ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 2019, том 53, № 5, с. 390–395

ПЛАЗМОХИМИЯ

УДК 537.525

ГЕРМАНИЕВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА АЛМАЗОВ

© 2019 г. Б. А. Тимеркаев[a], *, А. А. Калеева[a], Д. Б. Тимеркаева[a], А. И. Сайфутдинов[a]

[a] Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева–КАИ, 420111 Казань, Россия

*E-mail: btimerkaev@gmail.com

Поступила в редакцию 27.02.2019 г.
После доработки 29.04.2019 г.
Принята к публикации 08.05.2019 г.

В работе представлен способ синтеза микроалмазов из графита в аргоновой дуге с использованием германия в качестве катализатора. Получены простые микроалмазы, а также алмазы сложной конфигурации. Выявлено, что на формы синтезированных наноматериалов оказывает существенное влияние буферный газ, электро- и теплофизические параметры дугового разряда, а также присутствие германия на этапе зародышеобразования. Время формирования микроалмазов составляет несколько десятков секунд, что на порядки отличается от традиционных способов их получения.

Ключевые слова: микроалмазы, искусственные алмазы, электрический разряд, плазмохимия, германиевые наноструктуры, электрическая дуга

DOI: 10.1134/S0023119319050139

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует множество способов для синтеза искусственных алмазов. Тем не менее, главными из них являются выращивание алмазов под высоким давлением и при высокой температуре (HPHT – high pressure high temperature), а также химическое осаждение из паровой фазы (CVD – chemical vapour deposition). Именно этими способами были выращены и крупные искусственные алмазы, и алмазы промышленного применения. Если в конце XX столетия преимущество отдавалось HPHT-методам выращивания искусственных алмазов, то в XXI веке все большую популярность приобретают CVD-методы [1]. Методы получения искусственных алмазов подробно описаны во многих изданиях (см., например, [1, 2]). Спрос на искусственные алмазы сегодня чрезвычайно велик. Это связано с ростом его применения в научных и промышленных задачах. Алмазы используются в качестве оснастки для режущих и шлифовальных инструментов, а также в разработке оптоэлектронной научноприборной базы [3] и квантовых технологиях [4–8]. Кроме того, особое внимание уделяется производству цветных алмазов, при выращивании которых искусственно стимулируют образование центров окраски, внедряя чужеродные примеси в основном из полупроводникового ряда. Необходимо отметить, что цветные алмазы также применяются в ювелирных изделиях.

В работе [9] сообщалось об эффективности применения элементов IV группы таблицы Менделеева в качестве катализаторов в процессе синтеза алмаза. В качестве возможных катализаторов рассматриваются Si и Ge. Однако кремний склонен к образованию карбидов кремния с достаточно высокой температурой плавления. Поэтому кремний едва ли сможет стать эффективным катализатором при синтезе алмазов. В то же время в работе обращается внимание на уникальность германия в качестве катализатора из-за невысокой температуры плавления при высоких давлениях. Образование и рост алмазов при высоких значениях температуры и давления авторы [9] объясняют следующим образом. Эксперимент проводился в интервале температур 1500–1800°C при давлениях 7.0 и 6.0 ГПа с временем реакции, достигающим 60 ч. Кристаллы алмаза зарождаются на границе раздела между расплавом германия и графитовой капсулой. Кристаллы окружены слоем германия толщиной около 5–10 мкм, через который атомы углерода диффундируют и осаждаются в виде алмаза. Кристаллы алмаза, образующие агрегаты, имели размер 20–100 мкм и имели только октаэдрические формы роста. При этом факт диффузионного проникновения атомов углерода к зародышу кристалла алмаза не был доказан, но, с другой стороны, откуда они могут прибывать к поверхности кристалла алмаза, окруженного наноструктурированным германием?

Представленные методы по получению кристаллов алмаза и наноматериалов по своей сути являются способами по технологии “снизу вверх”. При этом для ускорения синтеза материалов необходимым условием является формирование неравновесной буферной среды.

