

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ИСКУССТВЕННЫЕ АЛМАЗЫ

Ф. П. Бэнди, Г. Т. Холл,
Г. М. Стронг и Р. Г. Вентроп (мл.)*)

В двадцатых годах нашего столетия считалось общепризнанным, что алмаз можно получить из углерода при условиях высокой температуры и большого давления. История этого вопроса была действительно захватывающей. С нею были связаны знаменитые химики, увлекательный предмет и замечательная экспериментальная техника. Однако в последнее время осведомлённые учёные единодушно пришли к мнению, что не существует ни одного достоверного примера получения алмаза в лаборатории.

Тот факт, что в течение более ста лет появлялись утверждения и опровержения относительно синтеза алмаза, характеризует привлекательность проблемы и чрезвычайную трудность её экспериментального решения.

Анри Муассан⁴ растворял сахарный уголь в расплавленном железе и быстро охлаждал раствор холодной водой, чтобы кристаллизовать углерод при большом внутреннем давлении (предполагалось, что оно создаётся при сжатии, так как масса охлаждалась с поверхности). Когда металл растворением удалялся из затвердевшего сплава, оставались следы прозрачного вещества, обладающего оптическими свойствами, сходными со свойствами алмаза, и дающего некоторое количество CO_2 при сжигании. Муассан поэтому был убеждён, что он получил алмаз.

В 1880 г. Дж. Б. Гэнней¹ сообщил, что он изготовил алмазы, нагревая смесь углеводородов, костяного масла и лития до красного каления в запаянных железных трубках. Этот способ был связан с большими трудностями, так как трубки взрывались; только три из восьми выдерживали. Идентификация алмазов, полученных Гэннеем, казалась очень убедительной, так как сообщалось о плотности 3,5 и содержании углерода в 97,85%.

*) Nature, July 9, 1955, стр. 51. Перевод А. А. Ильиной.

Ч. Парсонс⁸ пытался в течение тридцати лет синтезировать алмазы, стараясь также воспроизвести работы Муассана и Гэннея. Вначале Парсонсу казалось, что он добился успеха, но позднее, имея некоторые сомнения, он вновь скрупулёзно пересмотрел всю свою работу в этом направлении. Новая работа Парсонса ясно показала, что он ошибался, считая алмазами разные прозрачные минералы (шпинели), не обладающие двойным лучепреломлением, очень стойкие по отношению к химическим реагентам и не горючие. Наконец он пришёл к выводу, что ни ему, ни кому-либо другому никогда не удалось осуществить получение алмазов в лаборатории.

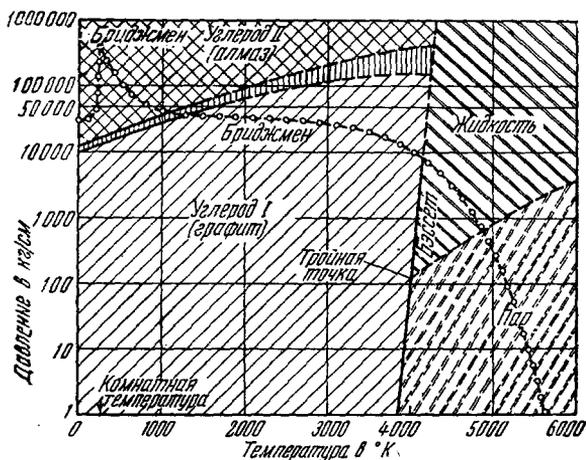


Рис. 1. Фазовая диаграмма углерода.

Ранние сообщения о синтезе алмазов были вновь пересмотрены проф. Н. В. Седжвиком²¹ (Оксфорд, 1950) и Г. Эйрингом²³ (Утаха, 1952). Эти авторы пришли к выводу, что синтез алмаза в лабораторных условиях никогда не был осуществлён и что термодинамические соображения говорят о невозможности этого синтеза при условиях описанных опытов.

