

АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В УГЛЕРОДЕ

Б. А. Надыкто, О. Б. Надыкто, А. Б. Надыкто

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 607188, г. Саров Нижегородской обл.

Анализ фазовых превращений графит-алмаз, проведенный в данной работе с использованием универсального уравнения состояния, учитывающего изменение электронной структуры, показывает, что при комнатной температуре и давлении около 20 ГПа (по нашим расчетам ~22 ГПа) происходит электронный фазовый переход, который является обратимым и исчезает при разгрузке, так как он не сопровождается изменениями кристаллической структуры. Наблюдаемое превращение графита в алмазоподобное состояние, вероятно, связано с тем, что именно при этих условиях энергия внешних электронов атомов углерода в сжатом графите становится равной энергии внешних электронов атомов углерода в растянутом алмазе, что обеспечивает возможность электронного фазового перехода $2p^2$ (графит) в $2s2p^2$ (алмаз). При более сильном сжатии алмаз становится стабильным, а графит – метастабильным. Основной причиной перехода графит-алмаз при комнатной температуре, вероятно, является инфракрасное тепловое излучение, что подтверждается анализом низкотемпературных экспериментов и резким уменьшением времени перехода с повышением температуры, наблюдаемым в экспериментах при более высоких температурах. Вывод о сильной зависимости времени электронного фазового перехода графит-алмаз t от интенсивности инфракрасного теплового излучения или температуры ($t \sim T^3$) может быть независимо подтвержден в экспериментах по статическому сжатию углерода (графита) при криогенных температурах, когда интенсивность теплового излучения резко уменьшается и, следовательно, время перехода сильно увеличивается. Для того чтобы обеспечить возможность перестройки кристаллической структуры, необходимо увеличить подвижность атомов углерода, что может быть достигнуто выдержкой сжатых образцов при более высокой температуре или созданием сильных сдвиговых напряжений. Показано, что ударно-волновое сжатие первоначально спрессованной смеси тонкодисперсного алмазного порошка и чистого углерода (графита, фуллерена и др., возможно также углеводородов) может привести к значительному увеличению размеров кристаллов алмаза. Углерод (графит или другие «мягкие формы» углерода) при давлении выше 100 ГПа за фронтом ударной волны переходит в алмазоподобную фазу, нагретую до более высокой температуры, чем температура сжатого алмазного порошка. Благодаря высокой теплопроводности алмаза, температуры частиц алмазного порошка и алмаза, образованного за счет высокого давления и температуры за фронтом ударной волны из графита или другого «мягкого» углерода, связывающего частицы алмазного порошка, выравниваются, и, таким образом, более крупный кристалл алмаза образуется из нескольких частиц алмазного порошка и углеродного связующего. В случае статического сжатия более крупные алмазы могут быть образованы из частиц алмазного порошка и углеродной связки за счет больших сдвиговых напряжений в углеродной связке, создаваемых на границе контакта углерод-алмаз, что сильно увеличивает скорость диффузии атомов углерода к поверхности частиц алмазного порошка.

Ключевые слова: графит, алмаз, фазовое превращение, электронный переход, кристаллический переход, инверсная заселенность, лазерный эффект.

Введение

Основными формами углерода являются графит и алмаз, имеющие сильно различающиеся свойства. И графит, и алмаз каждый имеет свою область применения. Наиболее яркое применение графит находит в энергетике в качестве замедлителя нейтронов в тепловых ядерных реакторах. Алмаз в течение столетий служил в качестве наиболее дорогого украшения. При нормальных условиях графит является наиболее стабильной формой углерода. Алмаз представляет собой метастабильную фазу, которая, однако, при нормальных условиях спонтанно не переходит в графит.

В конце 18 века было открыто, что алмаз и графит имеют одинаковый химический состав. Они являются разными кристаллическими фазами углерода. С тех пор, с начала 19 века, неоднократно пытались получить искусственные алмазы.

Только после определения фазовой диаграммы углерода [1–3] искусственные алмазы были синтезированы в середине прошлого века (см. работу [4] и ссылки в ней). Они нашли широкое применение в промышленности. Промышленное производство искусственных алмазов произвело настоящую революцию в обрабатывающей промышленности. Сегодня годовое производство алмазов в мире составляет 16 миллиардов карат (три тысячи тонн).

В статических экспериментах растворенный в металле (обычно в железе) углерод выдерживается длительное время при давлении 6–10 ГПа и температуре 1500–2000 К [4]. Образование зародышей алмаза и его рост происходит в результате диффузии атомов углерода в металле. Известно, что при действии ударной волны на образцы графита происходит переход его в алмазную фазу [5].

Многолетние исследования показали сложное поведение углерода при действии давления и температуры. В обзоре [4] уточнена равновесная фазовая диаграмма углерода, определена линия неравновесного быстрого (мс-мкс) превращения графит-алмаз, дан анализ превращения графит-алмаз при температуре, близкой к комнатной.

В работе [6] дан обзор исследований превращений графита в алмаз при высоком давлении и низкой (комнатной) температуре. Впервые такие переходы наблюдали в начале 1960-х годов по изменению электрического сопротивления при давлении выше 17 ГПа [7, 8], и было отмечено влияние на переход начальной формы материала (порошковый или пиролитический графит). Превращение не было обнаружено при сжатии аморфного углерода [9]. В работе [6] наблюдали фазовый пе-

реход в графите при приблизительно 20 ГПа. Появление зон прозрачности образцов графита в связи с переходом в алмаз отмечается при давлении выше 18 ГПа. Как показали эксперименты при комнатной температуре [6], превращение является очень медленным (например, согласно [6] требует около сотни часов). Превращение графит-алмаз происходит, очевидно, неравновесным образом. При комнатной температуре давление равновесного превращения составляет ~ 1,5 ГПа, в то время как очень медленное превращение наблюдается при ~ 20 ГПа.

В работе [10] показано, что сжатие графита при комнатной температуре в области давления 10–20 ГПа ведет к росту электрического сопротивления в результате превращения графита в алмаз. Сопротивление восстанавливается при снятии давления. В то же время, когда образцы углерода были сжаты до высокого электрического сопротивления и затем нагреты до 1200 К, сопротивление значительно увеличилось, а после охлаждения и разгрузки увеличилось еще больше. Можно предположить, что сжатие при комнатной температуре приводит к переходу атомов углерода в графите в электронное состояние атомов в алмазе при сохранении кристаллической структуры графита. Более высокая подвижность атомов при 1200 К делает возможной перестройку кристаллической структуры.