Исходя из этого, в представленной работе предлагается плазмохимический способ синтеза кристаллов алмаза при участии германиевого катализатора. В качестве генератора плазмы предлагается использовать дуговой разряд, поскольку он является генератором неравновесной газоразрядной плазмы с достаточно высокой температурой тяжелых частиц плазмы (нейтралов, ионов и возбужденных частиц).

Для понимания процессов синтеза алмазов надо иметь представление о температурном поле в дуговом разряде. К сожалению, экспериментальные методы определения температурного поля для столь высоких температур, которые реализуются в дуговом разряде, не так сильно развиты. Термопарные методы подходят для определения температуры только в периферийной зоне, где температуры меньше 2000°C. Спектроскопические методы дают только интегральные характеристики о температуре. Поэтому в данном случае следует обратиться к результатам теоретических исследований по определению температурного поля в подобных разрядах. Наиболее надежные сведения о температурном поле могут быть получены при проведении численных экспериментов с учетом наибольшего количества физических процессов. Такие эксперименты были проделаны в работах [10, 11]. Основываясь на их результатах можно утверждать, что наиболее сильно нагревается катодный элемент в дуговом разряде. Даже в случае водяного охлаждения катодного узла его температура может достигнуть температуры плавления вольфрама. Поэтому в дуговых разрядах при большой интенсивности энерговклада возможна сильная эрозия материала катода. Результаты этих исследований позволили проектировать сложные электродные узлы как для синтеза нанотрубок [12–14], так и для синтеза алмазов, полученных в представленной работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В данной работе для обеспечения образования зародышей и синтеза алмазов предлагается плазмохимический способ, основанный на применении электродугового испарения германия и термического испарения углерода в среде аргона. Для этого был изготовлен “гибридный” анод, состоящий из графитовой оправы диаметром 15 мм, в которую был вставлен германиевый стержень толщиной 5 мм. В начале эксперимента германий выступает от основания графита на 10 мм. Такая сложная конструкция анодного элемента преследовала две цели: с одной стороны, графитовая оправа служила держателем для кристаллического германия, с другой стороны, предполагалось, что в процессе проведения эксперимента вкрапление в кристалл германия атомов углерода приведет к упрочнению кристаллического германия. Кроме того, вызывала интерес возможность образования наноструктур смешанного типа, когда зародыш наноструктуры захватывает и располагает в своей структуре чужеродные атомы, и в итоге получившееся вещество будет обладать новыми свойствами. В экспериментах в качестве катода служила медная пластина толщиной 1 мм и площадью 1 см^2, расположенная перпендикулярно по отношению к электрическому полю (оси разряда).

Экспериментальная установка [6, 7] по синтезу искусственного алмаза в дуговом разряде состояла из водоохлаждаемой вакуумной камеры из нержавеющей стали, системы газоснабжения и водоснабжения, источников электрического питания, а так же измерительных приборов. Вакуумная камера имеет цилиндрическую форму диаметром 400 мм с круглыми двухслойными дверьми в торцевых частях. С верхней и нижней стороны камеры имеются резьбовые регуляторы, которые позволяют точно устанавливать межэлектродное расстояние. На стенках вакуумной камеры так же имеются вводы для подачи электрического тока, которые изготовлены из материала, имеющего малый коэффициент термического расширения. Для визуального контроля дверцы камеры снабжены смотровыми окошками. На боковых стенках камеры размещены патрубки для напуска и откачки газов.

Перед экспериментом вакуумная камера откачивалась форвакуумным насосом и заполнялась аргоном до давления 500 Тор. Для обеспечения возможности длительной работы и предотвращения капельной формы переноса германия на поверхность медного электрода электродуговой источник питания подключали через балластное сопротивление. Тем самым обеспечивалась возможность ограничения разрядного тока и его регулирования с шагом в 5 А. Во время экспериментов ток дуги поддерживался в пределах 35–45 А. В качестве источника питания был использован сварочный электродуговой трансформатор “Дуга-318”.

Охлаждение стенок вакуумной камеры осуществлялось технической водой, которая подавалась в систему с помощью маломощного водяного насоса из металлической емкости.

