

О МЕХАНИЗМАХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗА

Кристаллизация алмаза происходит по основным механизмам: атермическому (мартенситному) и диффузионному. Последний подразделяется на гомогенный (с включением флуктуационного) и гетерогенный с образованием двумерных зародышей. Кристаллы растут по нормальному и послойному (путем осаждения на поверхности двумерных зародышей или за счет присоединения частиц к центрам роста, образованным дислокациями) механизмам.

С точки зрения термодинамики процесс кристаллизации определяется разностью энергий начального и конечного состояний и энергетическим барьером на пути этого превращения, который может быть выражен через степень пересыщения атомов в маточной среде. Кинетика образования фаз описывается через энергию активации переноса атомов к фронту кристаллизации. Кроме термодинамических и кинетических критериев образованию фаз должен соответствовать определенный уровень энергетического состояния атомов [1].

Высота энергетического барьера кристаллизации алмаза, размер кристаллов и температура могут быть связаны через степень пересыщения, которая в относительных единицах характеризуется отношением концентраций (давлений или температур), соответствующих параметрам синтеза и равновесным условиям. В общем виде работа гомогенного образования зародышей описывается выражением [2]

$$\Delta G_{\text{гом}} = 4\pi r_{\alpha}^2 \sigma_{\alpha} + \frac{4}{3} \pi \frac{r_{\alpha}^3}{V_{\alpha}} \Delta \mu,$$

где r_{α} — размер сферической частицы алмаза; V_{α} — объем, приходящийся на один атом в решетке алмаза; $\Delta \mu$ — разность химических потенциалов алмаза и графита; σ_{α} — поверхностная энергия кристалла алмаза.

Условие экстремума работы образования определяет размер критического зародыша $r_c = -2\sigma_{\alpha}V_{\alpha}/\Delta \mu$, с учетом которого высота энергетического барьера превращения графит — алмаз по гомогенному механизму будет иметь вид

$$\Delta G'_{\text{гом}} = \frac{16}{3} \frac{\pi \sigma_{\alpha}^3 V_{\alpha}^2}{\Delta \mu^2}. \quad (1)$$

Вероятность протекания такого процесса выражается зависимостью [2]

$$W = B \exp(-\Delta G'_{\text{гом}}/kT), \quad (2)$$

где T — температура процесса; k — постоянная Больцмана.

Предэкспоненциальный множитель B определяется частотой перехода зародышей алмаза через критический радиус. Отсюда степень критического пересыщения, при котором реализуется гомогенный механизм кристаллизации алмаза, будет следующей:

$$\varphi = \frac{4\sigma_{\alpha}V_{\alpha}}{kT} \left(\frac{\pi\sigma_{\alpha}}{3kT \ln B} \right)^{1/2}. \quad (3)$$

Аналогично может быть получено выражение для определения степени критического пересыщения для флуктуационного механизма зарождения алмаза.

В соответствии с коллоидной теорией нуклеации [3] образование шарового сегмента радиусом $\tilde{R}_\alpha$ и высотой H_α представляется в виде

$$\Delta G_{\text{фл}} = \frac{\pi}{3} H_\alpha^2 (3R_\alpha - H_\alpha) \frac{\Delta\mu}{V_\alpha} + 2\pi R_\alpha H_\alpha \sigma_1 - \pi H_\alpha^2 \sigma_2,$$

$$\sigma_1 \simeq 2(\sigma_\alpha - \sigma_\beta), \quad \sigma_2 \simeq (V_\beta/V_\alpha)^{2/3} \sigma_\beta + (\sigma_\alpha - 2\sigma_\beta)$$

(индекс β соответствует графиту). Определяя экстремум из условия $dG/d(H_\alpha/R_\alpha) = 0$, находим высоту энергетического барьера

$$\Delta G'_{\text{фл}} = \Delta G_{\text{гом}} \frac{(1 - \sigma_\beta/\sigma_\alpha)^2}{1 - 1/3 [2 - (V_\beta/V_\alpha)^{2/3}] (\sigma_\beta/\sigma_\alpha)},$$