В работе [12] сообщается об открытии превращения углерода в алмаз при облучении аморфного углерода излучением наносекундного лазера (длина волны $\lambda = 193$ нм) при комнатной температуре на воздухе при атмосферном давлении. Наносекундный импульс лазера используется, чтобы расплавить аморфный углерод и создать сильно переохлажденное состояние, из которого может образоваться алмаз. Возможность образования алмаза при переохлаждении расплава углерода ранее отмечалось в [11] на основании результатов опытов по плавлению НОРГ излучением импульса лазера с длиной волны 1,06 мкм и длительностью 1 мс при давлении 0,012 ГПа. Однако низкая степень переохлаждения расплава в [11] не позволила сохранить алмаз после охлаждения образцов.

При нормальном давлении графитизация алмаза в высоком вакууме происходит на поверхности при температуре 1700 °С [13]. Многие исследователи [14–17] наблюдали вызванные напряжениями превращения алмаза в графит или другие фазы даже в области стабильности алмаза. В работе [14] обнаружено, что в местах внедрения алмазного индентора в алмаз происходит образование разупорядоченного графита, как и в вершине самого

индентора. По оценкам [18] давление внизу нагрузки может достигать 900 ГПа. В [14] предполагается, что сдвиговые деформации приводят к фазовому превращению алмаза в некоторое высокосжатое состояние, которое при снятии давления (decompression) превращается в графит, как термодинамически равновесную фазу углерода при нормальном давлении.

В работе [19] методом микрорамановской спектроскопии обнаружен перенос углерода из алмазных наковален в образцы в камере высокого давления. В нагретых лазерным излучением образцах, находящихся внутри передающей давление среды, происходит перенос углерода с поверхности алмаза в нагретый образец. Первоначально образцы не содержали углерод.

Эти и другие особенности взаимного превращения графита и алмаза показывают, что эти явления до конца не поняты, и необходимо исследовать причины и движущие силы этих превращений. Бросается в глаза явно неравновесный характер превращений.

Ниже с использованием универсального уравнения состояния [20–23] проведен анализ фазовых превращений в графите и алмазе, дано сравнение упругой энергии при сжатии и растяжении графита и алмаза, определены области стабильности в неравновесных условиях и предложены некоторые рекомендации по дальнейшим способам получения алмазов.

Уравнение состояния

В работах [20–23] предложен метод расчета энергии сжатого атома. Для случая ограниченного объема, приходящегося на атом (т. е. для атома в составе твердого тела), получена система энергетических уровней, отличная от уровней энергии свободного атома. В модели явным образом учитывается квантовый характер движения электронов в атомах твердого тела. Применение этой модели к атомам в составе твердого тела приводит к полупырическому уравнению состояния твердого тела. Согласно [20–23] упругие составляющие энергии и давления определяются выражениями:

$$E(\sigma) = \frac{9B_0}{\rho_n} \left(\frac{\sigma^{2/3}}{2} - \sigma^{1/3} \right), \quad (1)$$

$$P(\sigma) = 3B_0 \left(\sigma^{5/3} - \sigma^{4/3} \right), \quad (2)$$

где $\sigma = \rho/\rho_n$ – степень сжатия, ρ_n – равновесная плотность вещества при $P = 0$, $T = 0$.

Полные энергия и давление записываются в виде суммы холодной (упругой, потенциальной) и тепловой составляющих:

$$E = E_X + E_T, \quad (3)$$

$$P = P_X + P_T. \quad (4)$$

В форме Ми–Грюнайзена тепловая составляющая давления задается в виде $P_T = \Gamma \rho E_T$. Коэффициент Грюнайзена Γ определяется в приближении Дугдейла–Макдональда с использованием зависимости (1), (2):

$$\Gamma(\sigma) = \frac{\frac{1}{2\sigma^{3/3}} - 1}{\frac{1}{3\sigma^{3/3}} - 2}. \quad (5)$$

Зависимость температуры Дебая T_D от степени сжатия определяется из выражения $\Gamma(\sigma) = - \left(\frac{\partial \ln T_D}{\partial \ln V} \right)_T$. Интегрирование этого выражения дает:

$$T_D = T_{D0} e^{\int \frac{\Gamma(t) dt}{t}}. \quad (6)$$

Когда $\Gamma(\sigma)$ определяется из выражения (5), получается следующее выражение для температуры Дебая:

$$T_D(\sigma) = T_D(1) \left(3\sigma^{4/3} - 2\sigma \right)^{1/2}.$$

Энергию внешних электронов атомов твердого тела можно определить, когда известен модуль объемного сжатия B_0 :

$$E_n = \frac{9AB_0}{2N_{A\rho_n}}. \quad (5)$$

Для зависимости от степени сжатия объемного модуля и производной объемного модуля по давлению из (2) получены выражения [21]:

$$B(\sigma) = B_0 \left(5\sigma^{5/3} - 4\sigma^{4/3} \right), \quad (6)$$

$$B' = \frac{dB}{dP} = \frac{25\sigma^{1/3} - 16}{3(5\sigma^{1/3} - 4)}. \quad (7)$$

Если в материале не происходят фазовые превращения, для расчетного описания упругой составляющей уравнения состояния достаточно двух параметров: равновесной плотности и модуля объемного сжатия при нулевой температуре [20–21]. Изменение числа и квантового состояния внешних электронов приводит к немонотонному поведению сжимаемости (электронному фазовому переходу),

которое обнаруживается при сравнении расчетов с экспериментальными данными.

Параметры уравнения состояния алмаза

Результаты измерений уравнения состояния алмаза в статических экспериментах приведены в работах [24–26] до 40 ГПа и в [27] до 140 ГПа. При нормальных условиях значение модуля объемного сжатия алмаза составляет $B_0 = 442$ ГПа по результатам ультразвуковых измерений [28] и $B_0 = 444,8$ ГПа согласно измерениям рассеяния Бриллюэна [29]. При $B_0 = 442$ ГПа и начальной плотности $3,512$ г/см³ экспериментальные данные [24–27] прекрасно описываются зависимостью (2). Расчет согласно (2) и данные [24–27] показаны на рис. 1. Уравнение состояния (2) содержит только два параметра ρ_n и B_0 . В отличие от уравнения состояния Бёрча–Мурнагана производная объемного модуля по давлению не является параметром уравнения состояния (2). Согласно формуле (7) при $\sigma = 1$ значение $B' = 3$, с увеличением степени сжатия B' уменьшается. В [27] отмечается, что экспериментальные данные [24–27] описываются уравнением состояния Бёрча–Мурнагана с $B_0 = 446$ ГПа и $B' = 3$, а не с $B' = 4$, как считали ранее. При давлении ~ 100 ГПа в гидродинамическом приближении ударная адиабата алмаза отличается от нормальной изотермы на 1 %.