При комнатной температуре электрическое сопротивление графитовой части анода составляет около 0.1 Ом, а германиевой части – около 20 Ом. Очевидно, что через такую систему при напряже-

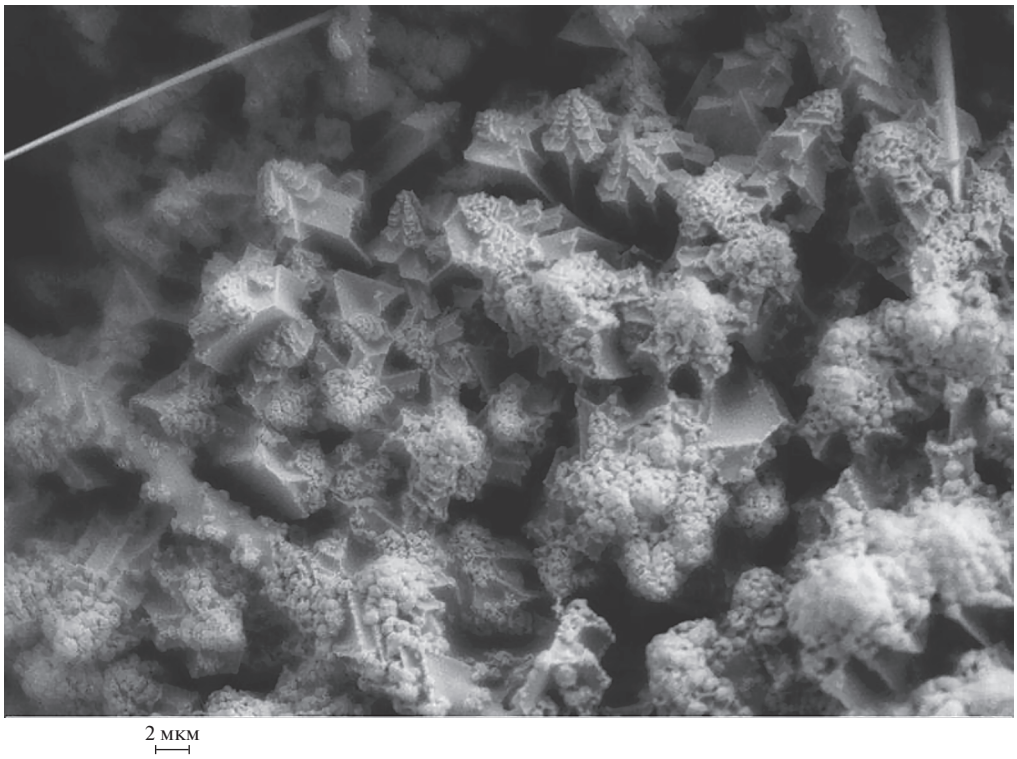

Рис. 1. Микроалмазы, покрытые германиевой наноструктурой. Увеличение 5000 раз.

нии 30–40 В можно провести лишь токи, величиной порядка 1–2 А. Поэтому для инициирования электрической дуги германий необходимо предварительно разогреть. Разогрев электродов осуществляли путем создания короткого замыкания системы электродов. Благодаря нескольким кратковременным контактам зажигалась дуга. Стеклянное окно в камере позволяет наблюдать за горением дуги и образованием наноструктур на электродах. Путем визуального наблюдения можно было убедиться, что во время эксперимента поверхность германиевого анода находится в состоянии кипения. По-видимому, поверхностное кипение и связанный с парообразованием теплоотвод от анода обеспечивали термодинамический баланс с теплоподводом. Необходимо отметить, что в ходе эксперимента при описанных выше внешних параметрах превращения германия в каплю не наблюдается (даже в том случае, когда анод располагается с верхней стороны). Длительность эксперимента продолжается около 1 мин. Несмотря на это, длина германия сокращается незначительно, становится лишь тоньше и острее. После выключения энергоподачи в течение нескольких секунд над электродом наблюдается ореол в виде паровой фазы германия.

