поля кристаллической решетки, стремящейся продолжить ту «кирпичную кладку», которая в свое время привела к образованию подложки. Иными словами, подложка принуждает новые атомы углерода располагаться в определенном порядке. Как известно, действие подкладки, приводящее к наращиванию кристаллической модификации, изоморфной или близкой по строению кристаллической решетки к решетке подложки, носит название эпитаксии. В рассматриваемом случае речь должна идти об эвтоэпитаксии (гомоэпитаксии). Однако, если пересыщение углерода по отношению к алмазу слишком велико и процесс выделения или осаждения атомов углерода идет слишком быстро, то могут создаться условия, при которых станет возможным образование и рост зародышей графита как термодинамически более выгодной модификации, что перевесит влияние поверхностных сил. Вначале образование графита и алмаза будет идти параллельно на разных участках поверхности, но в дальнейшем, если пересыщение по углероду велико — графит покроев всю поверхность кристалла алмаза и автоэпитаксиальное наращивание алмаза прекратится.

Условия, при которых этого можно избежать, можно вывести из общей теории зарождения и роста кристаллов Гиббса — Фольмера — Каишева и других. Из теории следует, что вероятность появления устойчивого (критического) зародыша новой фазы, способного к беспрепятственному росту, тем меньше, чем больше работа его образования. Эта работа пропорциональна поверхностной энергии зародыша «критических» размеров, которые тем больше, чем меньше имеющееся пересыщение. Поэтому во избежании образования графита следует брать малое пересыщение, превышающее минимально необходимое для того, чтобы мог происходить рост алмаза. Приближаясь к границе, ниже которой алмаз расти не может, а может только уменьшаться в размерах, мы, однако, будем крайне уменьшать линейную скорость роста его граней. При этом, несмотря на присутствие затравочного кристалла, на определенных стадиях роста граней при начале наращивания нового слоя, скорость роста может лимитироваться необходимостью затраты работы образования двумерного критического зародыша. При очень малых пересыщениях вероятность его образования мала, так что рост кристалла алмаза идет с «запинками». Однако на определенных участках поверхности кристалла рост может идти непрерывно, ввиду того, что либо работа образования зародыша нового слоя равна нулю, например — случай алмаза на гранях с индексами (100), либо, как на участке выхода на поверхность кри-

сталла винтовой дислокации, никаких двумерных зародышей не требуется и процесс роста идет безостановочно и размерно подобно подъему по винтовой лестнице без площадок.

Термодинамические расчеты показывают, что равновесное давление углеродсодержащего газа, пара или раствора над алмазом приблизительно вдвое больше, чем над графитом. В связи с этим становятся понятными трудности в эпитаксиальном наращивании алмаза из паров углерода.

В настоящее время нет развитой теории эпитаксиального синтеза алмаза при химических реакциях разложения углеродсодержащих газов. Это объясняется, с одной стороны, отсутствием достаточно общей теории нуклеации, и, с другой, сложностью процесса химической кристаллизации двух конкурирующих фаз — алмаза и графита. Некоторые теоретические предпосылки способа эпитаксиального синтеза алмаза при низких давлениях изложены в статье <sup>3</sup>, а также **доложены на XXII Международном конгрессе по теоретической и прикладной химии** <sup>4</sup>.

Сравним скорость образования критических зародышей алмаза и графита на поверхности затравочного монокристалла алмаза \*. Поскольку равновесной и наиболее распространенной гранью кристалла алмаза является грань (111), имеет смысл рассмотреть образование зародышей именно на этой грани. Она состоит из двух слоев атомов и представляет собой гексагональную гофрированную сетку, проекция элементарного ребра которой на плоскость (111) имеет длину 1,44 Å, т. е. довольно мало отличается от постоянной решетки базисной плоскости графита 1,42 Å. Поэтому предположим, что образующийся на грани (111) алмаза зародыш графита будет ориентирован таким образом, как если бы он возникал на базисной плоскости графита.