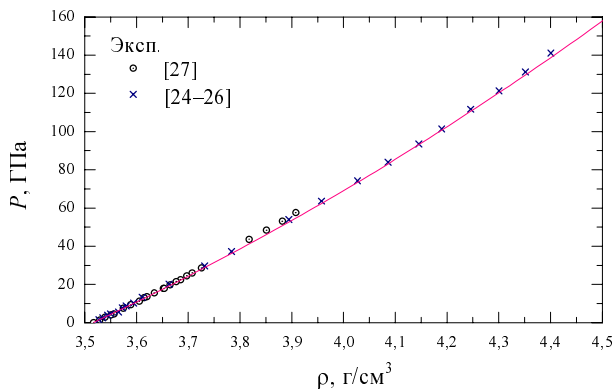


Рис. 1. Зависимость от плотности давления на нормальной изотерме алмаза. Кресты – экспериментальные точки из [24–26], кривая – расчет по формуле (4) для нормальной изотермы (293 К)

Однако в твердом алмазе влияние упругих свойств затрудняет получение информации об упругом давлении из ударно-волновых экспериментов.

Изотермы алмаза при $T = 298, 500, 600, 750$ и 900 К были получены в эксперименте [30]. Как

видно из рис. 2, наше уравнение состояния хорошо согласуется с экспериментальными данными. Некоторое различие в степени согласия (2) с экспериментальными данными из [30] и [27] при $P > 50\div 60$ ГПа связано с разными шкалами давления, использованными в [30] и [27]. В [30] применялась шкала давления Хольцапфеля [31], в то время как в [27] использовалась шкала Мао [32]. Как показывает сравнение экспериментальных данных и теоретических кривых на рис. 1 и 2, экспериментальные данные по шкале Мао лучше согласуются с теорией, чем по шкале Хольцапфеля.

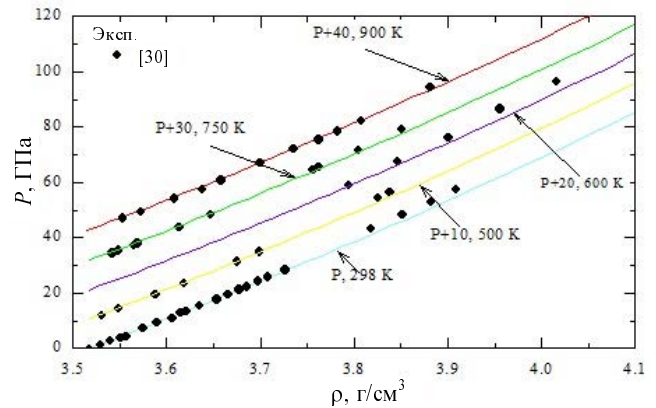


Рис. 2. $P(\rho)$ на изотермах алмаза. При $T = 298, 500, 600, 750$ и 900 К показаны $P, P + 10, P + 20, P + 30$ и $P + 40$ (ГПа), соответственно. Символы и сплошные кривые показывают экспериментальные данные и наши теоретические кривые соответственно

Ударное сжатие алмаза исследовано экспериментально в [5, 33–39]. В [34] представлены результаты экспериментов в области давления от 550 до 1400 ГПа, выполненных с более высокой точностью (на порядок) с использованием техники магнитного ускорения ударника. На рис. 3 показана зависимость скорости ударной волны D в алмазе от массовой скорости u . Кривая для ударной адиабаты представляет собой расчетную зависимость, полученную в гидродинамическом приближении с использованием упругой кривой (2), которая, как видно на рис. 1 и 2, хорошо описывает данные статических экспериментов [24–27]. На распространение ударной волны заметное влияние оказывает высокое значение предела текучести алмаза. Гидродинамическое приближение выполняется, когда вещество переходит в жидкое состояние. Три точки для алмаза с плотностью $3,2$ г/см³ [5] хорошо описываются таким же расчетом с пористостью $1,097$ ввиду высокого нагрева и плавления материала за фронтом ударной волны. При давлении выше 800 ГПа точки [34] в образцах

плотного (непористого) алмаза близки к расчетной кривой в гидродинамическом приближении, что согласуется с плавлением алмаза при этих давлениях [34]. Влияние упруго-пластических свойств алмаза на параметры ударной волны исследуется в работах [36–39].

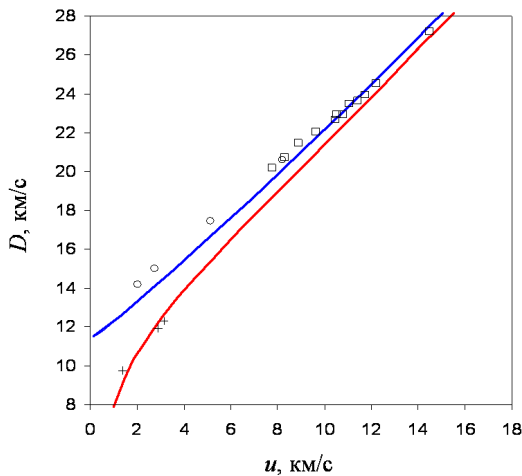


Рис. 3. Зависимость скорости ударной волны D в алмазе от массовой скорости u . Экспериментальные точки: для алмаза с плотностью $3,515 \text{ г/см}^3$ – круги из [33], квадраты – из [34], плюсы – для алмаза с плотностью $3,2 \text{ г/см}^3$ [5]. Кривые – наши расчеты ударных адиабат в гидродинамическом приближении с использованием формулы (2) для упругого давления

На рис. 4 показана зависимость от плотности давления за фронтом ударной волны в алмазе $P(\rho)$. Видно, что гидродинамическое приближение дает давление ниже, чем экспериментальные данные [33, 34]. Описание экспериментальных данных получается при учете прочности алмаза. При низких давлениях в ударной волне происходит продольное, а не всестороннее сжатие. Напряжение при продольном сжатии выражается в виде $P = E\Delta l/l$, где E – модуль Юнга, $\Delta l/l$ – относительное изменение размеров. После достижения предела текучести (Y) напряжение за фронтом плоской ударной волны превышает давление за счет гидростатического сжатия на две трети предела текучести ($2Y/3$). С пределом текучести алмаза 70 ГПа наш расчет проходит через экспериментальные точки [33, 34].