В ходе эксперимента, на поверхности медного катода образовывается германиевое нанопокрытие, а вблизи границы германия и графита на аноде происходит зарождение и синтез микроалмазов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе полученные наноотложения на медной пластине анализировались с помощью оптического микроскопа. На поверхности медной пластины оказалась германиевое сетчатое нанопокрытие коричневого цвета, структуру которого невозможно определить при таком малом увеличении. Больший интерес вызвали образования, синтезированные вблизи границы германия и графита. На отдельном образовании, взятом из этой области, можно было заметить нанотрубки длиной около 2 мм и диаметром порядка 1 мкм, расположение которых имело вид торчащих в разные стороны “усиков”. Эти нанотрубки оказались в состоянии выдержать очень большие механические напряжения. Например, под микроскопом можно было наблюдать, как достаточно большой объект стоит на нанотрубках и пружинит при надавливании. Самыми интересными результатами экспериментов оказались алмазы микроскопических размеров октоэдрической и околооктоэдрической геометрии.

На втором этапе были проведены более тщательные исследования с использованием электронной микроскопии. Результаты исследований представлены на фотографиях, приведенных на рис. 1–5.

Так на рис. 1–2 представлены электронно-микроскопические снимки нанообъектов в уве-

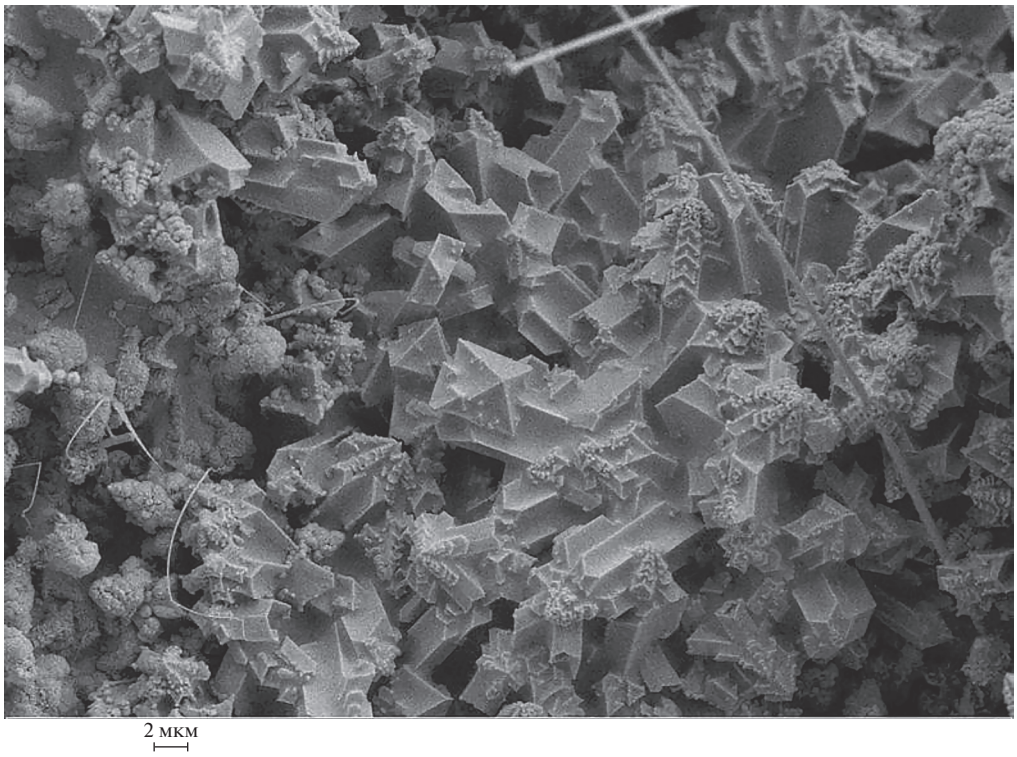

Рис. 2. Алмазная россыпь. Увеличение 5000 раз.

личении 5 тысяч раз. На рис. 1 можно наблюдать, как из-под германиевых наночастиц вырастают алмазы. Очевидно, что рост германиевых наночастиц происходит параллельно с алмазами. Алмазы размерами несколько мкм достаточно плотно распределены под покровом германиевых наночастиц. Здесь же видны германиевые нанотрубки, диаметры которых достигают 100–200 нм. На рис. 2 видна алмазная россыпь. На этом рисунке наноструктур германия значительно меньше, чем на рис. 1 и чем в экспериментах [9]. Этот факт свидетельствует о том, что германий выступает в качестве катализатора на этапе зародышеобразования алмазов. Дальнейший же синтез может происходить и без присутствия германия.