Термодинамические соображения. Фазовая диаграмма углерода в её теперешнем понимании приведена на рис. 1. Из опыта точно установлена лишь граница между графитом и его паром при низком давлении. Граница между графитом, паром и жидкостью при более высоких давлениях основана на работе Бэссета и не вполне установлена.

Положение границы между графитом и областью устойчивости алмаза в настоящее время основано на весьма скудных прямых экспериментальных данных. Положение низкотемпературной части этой границы вычислено термодинамически Россини и Джессепом²⁵ в Бюро стандартов США в 1938 г. Высокотемпературная часть этой границы

(указанная пунктиром) представляет собой чистую экстраполяцию остальной части, так как физических данных в этой области до сих пор не было получено.

Штрих-пунктирная линия, проходящая по всей диаграмме, показывает верхние пределы давления и температуры, достигнутые в контролируемых экспериментах (исключая атомные бомбы) в соответствии с опубликованными литературными данными. Проф. П. В. Бриджмен (Гарвардский университет) является выдающимся исследователем в этой области, достигшим давлений свыше 400 000 атмосфер при комнатной температуре. Он смог также достичь температуры около 3000° К при давлении 30 000 кг/см² на короткие промежутки времени.

Диаграмма показывает, что Бриджмен работал в алмазо-стабильной области и он много раз пытался синтезировать алмазы, но без успеха. В нескольких работах он установил, что причина его неудач связана с тем, что при относительно низких температурах его опытов скорость реакции была ничтожно мала.

Он понял необходимость перехода к более высоким температурам, однако не разработал прибора, способного действовать при таких высоких давлениях и температурах одновременно. Максимальные условия, о которых он сообщал, составляли ~ 30 000 кг/см² и 2200—3000° К в течение 1—2 секунд.

Бриджмен пытался установить точку на кривой равновесия алмаз — графит, в которой алмаз перестает графитизироваться. В этой серии опытов алмаз нагревался на несколько секунд до температуры 2500° К, а давление повышалось до тех пор, пока графитизация алмаза не прекращалась. Такое давление достигалось при 30 000 кг/см². Бриджмен высказал предположение в своей работе, что эта точка (30 000 кг/см² и 2500° К) лежит вблизи кривой равновесия алмаз — графит.

В опытах Бриджмена не может быть исключена возможность того, что давление понижает скорость превращения алмаза в графит. Если это так, то алмазы должны были бы переставать графитизироваться в течение нескольких секунд при 30 000 кг/см² и при достаточно высоких температурах. Но в таком случае точка 30 000 кг/см² и 2500° К всё ещё лежит в области устойчивости графита.

Известные данные о термодинамической устойчивости алмаза и графита позволили нам надеяться, что образование алмазов должно идти в области давлений 30 000—100 000 кг/см² при температурах около 1000—3000° К.

Камеры сжатия

Практически все известные приборы для получения сверхвысоких давлений основаны на том, что в цилиндр, в котором заключено вещество, подвергаемое давлению, вводится поршень. Главный фактор, который лимитирует максимум давления, достигаемого в камере, — это

прочность материалов. Наиболее прочные стали при наиболее благоприятной форме и размерах (например, фортепианная струна) имеют прочность на разрыв порядка 14 000—21 000 кг/см^2 . Синтетические карбиды, как, например, «карболой», обладают прочностью на сжатие порядка 50 000 кг/см^2 или больше. Наша группа считала, что давления, требуемые для достаточно быстрого синтеза алмазов, должны превышать сопротивление сжатия «карболоя», так как они лежат в области 50 000—100 000 кг/см^2 .

Простое утолщение стенок камеры мало отражается на её способности выдерживать давления, если только определённая толщина стенок превзойдена. Применяв множественные поддерживающие кольца, охватывающие цилиндрическую часть (способ, давно применяемый при построении стволов больших орудий) и специальные прокладки между поршнем и цилиндром, Бриджмен сконструировал камеры сжатия, пригодные для осуществления давлений порядка 50 000 кг/см^2 при комнатной температуре. При высоких температурах, однако, материалы становятся менее прочными и, в общем, предел достижимых давлений понижается.