В общем случае работу образования  $\Delta G$  двумерного зародыша с периметром  $l$  и высотой  $h$  можно записать в виде

$$\Delta G = l\varepsilon + \gamma l^2 h \Delta G_V + \gamma l^2 (\sigma_{C-X} - \sigma_{X-V} + \sigma_{C-V}) \quad (1)$$

Здесь  $\gamma l^2$  — площадь поверхности зародыша,  $\sigma_{C-X}$ ,  $\sigma_{X-V}$ ,  $\sigma_{C-V}$  — удельные межфазные свободные энергии на границах зародыш (C) — кристалл (X) — среда (V),  $\varepsilon$  — удельная краевая свободная энергия.

$$\Delta G_V = -\frac{kT}{\Omega} \ln \frac{p}{p_e}$$

где  $p$  — парциальное давление углеродсодержащего газа,  $p_e$  — равновесное давление этого газа,  $\Omega$  — объем, приходящийся на один атом в кристаллическом состоянии,  $T$  — абсолютная температура.

Принимая во внимание тот факт, что расстояние между слоями графита (3,35 Å) значительно превосходит длину связи в кристалле алмаза (1,55 Å), можно ожидать, что энергия связи кристалла с графитовым зародышем будет равна энергии связи между слоями графита, т. е.

$$\sigma_{C-X} = \sigma_{X-V} - \sigma_{C-V} \quad (2)$$

В этом случае последний член правой части уравнения (1) исчезает. Найдя максимум  $\Delta G_V$  относительно  $l$ , получим работу образования зародыша критического размера  $\Delta G^*$  и соответствующий ему периметр  $l^*$ .

$$\Delta G^* = -\frac{\varepsilon^2}{4\gamma h \Delta G_V} \quad (3)$$

\* Следующий далее расчет выполнен при участии В. П. Варнина.

$$I^* = -\frac{\varepsilon}{2\gamma h \Delta G_V} = \frac{2\Delta G^*}{\varepsilon} \quad (4)$$

В соответствии с теорией Фольмера — Вебера — Беккера — Деринга<sup>5</sup>, скорость образования зародышей надкритического размера:

$$I = I^* a \exp \left( -\frac{\Delta G^*}{kT} \right). \quad (5)$$

Множитель  $a$  зависит от частоты молекулярных столкновений и давления и является общим для алмаза и графита.

Обозначая далее индексами  $\alpha$  и  $\beta$  величины, относящиеся соответственно к алмазу и графиту, получим с учетом (4):

$$\frac{I_{\alpha}^*}{I_{\beta}^*} = \frac{\varepsilon_{\beta} \Delta G_{\alpha}^*}{\varepsilon_{\alpha} \Delta G_{\beta}^*} \exp \left[ -\frac{\Delta G_{\alpha}^*}{kT} \left( 1 - \frac{\Delta G_{\beta}^*}{\Delta G_{\alpha}^*} \right) \right] \quad (6)$$

Равновесная форма для двумерных зародышей, найденная по теореме Вульфа, представляет собой правильный шестиугольник для графита ( $\gamma_{\beta} = \frac{1}{\gamma\sqrt{3}}$ ) и правильный треугольник со сторонами  $[110]$ ,  $[011]$  и  $[101]$  для алмаза ( $\gamma_{\alpha} = \frac{1}{\gamma\sqrt{3}}$ ) как показано на рис. 1. Удельные краевые свободные энергии будут соответственно равны:

$$\varepsilon_{\alpha} = \frac{\varphi_{\alpha}}{3d\sqrt{3}}, \quad \varepsilon_{\beta} = \frac{\varphi_{\beta}}{2d\sqrt{3}},$$

где  $\varphi_{\alpha}$  и  $\varphi_{\beta}$  — энергии связи ближайших соседей в решетках алмаза и графита,  $d$  — постоянная решетки базисной плоскости графита.