Третьей частицей для увода энергии при синтезе алмаза в этом случае могут служить атомы аргона. На этом рисунке так же наблюдаются нанотрубки двух видов. Прямые нанотрубки диаметром порядка 200 нм, по-видимому, германиевые нанотрубки, а нанотрубки диаметром до 40 нм – углеродные нанотрубки. Подтверждением этой гипотезе являются результаты предыдущих экспериментов, в которых при аналогичных условиях с графитовым анодом были синтезированы углеродные нанотрубки диаметром от 6 до 40 нм [8, 9].

На рис. 3–5 приведены снимки алмазов при увеличении 9.9–11 тысяч раз. На этих рисунках видны алмазные образования размерами порядка 10 мкм и более. Причина прекращения роста этих алмазов пока окончательно не установлена. Либо алмазы принимают завершенную форму и дальше не растут, либо для дальнейшего роста не было предоставлено достаточного времени.

На рис. 4–5 отчетливо видны контуры алмазных кристаллов, однако они имеют не изолированный алмазный кристалл, а лишь фрагмент большой структуры.

Прочность этих алмазов проверяли по режущим способностям. Кристаллики микроскопических алмазов помещали между двумя стеклянными пластинами. При перемещении пластин друг относительно друга на стекле оставались глубокие алмазные трещины. На оптическом микроскопе можно разглядеть частицу, которая оставляет за собой след. Если продолжать некоторое время вращать стекла друг относительно друга, то алмазные следы образовывают окружности. Если после этого разбить данные стекла, то границы осколков совпадают с трещинами от микроалмазов.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в работе представлен способ плазмохимического синтеза микроалмазов при каталитическом участии германия. Показано, что германий необходим на этапе зародышеобразова-

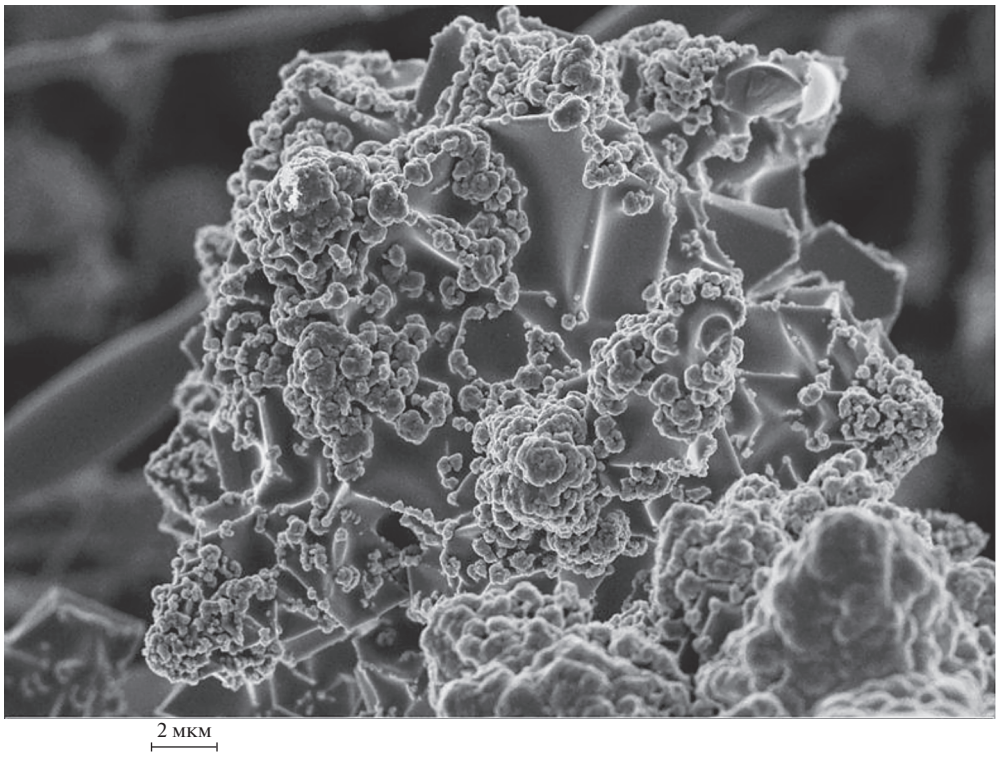

Рис. 3. Микроскопические алмазы в окружении германиевых наноструктур. Увеличение в 9900 раз.