при котором соотношение размеров зародыша алмаза

$$H_\alpha/R_\alpha = \frac{2(1 - \sigma_\beta/\sigma_\alpha)}{3 - [2 - (V_\beta/V_\alpha)^{2/3}] (\sigma_\beta/\sigma_\alpha)}.$$

Аналогично выражению (3) с учетом вероятности процесса при полиморфном превращении графит — алмаз по флуктуационному механизму

$$\varphi = \frac{4\sigma_\alpha V_\alpha}{kT} \left\{ \frac{\pi (1 - \sigma_\beta/\sigma_\alpha)^2 \sigma_\alpha}{3kT \ln B [1 - 1/3 [2 - (V_\beta/V_\alpha)^{2/3}] (\sigma_\beta/\sigma_\alpha)]} \right\}.$$

Образование и рост кристаллов алмаза критического размера могут протекать по механизму двумерного зарождения. В этом случае изменение энергии системы в процессе образования зародыша высотой h_α со стороной квадрата d_α находится из выражения [2]

$$\Delta G_{\text{дв}} = 4h_\alpha d_\alpha \sigma_\alpha + h_\alpha d_\alpha^2 \Delta\mu/d_\alpha.$$

Высота энергетического барьера для образования зародыша критического размера определяется по формуле

$$\Delta G'_{\text{дз}} = \frac{4\sigma_\alpha^2 h_\alpha V_\alpha}{\Delta\mu}.$$

Таким образом, степень критического пересыщения, при котором реализуется механизм двумерного зарождения, с учетом вероятности протекания процесса $\varphi = \frac{h_\alpha V_\alpha (2\sigma_\alpha)^2}{\ln B (kT)}$.

При низких величинах φ рост кристаллов алмаза может быть затруднен или вообще невозможен. Однако экспериментальные исследования показали, что в реальных системах при малых пересыщениях рост не прекращается. Это связано с наличием дефектов структуры кристаллов. На основании анализа дислокационных моделей роста кристаллов и сравнения их с экспериментальными данными сделано заключение [4] о наличии критического пересыщения, ниже которого послойный рост не происходит. Это явление связывается со сбалансированными группами дислокаций либо, что более вероятно, с отсутствием дислокаций на поверхности кристаллов.

Критическое пересыщение над алмазом, ниже которого не идет послойный рост, определяется выражением

$$\varphi = 2\gamma a/kTl,$$

где γ — энергия боковой поверхности зародыша на 1 атом; a — межатомное расстояние; l — максимальное расстояние между парами дислокаций. При пересыщениях, меньших критического, может быть реализован нормальный механизм роста кристаллов.

Описанные механизмы кристаллизации алмаза относятся к термически активируемому или диффузионному процессу. Однако возможна кристаллизация алмаза и мартенситным путем. Авторы [5] предположили преобладающую роль (при ударном сжатии графита) мартенситного ме-

ханизма превращения графит — алмаз в связи с короткими временами процесса. В дальнейшем экспериментальные и теоретические результаты [6, 7] показали большую вероятность реализации диффузионных механизмов. Известно выражение для работы перехода коллоидной частицы графита в алмазную [3]

$$\Delta G_{\pi} = \frac{4}{3} \pi r_{\alpha}^3 \frac{\Delta \mu}{V_{\alpha}} + 4\pi (r_{\alpha}^2 \sigma_{\alpha} - r_{\beta}^2 \sigma_{\beta}).$$

При этом превращении энергия системы снижается за счет изменения поверхностной энергии включения. Допуская, что количество атомов С при переходе не изменилось, и с учетом зависимости для критического радиуса кристалла получим величину энергетического барьера мартенситного превращения

$$\Delta G'_{\pi} = \Delta G'_{\pi 0} \left[1 - 3 \frac{\sigma_{\beta}}{\sigma_{\alpha}} \left(\frac{V_{\beta}}{V_{\alpha}} \right)^{2/3} \right]. \quad (4)$$

Анализируя последнее выражение, покажем, что данный переход выполняется при условии

$$\sigma_{\beta}/\sigma_{\alpha} < 1/3 (V_{\beta}/V_{\alpha})^{2/3}. \quad (5)$$

В связи с тем, что $(V_{\beta}/V_{\alpha})^{2/3} = 1, \dots, 2$, окончательно получим

$$\sigma_{\beta}/\sigma_{\alpha} < 0,1, \dots, 0,3.$$

Так как размер включения прямо пропорционален его поверхностной энергии, можно предположить развитие полиморфного превращения на первой стадии по мартенситному механизму. Однако сравнение высот энергетических барьеров мартенситного и флуктуационного механизмов показывает большую вероятность того, что превращение определяется диффузионным механизмом.