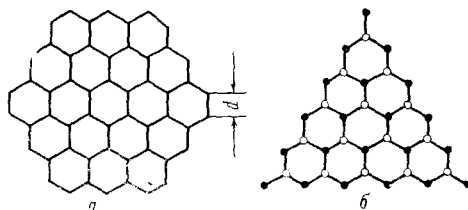


Рис. 1. Формы зародышей  $a$  — графита,  $b$  — алмаза на грани (111) затравочного кристалла алмаза

Теперь для отношения работ образования критических зародышей

$$\frac{\Delta G_{\beta}^*}{\Delta G_{\alpha}^*} = 2,5 \frac{\ln p/p_{e\alpha}}{\ln p/p_{e\beta}}. \quad (7)$$

Как указывалось выше, термодинамические расчеты показывают, что в интервале температур от 1000 до 2000°K (т. е. практически до температуры спонтанной графитации алмаза)

$$p_{e\alpha} = 2p_{e\beta} \quad (8)$$

Введя обозначение

$$\frac{\ln \frac{p}{p_{e\beta}}}{\ln 2} = x,$$

легко получить

$$\frac{I_{\alpha}}{I_{\beta}} = 0,8 \frac{x}{x-1} \exp \left[ -0,9 \left( \frac{x}{kT} \right)^2 \frac{1-0,6x}{x(x-1)} \right]. \quad (9)$$

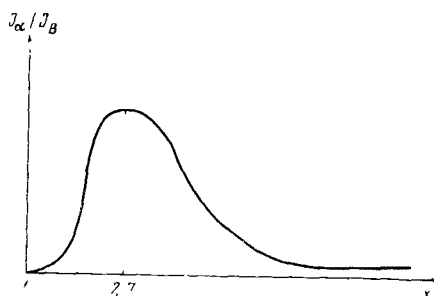
Максимум этого выражения соответствует  $x=2,7$ .

При  $x \rightarrow 0 \frac{I_{\alpha}}{I_{\beta}} \rightarrow 0$ , при  $x \rightarrow \infty \frac{I_{\alpha}}{I_{\beta}} \rightarrow 0,8$ . При  $x = 1,67$  показатель экспоненты равен нулю и  $\frac{I_{\alpha}}{I_{\beta}} = 2,00$ .

График функции (9) приведен на рис. 2.

Таким образом, основываясь на классической теории нуклеации, можно показать, что наиболее благоприятной областью для эпитаксиального наращивания алмаза является область  $\frac{p}{p_{e\beta}}$ . Однако приведенный пример расчета основан на предположении независимости скорости нуклеации алмаза и графита. В реальных же условиях протекают два конкурирующих процесса.

Рис. 2. Зависимость отношения скоростей нуклеации алмаза и графита от пересыщения



Следует обратить внимание также на то, что равновесное давление метана уменьшается при увеличении температуры, а равновесное давление над алмазом и графитом других углеродсодержащих газов, например ацетилена, увеличивается с повышением температуры. Поэтому при неизменном общем давлении в системе, пересыщение в метане, резко увеличивается, тогда как в ацетилене пересыщение при изменении температуры будет изменяться много слабее.

### 3. Основные способы синтеза алмаза в метастабильной области

Рассмотрим основные патенты и статьи, посвященные эпитаксиальному синтезу алмаза в области его метастабильной устойчивости от  $10^{-3}$  мм рт. ст. до 1000 атм. В 1962 г. Эверсол получил два патента<sup>6</sup>. В первом углеродсодержащий газ пропускается над затравочным кристаллом алмаза, находящимся при определенной температуре. Интервал температур указанный в патенте равен  $600-1600^{\circ}$ , в то же время рекомендуемый оптимальный интервал от  $900$  до  $1100^{\circ}$ . Парциальное давле-