Проведенный анализ дает основание принять для алмаза параметры уравнения состояния (1) $\rho_n = 3,512 \text{ г/см}^3$, $B_0 = 442 \text{ ГПа}$. Эти параметры хорошо описывают нормальную изотерму алмаза [23] и дают описание ударной адиабаты алмаза при высоком нагреве и переходе в жидкое состояние за фронтом ударной волны.

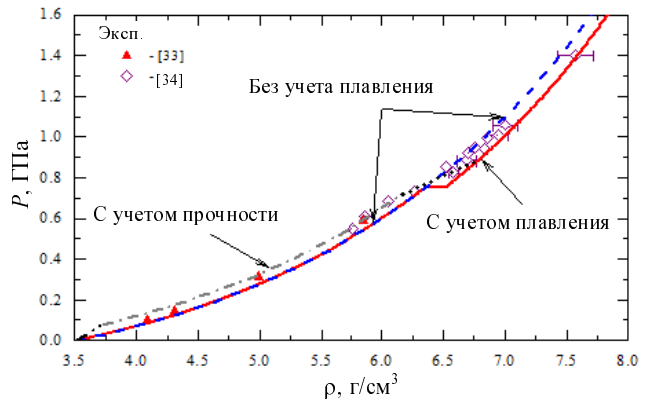


Рис. 4. Зависимость от плотности давления за фронтом ударной волны в алмазе. Экспериментальные точки: круги – из [33], квадраты – из [34], плюсы – для алмаза с плотностью $3,2 \text{ г/см}^3$ [5]. Сплошная кривая – наш расчет ударной адиабаты непористого алмаза в гидродинамическом приближении с использованием формулы (2) для упругого давления

Параметры уравнения состояния графита и переход графита в алмаз на ударной адиабате

Комнатная изотерма гексагонального графита была исследована в алмазных наковальнях в работе [40], в которой приведены результаты сжатия высокоупорядоченного пиролитического графита (НОРГ) до давления 50 ГПа . На рис. 5 показана экспериментальная изотерма графита из [40] и результаты расчетов по уравнению (2) с параметрами $\rho_n = 2,318 \text{ г/см}^3$, $B_0 = 72 \text{ ГПа}$. При увеличении давления в [40] обнаружено превращение графита в моноклинную структуру углерода (М-углерод). На рис. 5 можно видеть, что точки зависимости $P(\rho)$ из [40] для М-углерода близки к полученной в [24–27] зависимости для кубического алмаза. В [40] при комнатной температуре отмечается очень медленная кинетика фазового перехода графита в алмаз (время перехода составляет часы и десятки часов). Точки из [40] для графита близки к данным ударно-волновых экспериментов [5]. Некоторое отличие может быть связано с влиянием упруго-пластических свойств графита. Существует большое разнообразие углеродных материалов, отличающихся начальной плотностью и сжимаемостью, но их поведение при сжатии близко либо к графиту, либо к кубическому алмазу. Это явно указывает на различную электронную структуру графита и алмаза.

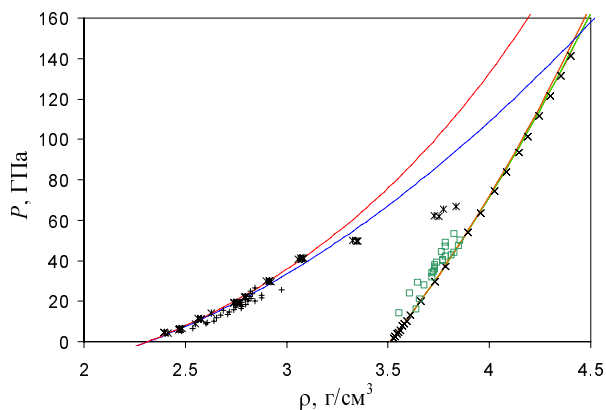


Рис. 5. Нормальная изотерма и ударная адиабата разных фаз углерода. Кривые – наш расчет. Экспериментальные точки: ж – на ударной адиабате графита с начальной плотностью $2,20 \text{ г/см}^3$ из [5], + – на нормальной изотерме Н-графита из [40], кресты – на нормальной изотерме алмаза из [27], квадраты – на нормальной изотерме М-графита из [40]

Использование в ударно-волновых экспериментах различных углеродных материалов, отличающихся начальной плотностью и структурой, приводит к отличиям в превращении их в алмазную фазу. На рис. 6 показана зависимость $P(\rho)$ за фронтом ударной волны для пиролитического графита с плотностью $2,20 \text{ г/см}^3$ и пористого пресованного графита с плотностью $1,88 \text{ г/см}^3$. Как видно на рис. 6, фазовый переход в достаточно плотном пиролитическом графите начинается при давлении 45 ГПа, а в пористом графите – при 20 ГПа. Такое отличие может быть связано с более быстрой кинетикой фазового превращения в пористом графите из-за более высокой температуры в нем за фронтом ударной волны.

При высоких давлениях за фронтом ударной волны происходит полный переход в алмазную фазу, на что указывает наклон зависимости $P(\rho)$, близкий к наклону нормальной изотермы алмаза (рис. 6). Поведение остеклованного (аморфного) графита с плотностью $1,492 \text{ г/см}^3$ в ударных волнах описывается уравнением состояния графита с пористостью 1,55. Отклонение от этой расчетной зависимости при 18 ГПа определяет начало фазового превращения в алмаз.

За фронтом ударной волны при давлении выше 100 ГПа углерод (графит или другие фазы) переходит в алмазную фазу, нагретую до более высокой температуры, чем сжатый порошок алмаза. За счет высокой теплопроводности алмаза выравнивается температура исходного алмаза и алмаза, образованного из графита или других фаз углерода под действием высокого давления и температу-

ры за фронтом ударной волны. Образуется единое состояние алмаза, в котором нет различия между исходным алмазом и вновь образовавшимся. Необходимо разработать камеру высокого давления (до 100 ГПа), в которой можно сохранить крупный образец алмаза. Полезно также получить экспериментальные ударные адиабаты образцов смеси алмаза с углеродом различной пористости. Выбор пористости определяется необходимостью с одной стороны иметь полный переход углерода в алмаз, а с другой – не допустить перегрев образовавшегося материала выше температуры графитизации алмаза при разгрузке.