Введя некоторые новые способы распределения напряжений и укрепив особо ответственные части аппарата, наша исследовательская группа смогла осуществить камеры сжатия, работающие при давлениях, по меньшей мере, 100 000 кг/см^2 и температурах, превышающих 2300° К, в течение часов непрерывного действия.

Калибровка давлений и температур

Давления такого порядка калибруются с помощью четырёх переходов электрического сопротивления, обнаруженных П. В. Бриджменом²⁶ в области давлений до 80 000 кг/см^2 . Эти переходы наблюдаются у висмута при 25 400, таллия — 45 000, цезия — 55 000 и бария — 80 000 кг/см^2 . Для давлений, превышающих 80 000 кг/см^2 , может быть использовано изменение точки плавления германия в функции давления. Было найдено, что она линейно понижается с давлением до 100 000 кг/см^2 .

Температура внутри камеры сжатия измерялась с помощью термомпар, точек плавления различных веществ, определением электрического сопротивления проволок, точек Кюри магнитных материалов, применением красок, меняющих цвет при нагреве, и т. д.

Область, доступная теперь для исследований

На рис. 2 представлена диаграмма давление — температура с линейными шкалами по обеим осям, показывающая новую область исследований, которая становится доступной благодаря использованию

нашего нового аппарата для получения высоких давлений и температур. Из диаграммы видно, что эта область занимает почти такую же площадь, как и все области, достигнутые до сих пор.

Синтез алмаза

Новая область достижимых давлений и температур распространяется и на область устойчивости алмаза, как это видно из сравнения рис. 1 и 2. При этих условиях, соответствующих предполагаемой стабильности алмаза, были найдены процессы, в результате которых получались алмазы с линейными размерами от $l < 100 \mu$ до 1 мм и больше.

Различные варианты этих процессов были повторены независимо от нас другими сотрудниками Дженерал Электрик Компани более чем в ста случаях; в каждом случае вырастали кристаллы и они подвергались критическим испытаниям для идентификации их с алма-

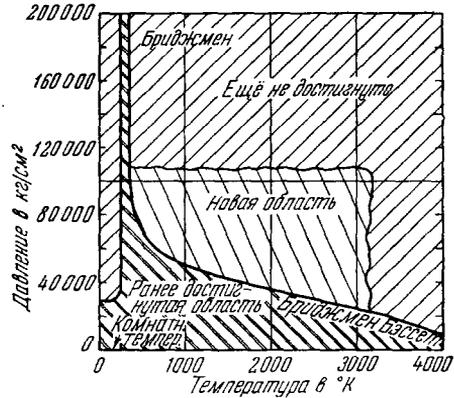


Рис. 2. Новая область давлений и температур, доступная для исследований.

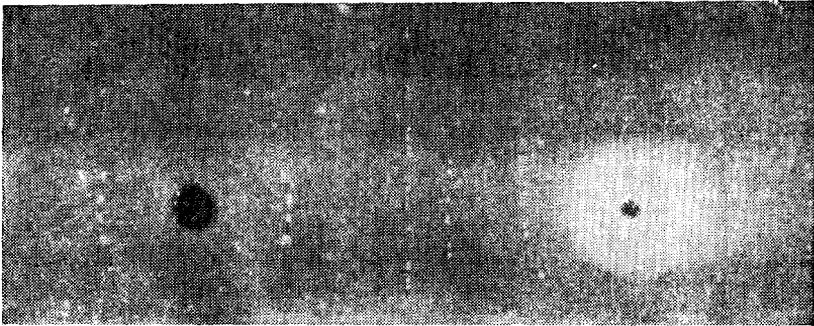


Рис. 3. Искусственные алмазы: *a* — 1-мм алмаз показан иглой фонографа, *b* — 0,2—0,5-мм октаэдры.

зами. Размеры нашей теперешней камеры позволяют синтезировать алмазы до $\sim \frac{1}{4}$ карата.