На диаграмме фазового равновесия зоны, отвечающие различным механизмам кристаллизации алмаза, располагаются в следующей последовательности в зависимости от превышения давления над линией равновесия: гомогенный, мартенситный, флуктуационный, двумерного зарождения, дислокационный, нормальный.

Для мартенситного механизма граница зоны может быть определена при условии, что вся энергия затрачивается на деформацию и сдвиг решетки графита. При этом графит представлен микрокристаллитной структурой, для которой выполняется неравенство (5). С учетом зависимостей (1) и (4) высота энергетического барьера для протекания полиморфного превращения графит — алмаз по мартенситному механизму описывается выражением

$$\Delta G'_{\pi} = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma_{\alpha}^3 V_{\alpha}^2}{\Delta \mu^2} [1 - 3 (\sigma_{\beta}/\sigma_{\alpha}) (V_{\beta}/V_{\alpha})^{2/3}].$$

Отсюда находим границу зоны, в которой реализуется мартенситный механизм (вероятность процесса определяется из (2)):

$$p = p_p + \left\{ \frac{16}{3} \frac{\pi \sigma_{\alpha}^3 V_{\alpha}^2}{kT \ln B \Delta V^2} [1 - 3 (\sigma_{\beta}/\sigma_{\alpha}) (V_{\beta}/V_{\alpha})^{2/3}] \right\}^{1/2}$$

или

$$p = p_p + \frac{4\sigma_{\alpha} V_{\alpha}}{\Delta V} \left\{ \frac{\pi \sigma_{\alpha}}{3kT \ln B} [1 - 3 (\sigma_{\beta}/\sigma_{\alpha}) (V_{\beta}/V_{\alpha})^{2/3}] \right\}^{1/2}, \quad (6)$$

где p — давление, при котором происходит изменение механизма кристаллизации от флуктуационного к мартенситному; p_p — давление, соответствующее линии фазового равновесия; ΔV — разность молярных объемов графита и алмаза.

Таким образом, при взрывной обработке мелкокристаллитного графита при соответствующих термодинамических параметрах полиморфное превращение идет по мартенситному механизму. В дальнейшем при сниже-

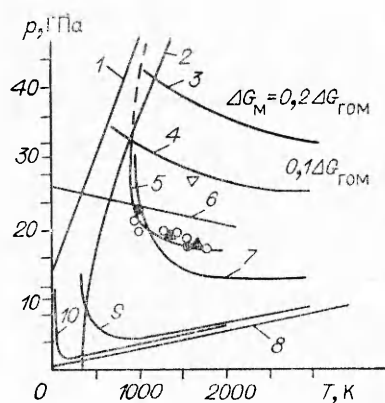


Диаграмма фазового равновесия графит — алмаз. 1 — асимптота диффузионного превращения; 2 — ударная адиабата графита; 3, 4 — $p = p_p + \frac{4\sigma_\alpha V_\alpha}{\Delta V} \left\{ \frac{\pi\sigma_\alpha}{3kT} \left[1 - \frac{\sigma_\beta}{\sigma_\alpha} \left(\frac{V_\beta}{V_\alpha} \right)^{2/3} \right] \right\}^{1/2}$; 5 — $T_A = \frac{E}{a} + p \frac{V}{B} + \frac{c}{(p-p_0)^2}$ [7]; 6 — $p - p_0 = \Delta p_A + \frac{c}{V_A} T$, линия гистерезиса атермического превращения [7]; 7 — $p = p_p \exp \frac{4\sigma_\alpha V_\alpha}{kT} \times \left\{ \frac{\pi(1 - \sigma_\beta/\sigma_\alpha)^2 \sigma_\alpha}{3kT \ln B \left\{ 1 - 1/3 \left[2 - \left(\frac{V_\beta}{V_\alpha} \right)^{2/3} \right] \frac{\sigma_\beta}{\sigma_\alpha} \right\}} \right\}^{1/2}$; 8 — $p_i = 2,7T + 700$ (МПа) [8], линия равновесия; 9 — $p = p_p \exp \frac{h_\alpha V_\alpha}{\ln B} \left(\frac{2\sigma_\alpha}{kT} \right)^2$; 10 — $p = p_p \exp \frac{2\gamma_\alpha}{kTi}$; ● — [6]; ○ — [9]; ▲ — [7].