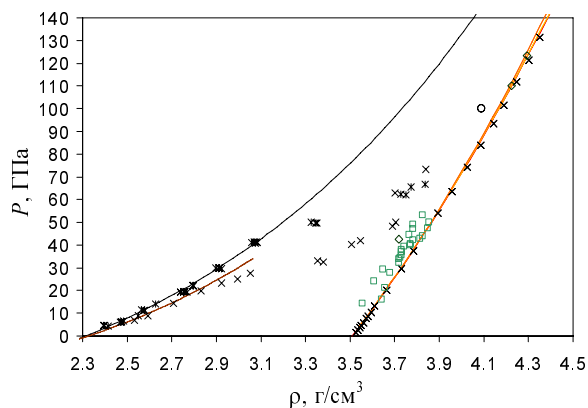


Рис. 6. Нормальная изотерма и ударная адиабата разных фаз углерода. Кривые – наш расчет. Экспериментальные точки: ж – на ударной адиабате графита с начальной плотностью $2,20 \text{ г/см}^3$ из [5], × – на ударной адиабате пористого пресованного графита с начальной плотностью $1,88 \text{ г/см}^3$ [5], кресты – на нормальной изотерме алмаза из [27], квадраты – на нормальной изотерме М-графита из [40]

Равновесный переход графита в алмаз при низкой температуре

Известно, при нулевой температуре энтропия $S = 0$ (теорема Нерста). В этом случае внутренняя энергия E , свободная энергия Гельмгольца F и свободная энергия Гиббса равны между собой. Поэтому условие равновесия фаз $\Delta G_1 = \Delta G_2$ сводится к условию $\Delta E_1 = \Delta E_2$. Это условие может выполняться, однако реальный переход будет зависеть от времени перехода (кинетики превращения) и, по-видимому, невозможен при температуре точно равной нулю. Формально найдем давление равновесного перехода при низкой температуре как для перехода при $T = 0$.

Если принять за ноль упругую энергию материала в состоянии равновесия, то ее значение при сжатии или растяжении выражается формулой:

$$E(\sigma) = E_0 \left(\sigma^{1/3} - 1 \right)^2, \quad (5)$$

где E_0 – энергия внешних электронов атомов твердого тела в равновесном состоянии, σ – степень сжатия. Используя приведенные выше параметры уравнения состояния графита и алмаза, описывающие эксперименты по их упругому сжатию, легко построить зависимости энергии, приходящейся на атом углерода, от удельного объема. Эти зависимости приведены на рис. 7. Наклон общей касательной к обеим кривым определяет давление равновесного перехода (1,5 ГПа) из графита в алмаз при $T = 0$.

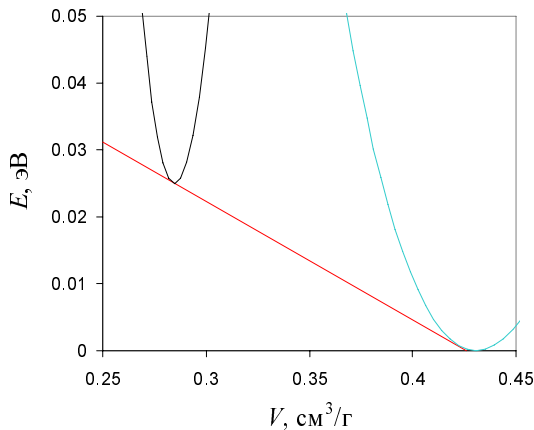


Рис. 7. Расчетные зависимости энергии, приходящейся на атом углерода, от удельного объема для графита (справа) и алмаза (слева). Наклон общей касательной к обеим кривым определяет давление равновесного перехода (1,5 ГПа) из графита в алмаз при $T = 0$

Известно, что алмаз является метастабильной фазой углерода, энергия образования которого при нулевой температуре на $Q = 2,5$ кДж/моль меньше, чем энергия монокристалла графита [1–3]. Фазовый переход при термодинамическом равновесии происходит при постоянном давлении. Давление перехода равно $P = Q/(A\Delta V)$, где A – массовое число углерода, а ΔV – скачок объема при фазовом превращении. При $A = 12$ и $\Delta V = 0,14$ см³/г давление $P = 1,5$ ГПа. Реально возможность превращения определяется кинетикой перестройки кристаллической структуры, и обычно используются более высокие давления и температуры.

Как отмечается в [9] превращение при комнатной температуре не было обнаружено при сжатии аморфного углерода. Аморфный углерод имеет более высокую энергию основного состояния и меньшую плотность по сравнению с алмазом и с графитом. Поэтому, если рассматривать аморфный углерод как самостоятельную фазу, а не как пористый графит, равновесный фазовый переход из аморфного углерода должен происходить не при

сжатии, а при растяжении (рис. 8). При этом переход в алмаз должен происходить при меньшем напряжении растяжения (–0,58 ГПа), чем в графит (–1,62 ГПа). Не следует ли искать превращение аморфного углерода в алмаз при растяжении при низкой температуре (вплоть до 0 К), передавая часть энергии фазового перехода с помощью лазера наносекундной длительности (или еще более короткого)?

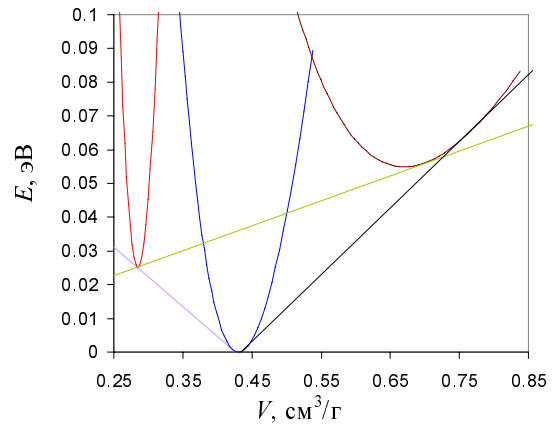


Рис. 8. Расчетные зависимости энергии, приходящейся на атом углерода, от удельного объема для алмаза (красная), графита (синяя) и аморфного углерода (коричневая). Наклон общей касательной к кривым определяет при $T = 0$ давление равновесного перехода графит-алмаз (1,5 ГПа), аморфный углерод-алмаз (–0,58 ГПа) и аморфный углерод- графит (–1,62 ГПа)

Продолжение кривых энергии (1) графита и алмаза в область меньших объемов (больших сжатий) позволяет определить давление перехода алмаза в графит при $T = 0$. Повторное пересечение кривых при высоких сжатиях показано на рис. 9, и энергия графита снова, как и при нормальных условиях, становится ниже по сравнению с алмазом.