ние углеродсодержащих газов, включающих в себя метильные группы, по патенту должно быть меньше 75 мм рт. ст., причем наилучшие результаты получены в пределах от 0,1 до 1 мм рт. ст. При использовании окиси углерода или смеси окислов углерода давление может достигать 2500 атм. Предпочтительным является интервал давлений от 70 до 140 атм. Алмаз растет на затравочных кристаллах, пока рост не прекратится вследствие накопления неалмазного углерода, после чего затравка очищается от графита, затем процесс наращивания может быть повторен. Время, требуемое для полного цикла наращивания — очистки, меняется от нескольких минут до 100—200 часов в зависимости от условий. В качестве реагентов могут быть употреблены метан, этан, пропан, хлористый метил, метилмеркаптан и ацетон. Не наблюдался рост из бензола, сероуглерода, хлористого метилена и углеводородов, не имеющих метильных групп. Аргон и азот не мешают процессу.

Основные эксперименты, описанные в патенте<sup>6</sup>, проводили на алмазных порошках, со средним размером 0,1 мк, однако наращивались и кристаллы в 0,1 карата.

Применение порошков имеет преимущество вследствие большой удельной поверхности (до 20 м<sup>2</sup> на 1 г).

Неалмазный углерод удалялся либо при кипячении в смеси серной и хромовой кислот, либо в водороде при давлении до 50 атм и температурах от 1000 и 1100°. При последнем методе используется разная кинетическая активность алмаза и графита.

Для идентификации выросших алмазных порошков измеряли плотность и производили оценку параметров решетки по данным электронной дифракции.

Наибольшее увеличение веса исходного порошка было равно 59,5%. В этом случае было 85 последовательных циклов наращивания (1,79 часа) и очистки (4,5 часов).

Второй патент Эверсола является продолжением первого и в основном заключается в использовании газов, способных диссоциировать с образованием свободных метильных радикалов. Вышедшая в 1968 г. статья Ангуса, Уилла и Станко<sup>7</sup> посвящена в основном проверке и воспроизведению патентов Эверсола. Нарощенные алмазные порошки были подвергнуты измерению плотности, спектральному анализу, рентгеновскому анализу, электронографическому анализу, исследованиям микроволнового поглощения, электроспиновому резонансу. Все эти методы современного анализа показали полную идентичность выросшего и исходного алмаза. Весьма важным является определение в цитируемой работе скорости взаимодействия водорода с алмазом и графитом. Энергия активации реакции алмаз — водород составила 125 ккал/моль, а показатель степени зависимости от давления близок к 5, тогда как для графита соответственно 85,5 ккал/моль и 1. Однако эти данные получены в узком интервале давлений до 50 до 70 атм.

Западногерманская фирма Сименс и Гальске получила в 1962 г. во Франции патент<sup>8</sup> на «Метод получения алмазоподобного углерода при низких давлениях». Способ заключается во введении в горячую реакционную зону соединений углерода, которые имеют структуру, полностью или частично соответствующую строению алмазной решетки. В качестве исходного продукта используется, в частности, циклопентан. Его кольцо с пятью атомами углерода составлено почти без напряжений. Угловая деформация составляет менее 1°. Кроме циклопентана и циклогексана, пригодны соединения углерода, разлагающиеся при высоких температурах на составляющие, в которых цепочки атомов углерода соответствуют структуре решетки алмаза. Для ввода исходного вещества в зону

реакции используют газ-носитель: инертные газы, водород, или имеющие комнатную температуру газообразные углеводороды.

Для облегчения образования зародышей алмазоподобной формы углерода в зону реакции добавляют катализаторы, в качестве которых применяют вещества, способные в условиях реакции образовывать карбиды кубической структуры. Это кремний, титан, элементы V группы периодической таблицы, преимущественно, ниобий или тантал, а также сплав вольфрама и кобальта. Катализатор вводят в зону реакции в виде подложки для получения кристаллизационных слоев, либо в виде металлосодержащих летучих соединений для получения порошкообразного углерода, имеющего алмазоподобную структуру. Предпочтительная температура реакции от 800 до 1200°. Для активации реакционной смеси применяют разные формы газового электрического разряда.