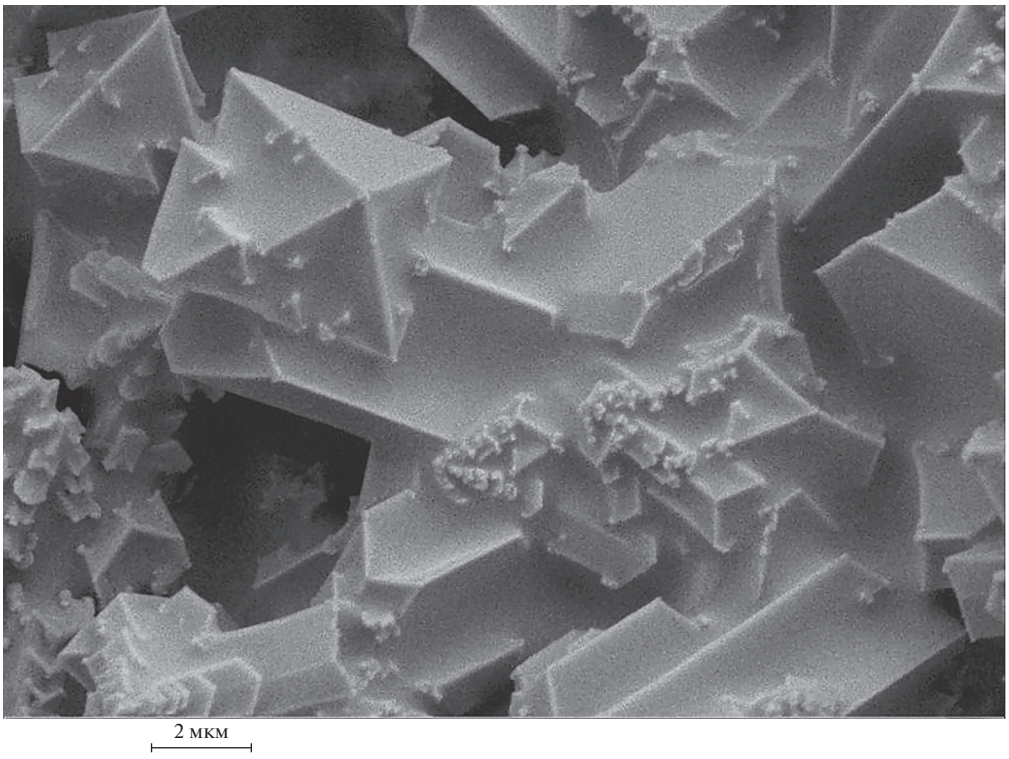

Рис. 4. Микроскопические алмазы в окружении германиевых наноструктур. Увеличение в 11000 раз.