При этом нет необходимости вводить алмазные крупинки. Образование зародышей и рост происходят спонтанно и множественно, когда достигнуты «алмазо-стабильные» условия. В некоторых,

более ранних опытах добавлялась алмазная крошка, однако рост кристаллов наблюдался независимо от добавок и в других местах. В небольшом числе случаев, при особых условиях, некоторый рост наблюдался и на добавленных кристаллах.

Искусственные алмазы образуют те же формы, что и различные природные алмазы, т. е. октаэдры, тетраэдры и додекаэдры. Некоторые типичные формы можно видеть на рис. 3.

Идентификация алмазов

Заключение о том, что были изготовлены именно алмазы, основывалось на следующих убедительных испытаниях:

1) Идентичность кристаллической структуры искусственных кристаллов с естественными алмазами, что видно из сопоставления картин дифракции рентгеновых лучей (рис. 4).

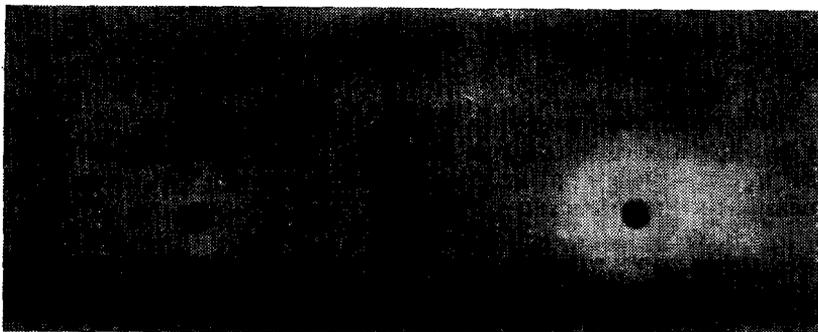


Рис. 4. Дифракция рентгеновых лучей на искусственных и естественных алмазах (фотографии в камере с порошком).

2) Химический анализ, показывающий, что полученные кристаллы состоят из углерода. Анализ их давал 86% С и 14% неорганической золы, идентичной с исходной средой.

3) Испытания твёрдости. Искусственные алмазы оказались достаточно твёрдыми, чтобы царапать наиболее твёрдую поверхность (111) натурального алмаза (рис. 5).

4) Воспроизводимость. Синтез алмазов был воспроизведён совершенно независимо от нас и другими сотрудниками Дженирал Электрик Компани. Полученные ими алмазы прошли все вышперечисленные окончательные испытания на идентичность с алмазами.

Кроме этого, было показано, что показатель преломления искусственных кристаллов имел значение 2,4—2,5. В справочниках по

минералогии²⁷ можно найти пять изотропных минералов, имеющих показатели преломления, близкие к этим цифрам. Природный алмаз



Рис. 5. Царапины, сделанные искусственными алмазами на поверхности (111) природного алмаза. Большое число царапин видно главным образом в вертикальном направлении через центр рисунка. Горизонтальные черточки соответствуют границам поверхностей роста на грани кристалла. Треугольнички в нижнем правом углу также являются типичными фигурами роста, находимыми на поверхностях алмаза.

является одним из этих минералов, обладая показателем преломления 2,419. Остальные четыре суть следующие:

	Показат. преломл.	Твёр- дость
Франклинит $(ZFeMn)O(FeMn)_2O_3$	$2,36 \pm$	6
Перовскит $(CaOTiO_2)$	$2,38 \pm$	5,5
Сфалерит $(ZnFe)S$	2,428	3,5—4
Эггестонит $(Hg_2Cl_2Hg_2O)$	$2,49 \pm$	2,3

Данные других испытаний показывают, что эти четыре возможности отпадают.

Более четырёх лет работы нашей лаборатории были затрачены на конструирование оборудования, способного выдерживать давления и температуры, соответствующие алмазо-стабильной области, в течение часов. Синтез алмазов был достигнут более чем в ста случаях. Несколько исследователей с успехом повторили различные процессы изготовления алмазов независимо от нас. Полученные искусственные алмазы могут царапать природные алмазы и имеют кристаллическую структуру, идентичную с натуральными алмазами.