В другом патенте этой же фирмы<sup>9</sup> патентуются всевозможные способы синтеза алмаза при помощи химических транспортных реакций. Для образования алмаза необходимо не слишком большое удаление равновесной концентрации углеродсодержащих газов над алмазом во избежание паразитного выделения неалмазного углерода. Теория этого процесса рассмотрена авторами настоящего обзора методами неравновесной термодинамики в работе<sup>10</sup>.

Весьма интересным для нужд микрорадиоэлектроники является патент «Метод и аппаратура для воспроизводства кристаллических структур»<sup>11</sup>. Способ заключается в нагреве управляемым электронным пучком затравочного кристалла алмаза при одновременном пропускании над кристаллом углеродсодержащих газов при сохранении электронного пучка. Алмаз, согласно патенту, выделяется там, где фокусируется электронный луч, управление которым автоматизировано. Упомянутыми в патенте газами являются четыреххлористый углерод, четырехбромистый углерод, сероуглерод и некоторые другие. Алмазная подложка нагревается от 1000 до 3000°; предпочтительная температура лежит между 1800—2500°. Поверх алмазного слоя могут наращиваться аналогичным способом слои кремния из четыреххлористого кремния, которые в свою очередь зарастают алмазным слоем.

В патенте 1964 г. Бринкмана и др.<sup>12</sup>, являющихся продолжением заявки 1957 г., заявлен метод эпитаксиального наращивания алмаза из растворов углерода в металлах, причем источником атомов углерода служит графит, находящийся при более высокой температуре, чем затравочный кристалл алмаза. Метод может быть реализован в двух видах, контурном и бункерном. При контурном методе жидкий металл постоянно прокачивается через систему и атомы углерода переносятся от графита к алмазу. В бункерном методе жидкий металл насыщается углеродом от стенок углеродного тигля, затем температура расплава понижается на величину, определяемую заданным пересыщением к алмазу, и затравочный кристалл вводится в расплав. В патенте тех же авторов<sup>13</sup> заявляется метод получения алмаза из атомов углерода, испускаемых углеродным источником при высокой (до 4000°) температуре.

Очень интересно сообщение Литвина и Бутузова<sup>14</sup> по кинетике роста алмаза из раствора углерода в расплавленном металле при 1150° и давлении  $\sim 40\,000$  атм. Плоская поверхность раздела металл—графит ориентировалась параллельно грани (100) затравочного алмазного кристалла. Перепад температур между поверхностями растворения и роста не превышали 15° при расстоянии около 0,5 мм. Полученные авторами данные по кинетике роста имеют важное значение для построения теории кристаллизации в метастабильной области.

В сообщении <sup>15</sup> доложено об автоэпитаксиальном наращивании алмазных пленок из газовой фазы (метана) как на природном алмазном порошке, так и на грани (111) затравочного монокристалла природного алмаза. На рис. 3а, б, в, г, приведены фотографии последовательных ста-

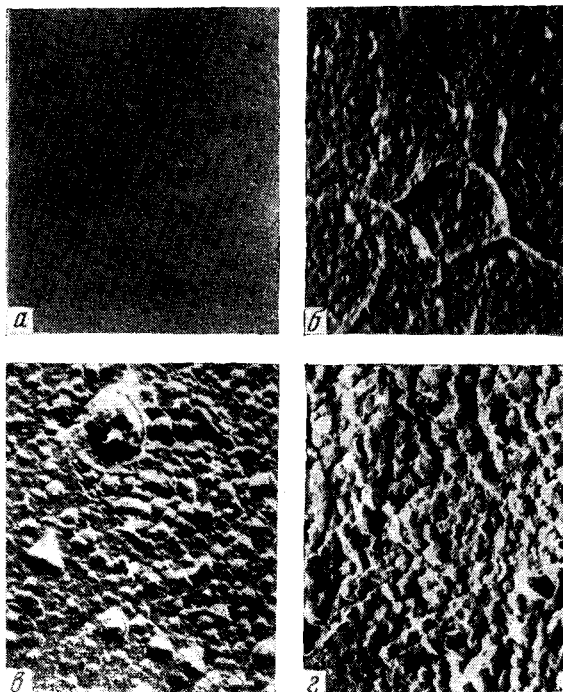


Рис. 3. Последовательные стадии наращивания алмазной грани (111)  $\times 10\,000$ : а — исходная поверхность, б и в — последовательные стадии роста, г — стадия, соответствующая образованию сплошного фронта кристаллизации