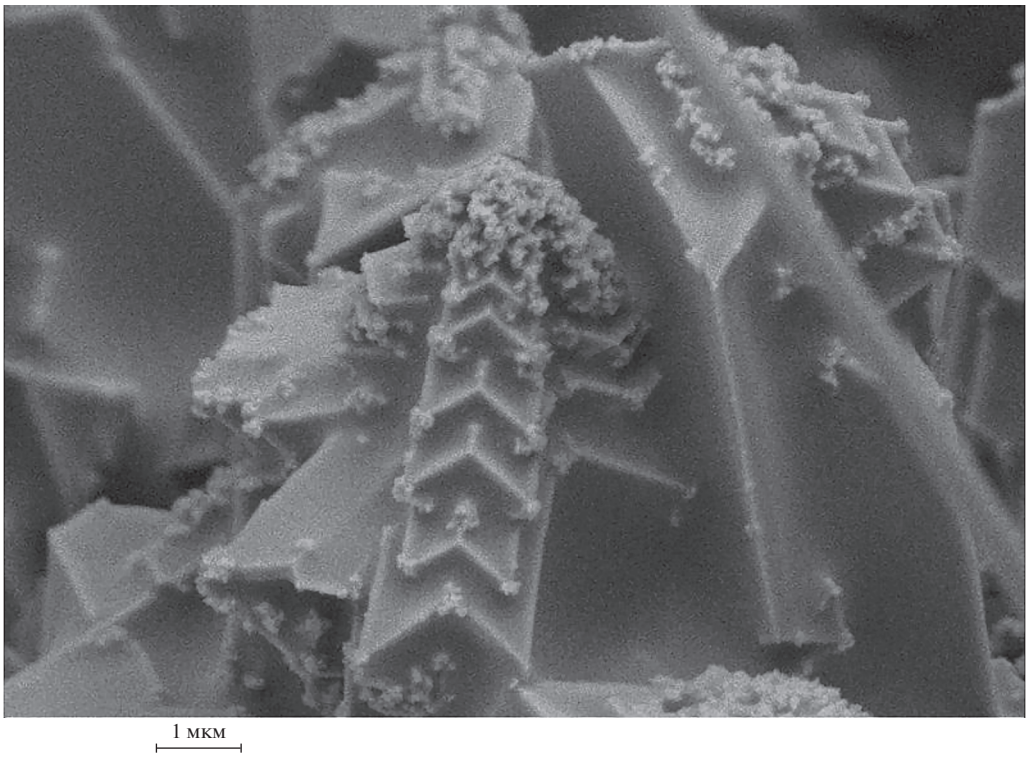

Рис. 5. Микроскопические алмазы в окружении германиевых наноструктур. Увеличение в 11000 раз.

ния. На следующих этапах плазмохимического синтеза рост алмазов может происходить и без участия катализатора. Полученные кристаллы оказались подобны микроалмазам, полученным в работе [9]. Необходимо отметить, что время формирования микроалмазов составляет несколько десятков секунд, что на порядки отличается от традиционных способов их получения. Представленные результаты являются основой для дальнейших полномасштабных исследований как условий плазмохимического синтеза алмазов с участием германиевого катализатора, так физико-химических свойств выращенных алмазов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Palyanov Yu.N., Kupriyanov I.N., Khokhryakov A.F., Ralchenko V.G.* // Handbook of Crystal Growth (Second Edition). 2015. V. 2a. P. 1418.
2. *Balmer R.S. et al.* // J. Phys. Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 364221.
3. *Mildren R.P., Rabeau J.R.* // Optical Engineering of Diamond, Germany: Wiley-VCH. 2013. P. 536.
4. Quantum Information Processing with Diamond / S. Prawer, I. Aharonovich (eds.), Amsterdam-London-New York: Elsevier Pub. Co. 2014. P. 349.
5. *Wrachtrup J., Jelezko F.* // J. Phys. Condens. Matter. 2006. V. 18. P. 807.
6. *Neumann P. et al.* // Nature Phys. 2010. V. 6. P. 249.
7. *Taylor J.M. et al.* // Nature Phys. 2008. V. 4. P. 810.
8. *Barnard A.S.* // Analyst. 2009. V. 134. № 9. P. 1751.
9. *Palyanov Yu.N., Kupriyanov I.N., Borzdov Yu.M., Surovtsev N.V.* // Scientific Reports. 2015. V. 5. P. 14789.
10. *Saifutdinov A.I., Ibragimov A.R., Timerkaev B.A.* // Technical Physics Letters. 2018. V. 44. № 2. P. 164.
11. *Saifutdinov A.I., Fairushin I.I., Kashapov N.F.* // JETP Letters. 2016. V. 104. P. 180.
12. *Тимеркаев Б.А., Шакиров Б.Р., Тимеркаева Д.Б.* // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 2. С. 155.
13. *Timerkaev B.A., Andreeva A.A.* // J. Physics: Conf. Series. 2018. V. 1058. P. 012071.
14. *Ganieva G.R., Ziganshin D.I., Aukhadeev M.M., Timerkaev B.A.* // J. Eng. Phys. Thermophys. 2014. V. 87. № 1. P. 699.