пии термодинамических параметров процесс переходит в зону флуктуационного механизма и в зависимости от скорости протекания процесса может перейти к механизмам кристаллизации, которые характеризуются более низкими значениями степени пересыщения, либо прекратиться вовсе.

На рисунке в зоне стабильности алмаза показаны поля, отвечающие различным механизмам кристаллизации алмаза. Параметры алмаза и графита [3]: $\sigma_\alpha = 4,7$ Дж/м², $\sigma_\beta = 3,4$ Дж/м², $\rho_\alpha = 3,5 \cdot 10^3$ кг/м³, $\rho_\beta = 2,2 \cdot 10^3$ кг/м³. Для мартенситного механизма составляющая $\left\{ 1 - 3 \times \left(\frac{\sigma_\beta}{\sigma_\alpha} \right) \left(\frac{V_\beta}{V_\alpha} \right)^{2/3} \right\}$ из выражения (6) принята равной 0,2 (кривая 3) и 0,1 (кривая 4). Степень пересыщения представлена в виде отношения давления процесса к равновесному давлению, т. е. $\phi = \ln p/p_p$. Для двумерного механизма принималась высота зародыша, равная длине связи между атомами в решетке алмаза $h_\alpha = 0,154$ нм. Значение предэкспоненциального множителя B может колебаться в широком диапазоне [2]. Однако его величина в связи с тем, что он стоит под знаком логарифма, мало влияет на общую картину. Обычно принимается $\ln B = 40$. В дислокационном режиме при учете расстояния между дислокациями (10^{-5} м), а также энергии и длины связи в решетке алмаза, критическое пересыщение при $T = 10^3$ К будет порядка 10^{-3} . Наблюдается удовлетворительная сходимость экспериментальных результатов по ударной сжимаемости графитов различной плотности [6, 9] с параметрами границы полиморфного превращения по флуктуационному механизму, а также с границей диффузионного механизма [7]. Некоторое несовпадение результатов по ударной сжимаемости пирографита и аморфного углерода [6] с данными работы [7] устраняются. Кривые 9 и 10 представляют собой границы переходов между дислокационным и двумерным, а также между нормальным и дислокационным механизмами роста кристаллов алмаза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Спицин Б. В. // Рост кристаллов.— М.: Наука, 1980.— Т. 13.
2. Шукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия.— М.: Изд-во МГУ, 1982.
3. Федосеев Д. В., Дерягин Б. В., Варшавская Н. Г. и др. Кристаллизация алмаза.— М.: Наука, 1984.
4. Бартон В., Кабрера Н., Франк Ф. // Элементарные процессы роста кристаллов.— М.: ИЛ, 1959.
5. Курдюмов А. В., Пилянкевич А. Н. Фазовые превращения в углероде и нитриде бора.— Киев: Наук. думка, 1979.
6. Gust W. H. J. Phys. Rev., 1980, 22, 10, 4744.
7. Пятернев С. В., Першин С. В., Дремин А. Н. ФГВ, 1986, 22, 6, 125.
8. Bundy F. P., Bovenkerk H. P., Strong H. M. et al. J. Chem. Phys., 1961, 35, 2, 383.
9. Mc. Queen R. G., Marsh S. P. // Behavior in dense media under high dynamic pressures.— Paris; N. Y., 1968.

г. Днепропетровск

Поступила в редакцию 11/1 1989