дий процесса наращивания, полученные в электронном микроскопе на одном и том же кристалле алмаза. Рис. 3, а показывает исходную поверхность, рис. 3, б и 3, в — промежуточные стадии, рис. 3, г — стадию процесса, соответствующую образованию сплошного слоя.

#### 4. Нитевидные кристаллы алмаза

Принципиальное значение имеет факт роста нитевидных кристаллов алмаза. Они получены и исследованы авторами совместно с Лукьяновичем, Рябовым, Спициным, Лаврентьевым и Буйловым <sup>16-19</sup>. Нитевидные кристаллы (усы, висеры) привлекают в настоящее время исследователей в связи с рядом их уникальных свойств: совершенным монокристаллическим строением, способностью сохранять упругие и прочностные свойства при высоких температурах, способностью после деформации полностью восстанавливать свою форму при последующем нагреве, исключительной прочностью, близкой к теоретической. Например, если прочность на разрыв обычного железа равна  $18-23 \text{ кг/мм}^2$ , то железные усы диаметром  $2 \text{ мк}$  и длиной  $\sim 2 \text{ мм}$  имеют прочность на разрыв  $1200-1300 \text{ кг/мм}^2$ . Применение усов сапфира в сплаве с ниобием (50 вес.%)



увеличивает по сравнению с чистым ниобием прочность изделий в 4 раза при одновременном снижении веса, что имеет важное значение для космического аппаратостроения.

Нитевидные кристаллы до сих пор выращивались в области термодинамической устойчивости. Значение открытия нитевидных кристаллов алмаза двояко: во-первых, показана возможность выращивания нитевидных

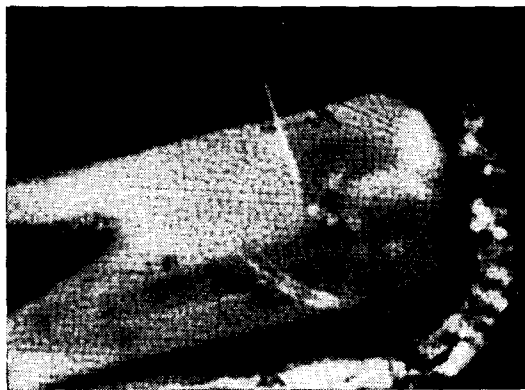


Рис. 4. Нитевидный кристалл алмаза длиной 1,0 мм

кристаллов в метастабильных условиях, и во-вторых, показана принципиальная возможность роста кристаллов алмаза при низких давлениях из углеродсодержащих газов со значительными линейными скоростями, на много порядков превосходящих, например, линейные скорости наращивания алмазных порошков (несколько ангстрем или, в некоторых случаях, десятки ангстрем в час).

Эксперименты проводили на установке радиационного нагрева, созданной на основе ксеноновой лампы сверхвысокого давления ДКСР-6000. Установка подробно описана в работе <sup>20, 21</sup>. Затравочный монокристалл алмаза крепили ренийевыми игольчатыми держателями и помещали в фокальное пятно установки, размер которого был больше линейного размера подложки. Температуру монокристалла измеряли оптическим пирометром.