ПРИМЕЧАНИЕ ПЕРЕВОДЧИКА

В советской печати ещё в 1939 г. была напечатана статья на ту же тему О. И. Лейпунского (Успехи химии, т. 8, № 10, 1939). В этой статье, на основании анализа данных Россини и Джессопа и учёта некоторых других данных, О. И. Лейпунский вычисляет диаграмму «графит—алмаз», из которой делает вывод, что для изготовления алмаза необходимы минимальные температуры $> 2000^\circ$ при давлениях порядка 60 000 ат. Далее автор указывает, что «давление, необходимое для кристаллизации алмаза в области устойчивости, может быть уменьшено, если удастся понизить температуру, при которой возможна кристаллизация». Кроме того, О. И. Лейпунский рассматривает возможность кристаллизации алмазов в той области, где графит более устойчив, чем алмаз.

В статье имеется обзор прежних работ и библиография.

А. И.

ЛИТЕРАТУРА

Примечание. Ссылки на работы Гэннея и Муассана, которые являются главными, расположены в хронологическом порядке. Ссылки на более ранние работы (до 1828 г.) можно найти в книге Меллора «Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry», т. 5. Longmans Green and Co. London, 1924.

1. J. B. Hannay, Proc. Roy. Soc. **30**, 188 (1880), или Chem. News **41**, 106 (1880).
2. N. Story-Maskelyne, The Times. Feb. **20** (1880), или Chem. News **41**, 97 (1880).
3. J. B. Hannay, Proc. Roy. Soc. **30**, 450 (1880), или Nature **22**, 255 (1880).
4. H. Moissan, C. R. Acad. Sci., Paris **118**, 320 (1894) и **123**, 206, 210 (1896).
5. J. B. Hannay, Chem. News **86**, 173 (1902).
6. W. Crookes, Diamonds (Лондон, 1909).
7. O. Ruff, Zeits. anorg. allgem. Chem. **99**; 73 (1917).
8. C. A. Parsons, Proc. Roy. Soc. **79**, 532 (1907); J. Inst. Metals **20**, 5 (1918); Phil. Trans. A **220**, 67 (1920).
9. H. Le Chatelier, Leçons sur le carbon, стр. 24 (Paris, 1926).
10. C. H. Desch, Nature **121**, 799 (1928).
11. J. W. Hershey, Trans. Kansas. Acad. Sci. **31**, 52 (1929) и **40**, 109 (1937); «The Book of Diamonds» (Hearthsides Press, 1940).
12. F. A. Bannister a. K. Lonsdale, Nature **151**, 334 (1943); Mineral Mag. **26**, 309 (1943).

13. C. H. Desch, *Nature* **152**, 148 (1943).
 14. Rayleigh, Lord, *Nature* **152**, 597 (1943).
 15. M. W. Travers, *Nature* **152**, 726 (1943).
 16. J. W. French, *Nature* **153**, 112 (1944).
 17. U. Lonsdale, *Nature* **153**, 669 (1944).
 18. D. P. Mellor, *J. Chem. Phys.* **15**, 525 (1947); *Research* **2**, 314 (1949).
 19. P. W. Bridgman, *J. Chem. Phys.* **15**, 92 (1947).
 20. F. D. Rossini, *Chemical Thermodynamics*, 453 (Wiley, 1950).
 21. N. V. Sidgwick, *Chemical Elements and their Compounds* **1**, 491—3 (Clarendon Press, Oxford, 1950).
 22. T. Moeller, *Inorganic Chemistry*, 669 (Wiley, 1952).
 23. H. Eyring and F. W. Cagle, j., *Zeits. Elektrochem.* **56**, 480 (1952).
 24. A. Neuhaus, *Angew. Chem.* **66**, 525 (1954).
 25. F. D. Rossini a. R. S. Jessup, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **21**, 491 (1938).
 26. P. W. Bridgman, *Proc. Amer. Acad. Arts a. Sci.* **81**, 165 (1952).
 27. Palache, Berman a. Frondel, *Dana's System of Mineralogy* (J. Wiley, 1951).
-