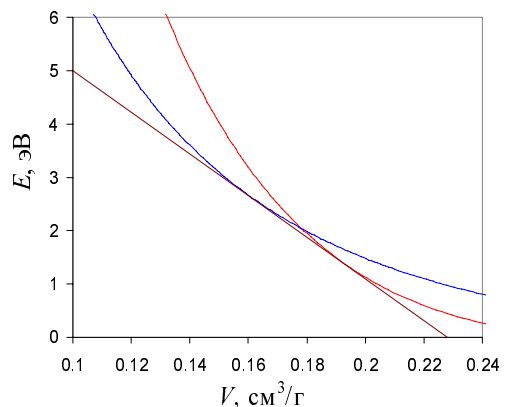


Рис. 9. Расчетные зависимости энергии, приходящейся на атом углерода, от удельного объема для алмаза (красная) и графита (синяя). Наклон общей касательной к кривым определяет давление равновесного перехода (320 ГПа) из алмаза в графита при $T = 0$

Поэтому, если сжимать алмаз до высоких давлений, будет происходить переход алмаза в графит. Давление равновесного перехода из алмаза в графит при $T = 0$ определяет наклон общей касательной к обеим кривым ($P = -dE/dV$). При этом плотность углерода увеличивается скачком с 5,1 в алмазе до 6,3 г/см³ в графите. Теплота превращения составляет 120 кДж/моль, давление превращения равно 320 ГПа.

В работе [14] обнаружено, что в местах внедрения алмазного индентора в алмаз происходит образование разупорядоченного графита, как и в вершине самого индентора. По оценкам [18] давление внизу нагрузки может достигать 900 ГПа. В [14] предполагается, что сдвиговые деформации приводят к фазовому превращению алмаза в некоторое высокосжатое состояние, которое при снятии давления превращается в графит, как термодинамически равновесную фазу углерода при нормальном давлении. По нашему мнению, алмаз при высоком давлении может превращаться в графит (как описано выше) и при снятии давления графит в области стабильности алмаза не успевает перейти обратно в алмаз.

Неравновесный фазовый переход графита в алмаз

Равновесные фазовые переходы между фазами углерода при $T = 0$, по-видимому, не происходят. Рассмотрим эти переходы в неравновесных условиях. На рис. 10 показаны расчетные зависимости от удельного объема отсчитанной от основного состояния атомов углерода в графите энергии внешних электронов, приходящейся на атом углерода для алмаза и графита при $T = 0$. По мере сжатия графита разность энергии алмаза и графита уменьшается и при степени сжатия графита 1,3 (удельный объем 0,331 см³/г) энергия графита становится равной энергии растянутого алмаза. Переход алмаз-графит при нулевом давлении в графите происходит при $V = 0,43$ см³/г и при нулевом давлении в алмазе при $V = 0,284$ см³/г.

На рис. 11 и 12 показаны расчетные зависимости от давления разности энергии электронов, приходящейся на атом углерода, в графите и алмазе при $T = 0$. Переход при $P = 0$ из алмаза в графит требует затраты энергии 0,43 эВ, из графита в алмаз – 1,2 эВ.

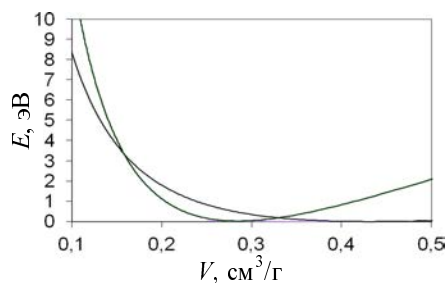


Рис. 10. Расчетные зависимости от удельного объема отсчитанной от основного состояния графита энергии внешних электронов, приходящейся на атом углерода для алмаза и графита при $T = 0$. Вертикальными отрезками показаны значения энергии перехода из графита в алмаз и из алмаза в графит

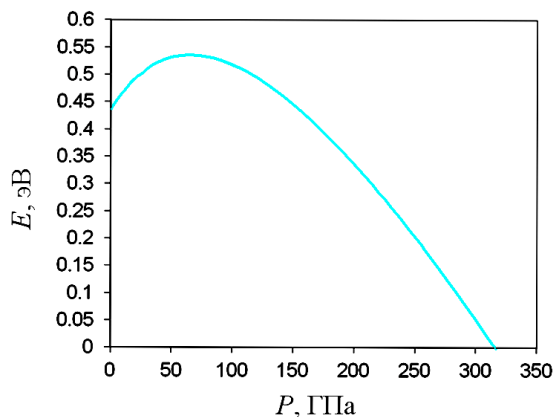


Рис. 11. Зависимость от давления в алмазе разности энергии электронов, приходящейся на атом углерода в алмазе и графите при $T = 0$. Переход при $P = 0$ из алмаза в графит требует затраты энергии 0,43 эВ

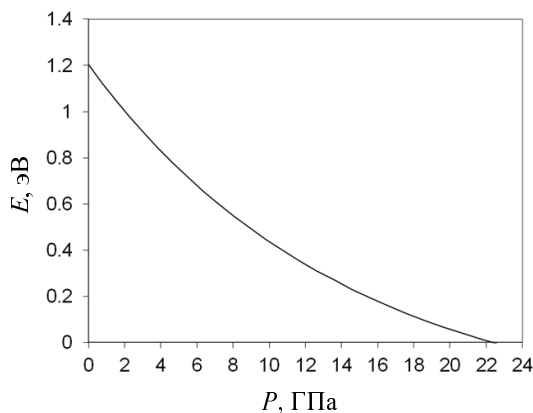


Рис. 12. Зависимость от давления в графите разности энергии электронов, приходящейся на атом углерода в графите и алмазе при $T = 0$. Переход при $P = 0$ из графита в алмаз требует затраты энергии 1,2 эВ

При нагревании алмаза в вакууме выше 2000 К происходит его графитизация и взрывное разрушение [42]. В этой области температур отмечается также аномалия теплоемкости. В работе [43] получена энергия активации процесса графитизации алмаза равная 42 ± 8 кДж/моль, практически совпадающая с полученной нами величиной $0,43$ эВ/ат = $41,5$ кДж/моль.

При сжатии графита упругим давлением при $T = 0$ энергия перехода графит-алмаз уменьшается (см рис. 12), приближаясь к нулю при $P = 22$ ГПа. При большей величине давления алмаз имеет более низкое значение энергии, а графит становится метастабильным состоянием углерода. Поэтому при этих давлениях в результате сжатия возможно создание инверсной заселенности электронных состояний углерода. Переход в основное состояние (в алмаз) возможен за счет вынужденного излучения под действием резонансного инфракрасного излучения (например, с энергией $0,1$ эВ при давлении 25 ГПа).

В работе [41] экспериментально обнаружено вынужденное излучение при переходах между колебательными уровнями алмаза (вынужденное рамановское излучение). В случае сжатого графита предполагается переход между электронными состояниями углерода, при котором происходит образование атома углерода в алмазе, сопровождающееся лавинным накоплением резонансных квантов инфракрасного излучения.