За поверхностью затравочного монокристалла можно было наблюдать во время эксперимента в микроскоп. В этих экспериментах было установлено образование и последующий рост нитевидных кристаллов алмаза. Скорость их роста зависит от температуры, давления и некоторых других параметров. Поскольку в фокальном пятне параметры лучистого потока существенно неоднородны, то при росте нитевидных кристаллов условия на их вершине значительно изменяются по сравнению с условиями на подложке. Так, при образовании нитевидного кристалла длиной 400 мк облученность его основания и вершины могла различаться вдвое. Средняя скорость роста нитевидных кристаллов составляла ~10 мк/час, но в отдельных случаях достигала 50—250 мк/час. Следует отметить, что это была именно средняя линейная скорость, и можно предположить, что это не максимально возможная линейная скорость роста и что в отдельные этапы она фактически эту среднюю скорость существенно превышала.

На рис. 4 приведена фотография нитевидного кристалла алмаза длиной ~1,0 мм, выросшего на грани (111) затравочного алмазного кристалла. Хорошо виден ренийевый игольчатый держатель.

Вырастающие на грани (111) нитевидные кристаллы алмаза наклонены к этой грани под углами  $50-60^\circ$ , т. е. возможно, что они растут перпендикулярно грани (110), что характерно для кремния и германия, обладающих алмазной кристаллической решеткой.

Проведенные наблюдения над катодной люминесценцией нитевидного кристалла показали, что он люминесцирует аналогично подложке. Для более точной идентификации полученных образований после одного из опытов нитевидные кристаллы были осторожно отделены от подложки, раздроблены и помещены на электрической сетке в объектодержатель электронного микроскопа. Было проведено электронное микроdifракционное исследование полученных нитевидных кристаллов и по электронограммам рассчитаны межплоскостные расстояния, причем в качестве эталона использовалась платина.

$d_{\text{табл.}}$	А	2,05	1,26	1,072	0,885	0,813	0,721
$d_{\text{рассч.}}$	А	2,07	1,24	1,068	0,920	0,825	0,740

Электронограммы указывают на монокристаллический характер нитевидных кристаллов. На некоторых электронограммах хорошо видны линии Кикучи.

В некоторых опытах было отмечено, что на вершинах нитевидных кристаллов алмаза имеются темные образования шаровидной формы. Это можно объяснить осаждением металлических частиц на поверхность подложки перед опытом. Поэтому были проведены специальные опыты по росту алмазных монокристаллических усов под расплавленными каплями металлов по методу VLS (газ — жидкость — твердый кристалл)<sup>19</sup>.

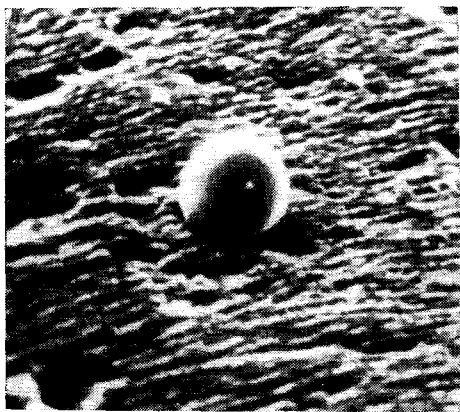


Рис. 5. Изометричный кристалл алмаза, выросший на грани (111). Снимок в растровом микроскопе. Диаметр кристалла—20 мк

При этом образовались прозрачные нитевидные кристаллы с капельками затвердевшего металла на вершине. Положительные результаты дали металлы, хорошо растворяющие углерод и смачивающие алмаз: никель, железо и марганец, тогда как с каплями расплавленного золота никаких образований обнаружено не было. Очевидно, можно считать, что одним из возможных (но не единственным) методов роста алмазных кристаллов является метод VLS. Применение промежуточной металлической фазы для роста алмаза имеет принципиальное значение, как было отмечено в работе одного из авторов<sup>3</sup>. Это можно объяснить тем, что энергия

образования двумерного зародыша алмаза под слоем металла в определенных условиях значительно меньше работы образования трехмерного критического зародыша графита. Это связано с тем, что поверхностные энергии на границе графит — металл много больше, чем поверхностная энергия на границе графит — воздух, что резко увеличивает работу образования зародышей графита, подавляет выделение последнего.