Аналогично тому, как это происходит в свободных атомах, изменение электронной конфигурации атомов графита в электронную конфигурацию атомов алмаза возможно за счет взаимодействия с фотонами (фотовозбуждение) или электронами внешнего источника (электронное возбуждение). При возбуждении равновесным излучением максимум спектра частот приходится на энергию $h\nu = 2,82$ кТ. Энергия квантов $0,43$ эВ, необходимая для перехода из алмаза в графит при $P = 0$, приходится на максимум равновесного излучения с температурой ~ 1800 К. Энергия квантов $1,2$ эВ, необходимая для перехода из графита в алмаз при $P = 0$, приходится на максимум равновесного излучения с температурой ~ 5000 К.

При температуре плавления алмаза около 5000 К энергия квантов в максимуме планковского распределения составляет $1,2$ эВ, что близко к энергии лазерного излучения с длиной волны 1060 нм ($1,17$ эВ). Поэтому при такой или близкой энергии лазера можно ожидать переход из графита в алмаз при меньшей интенсивности лазерного излучения

и нагреве ниже температуры плавления. Однако быстрый теплоотвод и лазер с малым временем импульса необходимы, поскольку при $P = 0$ в графите алмаз образуется в сильно растянутом состоянии (при плотности графита) и до достижения нормальной плотности алмаза он отдает (в виде тепла) практически всю энергию $1,2$ эВ на атом (115 кДж/моль). Лучше всего для этой цели подходит импульсный лазер с перестраиваемой частотой излучения.

Оценка времени перехода под действием теплового инфракрасного излучения

Интенсивность равновесного излучения черного тела определяется формулой Планка

$$u(\nu, T) = \sigma \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} = AT^3 \frac{x^3}{e^x - 1},$$

где $x = h\nu/kT$. Максимум распределения приходится на $x = 2,82$ или $h\nu = 2,82$ кТ. При различной температуре T интенсивность излучения в максимуме распределения пропорциональна T^3 .

При промышленном производстве искусственных алмазов важными являются экономические параметры, которые зависят от температуры, давления и времени производства. Если время определяется интенсивностью резонансного излучения, обеспечивающего превращение атома углерода в графите в атом углерода в алмазе, то для резонансного излучения в максимуме равновесного теплового излучения время $t \sim 1/u(\nu_p, T) \sim 1/T^3$. Для излучения вне максимума распределения повышение температуры также увеличивает интенсивность резонансного излучения (и уменьшает время превращения), но в меньшей степени. В [4, 35] отмечается, что образцы графита, увеличившие электрическое сопротивление при сжатии при комнатной температуре, будучи при том же давлении нагреты до 1200 К, значительно увеличивают сопротивление, которое далее увеличивается при снятии давления. Можно предположить, что сжатие при комнатной температуре приводит к переходу атомов графита в электронное состояние атомов алмаза при сохранении кристаллической структуры графита. В этом случае возможно повышение электрического сопротивления и появление оптической прозрачности, характерных для алмаза, но без сохранения этих свойств при снятии давления. Более высокая подвижность атомов при

1200 К делает возможной перестройку кристаллической структуры графита в структуру алмаза.

Предположение о зависимости времени электронного превращения атомов углерода в графите от интенсивности инфракрасного теплового излучения можно проверить, используя сжатие углерода (графита) при криогенных температурах, когда интенсивность теплового излучения резко уменьшается и время превращения должно сильно расти.

Заключение

Превращение графита в алмаз при комнатной температуре и давлении около 20 ГПа объясняется тем, что примерно при этих давлениях (по расчету при 22 ГПа) энергия электронов в атомах углерода в сжатом графите сравнивается с энергией атомов в растянутом алмазе. При большей степени сжатия равновесной электронной конфигурацией обладают уже атомы углерода в алмазе. Происходит изменение электронной структуры атомов углерода – электронный фазовый переход. Возможно, первоначально при расположении атомов в кристаллической решетке графита. Перестройка расположения атомов в твердом теле (изменение кристаллической структуры) является более медленным процессом и требует увеличения подвижности атомов. Это возможно за счет нагрева образца под давлением или в неравновесных условиях при облучении нейтронами, ускоренными заряженными частицами или импульсным лазерным излучением.

Крупные образцы алмаза предлагается попытаться изготовить из первоначально спрессованной смеси мелкодисперсных порошков алмаза (80–90 % по массе) и 10–20 % чистого углерода (графит, фуллерены и другие, не исключая углеводороды). За фронтом ударной волны при давлении выше 100 ГПа углерод (графит или другие фазы) переходит в алмазную фазу, нагретую до более высокой температуры, чем сжатый порошок алмаза. За счет высокой теплопроводности алмаза выравнивается температура исходного алмаза и алмаза, образованного из графита или других фаз углерода под действием высокого давления и температуры за фронтом ударной волны. Образуется единое состояние алмаза, в котором нет различия между исходным алмазом и вновь образовавшимся.

При статическом получении крупных алмазов существенной может оказаться развитая поверхность частиц алмазного порошка и малые пути диффузии углерода к поверхности алмаза (не бо-

лее нескольких мкм). Поэтому можно ожидать сокращение времени выращивания крупных алмазов (соединение крупинки алмазного порошка алмазом, выращенным из углеродной связки в смеси). Ускорение диффузии углерода (и фазового перехода в алмаз) возможно также за счет сдвиговых напряжений в материале при сложном напряженном состоянии в смеси абразивного материала с мягким материалом.

В качестве третьей возможности превращения углерода в составе смеси в алмаз можно рассматривать лазерное облучение смесевых образцов. Это может быть плавление углерода (графита) наносекундным импульсом лазера с последующим охлаждением за счет теплопроводности [9], как упомянуто выше. Излучение поглощается в углеродной фракции смеси и нагревает ее. Алмаз прозрачен к световому излучению и не нагревается им. Поэтому после превращения части углерода в алмаз он и исходный порошок алмаза пропускает лазерное излучение к последующим слоям углерода, обеспечивая, таким образом, послойное превращение углерода в алмаз во всем образце.

При большей величине давления алмаз имеет более низкое значение энергии, а графит становится метастабильным состоянием углерода. Поэтому при этих давлениях за счет сжатия создается инверсное электронное состояние углерода. Переход в основное состояние (в алмаз) возможен за счет вынужденного излучения под действием резонансного инфракрасного излучения (например, с энергией 0,1 эВ при давлении 25 ГПа).

Список литературы

1. Лейпунский О. И. // Успехи Химии. 1939. Т. 8. С. 1519.
2. Rossini F. D., Jessup R. S. // J. Nat. Bur. Stds. 1938. Vol. C21. P. 491.
3. Berman R., Simon F. // Zeits. Elektrochem. 1955. Vol. 59. P. 333.
4. Bundy F. P., Bassett W. A., Weather M. S., Hemley R. J., Mao H. R., Goncharov A. F. Carbon, 1996. Vol. 34. P. 141–153.
5. LASL Shock Hugoniot Data, Marsh S. P. Ed., Berkley, University of California Press. 1980.
6. Wang, K.K.M. Lee. From soft to superhard: fifty years of experiments on cold-compressed graphite // Journal of Superhard Materials. 2012. Vol. 34. P. 360–370.

7. Samara G. A., Drickamer H. G., Effect of Pressure on Resistance of Pyrolytic Graphite // *J. Chem. Phys.* Vol. **37**. P. 471–474.
8. Aust R. B., Drickamer H. G. // *Science*. 1967. Vol. **140**. P. 817.
9. Li X., Mao H. K., Solid Carbon at High Pressure: Electrical Resistivity and Phase Transition // *Phys. Chem. Minerals*. 1994. Vol. **2**. P. 1–5.
10. Bundy F. P., Kasper J. S. // *J. Chem. Phys.* 1967. Vol. **46**. P. 2437.
11. Башарин А. Ю., Дождиков В. С., Кириллин А. В. и др. // *Письма в ЖТФ*. 2010. Т. **36**(12), С. 39–47.
12. Narayan J., Bhaumik A. Research update: direct conversion of amorphous carbon into diamond at ambient pressures and temperatures in air // *APL MATERIALS*. 2015. Vol. **3**. P. 100702.
13. Khmel'nitsky R. A., Gippius A. A. Transformation of diamond to graphite under heat treatment at low pressure. // *Phase Trans.* 2014. Vol. **87**, № 2, P. 175–192.
14. Godotsi Y. G., Kailer A., Nickel K. G. // *Nature*. 999. Vol. **401**. P. 663–664.
15. Kailer A., Godotsi Y. G., Nickel K. G. // *J. Raman Spectrosc.* 1999. Vol. **30**. P. 939–946.
16. Mao H. K., Hemley R. J. // *Nature*. 1991. Vol. **351**. P. 721–724.
17. Vohra Y. K., McCauley T. S., *Diamond Relat. Mater.* 1993. **3**, P. 1087–1090 ()
18. Ruoff A.L., Luo H. // *J. Appl. Phys.* 1991. Vol. **70**. P. 2066–2070.
19. Prakapenka V. B., Shen G., Dubrovinsky L. S. Carbon transport in diamond anvil cell // *High Temperature – High Pressure*. 2003/2004. Vol. **35/36**. P. 237–249.
20. Надыкто Б. А. Состояния атомов при фиксированном атомном объеме. Полуэмпирическое уравнение состояния твердых тел // *Доклады АН СССР*. 1991. Т. 316. Вып. 6. С. 1389.
21. Надыкто Б. А. Полуэмпирическая модель расчета энергии состояний многоэлектронных атомов и ионов // *УФН*. 1993. Т. 163, № 9. С. 37–74.
22. Надыкто Б. А. // *Российский химический журнал*. 2001. Т. **XLV**. Вып. 5-6. С. 7.
23. Надыкто Б. А. // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Теоретическая и прикладная физика*. 1996. Вып. 3. С. 58.
24. Hafland M., Syassen K., Fahy S., Louie S. G., Cohen M. L. // *Phys. Rev.* 1985. Vol. **B31**. P. 6896–6899.
25. Aleksandrov I. V. et al. // *High Press. Res.* 1989. Vol. **1**. P. 333–336.
26. Gillet Ph., Fiquet G., Daniel I., Reinard B., Hafland M. // *Phys. Rev.* 1999. Vol. **B60**. P. 14660–14664.
27. Ocelli F., Loubeyre P., Letoullec R. // *Nature materials*. 2003. Vol. **2**. P. 151–154.
28. McSkimin H. T., Andreatch P. J. // *Appl. Phys.* 1972. Vol. **43**. P. 2944–2948.
29. Vogelgesang R., Ramdas A. K., Rodriguez S. et al. // *Phys. Rev.* 1996. Vol. **B 54**. P. 3989–3999.
30. Dewaele A., Datchi F., Loubeyre P., and Mezouar M. High pressure–high temperature equations of state of neon and diamond // *Physical Review*. 2008. Vol. **B 7**. P. 094106.
31. Holzapfel W. B. Progress in the realization of a practical pressure scale for the range 1–300 GPa // *High Pressure Research*, 2005. Vol. **25**(2). P. 87–96.
32. Mao H. K., Xu J. and Bell P. M.. Calibration of the Ruby Pressure Gauge to 800 kbar under Quasi-Hydrostatic Conditions. // *J. Geophys. Res.* 1986. Vol. **91**(5). P. 4673–4676.
33. Pavlovskii M. N. // *Sov. Phys. Solid State*. 1971. Vol. **13**. P. 741.
34. Knudson M. D., Desjarlais M. P., Dolan D. H. // *Science*. 2008. Vol. **322**. P. 1822–1825.
35. Nagao H., Nakamura K.G., Kondo K. et al. *Physics of Plasmas*. 2006. Vol. **13**. P. 052705.
36. McWilliams R. S., Eggert J. H., Hicks D. J. et al. // *Phys. Rev.* 2010. Vol. **B 81**. P. 014111.
37. Eggert J. H., Hicks D. J., Celliers P. M. et al. // *Nature Physics*. 2010. Vol. **6**. P. 40–43.
38. Brygio S., Henry E., Loubeyre P. et al. // *Nature Mater.* 2007. Vol. **6**. P. 274.
39. Lang J. M., Gupta Y. M. // *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. **107**. P. 113538.
40. Wang Y., Panzik J., Kiefer B., Lee K.K.M. // *Scientific Reports*. 2012. P. 1–7.
41. Каминский А. А., Ральченко В. Г., Большаков А. П., Инюшкин А. В. Вынужденное комбинационное рассеяние в CVD алмазе ¹²C // *ДАН*. Т. 464. С. 676–678.
42. Андреев В. Д. Избранные проблемы теоретической физики. Киев: Аванпост-Прим, 2012.
43. Андреев В. Д., Созин Ю. И., Оситинская Т. Д. Энергия активации и механизм графитизации алмаза // *Сверхтвердые материалы*. 1995, № 4. С. 36–45.

Статья поступила в редакцию 26.10.2022