Самостоятельный интерес представляет обнаруженный в последнее время факт превращения нитевидных кристаллов в изометричные кристаллы. Нам удалось наблюдать в микроскоп рост нитевидного кристал-

ла непосредственно во время опыта, прекращение роста и постепенное его утолщение. Результатом этого сложного процесса явилось образование изометричного кристалла алмаза со средним поперечником 0,1 мм и со слабо выраженной огранкой. Этот кристалл был исследован Лютцау<sup>23</sup> методом микродифракции рентгеновских лучей. Пучок рентгеновских лучей диаметром 12 мк проходил через вершину, середину и основание выращенного кристалла. Эти исследования показали, что такой кристаллик представляет собой монокристалл.

Весьма плодотворным для исследований изометричных кристаллов явилось применение метода растровой электронной микроскопии. На рис. 5 показан изометричный кристалл диаметром 20 мк. Снимок получен в лаборатории В. Г. Сливака в МГУ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. О. И. Лейпунский, Усп. химии, **8**, 1519 (1939).
2. F. P. Bundy, J. Chem. Phys., **38**, 618 (1963).
3. B. V. Derjaguin, New Scientist, **44**, 673 (1969).
4. Б. В. Дерягин, Д. В. Федосеев, Тезисы докладов на XXII Междунар. конгр. по теоретической и прикладной химии. Сидней, 1969 г.
5. Д. Хирс, Г. Паунд, Испарение и конденсация, «Металлургия», М., 1966.
6. W. G. Eversole, Ам. пат. 3030187, 3030188 (1962).
7. D. C. Angus и др., J. Appl. Phys., **39**, 2915 (1968).
8. Франц. пат. 1366544 (1964).
9. Франц. пат. 1367388 (1964).
10. B. V. Derjaguin, D. V. Fedoseev, B. V. Spitsyn, J. Crystall Growth, **3**, 4, 11 (1968).
11. M. I. Atchley, Англ. пат. 1001308 (1965).
12. D. A. Brinkman и др., Ам. пат. 3142539.
13. D. A. Brinkman и др., Ам. пат. 3175885.
14. Ю. А. Литвин, В. П. Бутузов, Симпозиум по росту кристаллов (Ленинград), Тезисы докладов, М., 1969, стр. 11.
15. Б. В. Дерягин, Б. А. Рябов, Д. В. Федосеев, Б. В. Спицын, В. М. Лукьянович, К. С. Успенская, Тезисы докладов, II Всес. симп. по процессам роста и синтеза, Новосибирск, 1969, стр. 34.
16. Б. В. Дерягин, Д. В. Федосеев, В. М. Лукьянович, Б. В. Спицын, В. А. Рябов, А. В. Лаврентьев, ДАН, **181**, 1094 (1968).
17. B. V. Derjaguin, D. V. Fedoseev, V. M. Lukyanovich, B. V. Spitsyn, V. A. Ryabov, A. V. Lavrentyev, J. Crystal Growth, **2**, 380 (1968).
18. Б. В. Дерягин, Л. Л. Буйлов, В. М. Зуйков, А. А. Кочергина, Д. В. Федосеев, Кристаллография, **14**, 535 (1969).
19. Б. В. Дерягин, Д. В. Федосеев, Л. Л. Буйлов, В. А. Рябов, А. В. Лаврентьев, Сб. Физико-химические проблемы кристаллизации. Алма-Ата, 1969, стр. 110.
20. Б. В. Дерягин, Г. Г. Лопатина, Б. В. Спицын, Д. В. Федосеев, ЖФХ, **42**, 2360 (1968).
21. Г. Г. Лопатина, В. П. Сасоров, Б. В. Спицын, Д. В. Федосеев, Оптические печи, «Металлургия», М., 1969.
22. Б. В. Дерягин, В. Г. Лютцау, Д. В. Федосеев, В. А. Рябов, ДАН, **190**, 86 (1970).

Институт физической химии  
АН СССР, Москва