

01;05.3

О кластерном механизме синтеза алмаза в экстремальных условиях кавитации

© Э.Э. Лин

Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, Саров
E-mail: root@gdd.vniief.ru

Поступило в Редакцию 28 января 2011 г.

Синтез алмаза в экстремальных условиях кавитации рассматривается как образование и рост нанокластеров при фоновых возбуждениях их кристаллических решеток. Установлено качественное соответствие расчетных оценок и экспериментальных данных по кавитационному синтезу алмазов.

В работах [1,2] осуществлен синтез алмаза в процессах кавитации. В экспериментальной установке [1] возникшие при возбуждении кавитации в бензоле новообразования представляли собой органические полимеры с примесью нанокристаллических агрегатов твердого углерода. Часть подобных агрегатов содержала алмазную фазу с размерами кристаллов 10–30 nm. При ультразвуковой кавитации в жидких суспензиях с частицами графита в экспериментальной установке [2] создавались экстремальные давления и температуры на стадии коллапса пузырьков, характеризуемой масштабом времени порядка наносекунды. В процессе последующего анализа образцов были обнаружены алмазные частицы с размером около $10\ \mu\text{m}$ и с малой дисперсией $\pm 0.5\ \mu\text{m}$. Утверждается, что малая дисперсия обусловлена „быстрым“ завершением синтеза за прошедшей ударной волной. Отмечено также, что образование монодисперсных алмазных кристаллов упомянутых размеров за столь короткие промежутки времени, характерные для ультразвуковой кавитации, не может быть объяснено с помощью существующих моделей роста алмазных кластеров [3] и что образование алмазов в экстремальных условиях должно происходить по другому механизму. При этом „другой“ механизм в работе [2] не предложен.

По всей видимости, причина несоответствия экспериментальных данных [2] и моделей [3] заключается в том, что модели [3] описывают образование и рост алмазов в умеренных условиях синтеза, когда

температура углеродной среды либо меньше дебаевского параметра алмаза, приблизительно равного 2200 К, либо сравнима с ним. При этом углерод находится в твердой фазе. В условиях же коллапса кавитационных пузырьков могут реализоваться пиковые температуры $T = 1000\text{--}7000$ К и давления P , превышающие 10^{10} Па [2]. В столь широком диапазоне T и P углерод может находиться как в твердой, так и в жидкой фазе, а кристаллизация его в алмаз может происходить при быстром охлаждении жидкой фазы [4]. При этом твердотельная стадия роста алмазных частиц может протекать при значительно более высоких температурах, чем дебаевский параметр алмаза.

В данной работе рассматривается твердотельная стадия процесса, на которой происходит рост алмазных частиц в экстремальных условиях. В основу рассмотрения положены асимптотические модели роста наноструктурированных мезообъектов с сильными межатомными связями [5,6]. В работах [5,6] вводится понятие о волне плотности распределения по размерам кластеров с выраженными коллективными квантовыми свойствами — фоннными возбуждениями кристаллических решеток, состоящих из атомов одного сорта. На основе универсального соотношения для полуширины волнового пакета и полуширины спектральной линии записывается соотношение неопределенностей „координата–импульс“ в пространстве размеров кластеров a . Это соотношение записывается в виде приблизительного равенства, так как квантово-механическая система осцилляторов с атомами одного сорта может находиться в когерентном или квазикогерентном состоянии. При высоких температурах T , когда $k_B T \gg \hbar\omega$ (ω — характеристическая частота колебаний атомов в кристаллической решетке, k_B — постоянная Больцмана, \hbar — приведенная постоянная Планка), для приблизительного описания такой возбужденной системы можно записать соотношение неопределенностей „энергия–время“. Тогда из двух соотношений неопределенностей вытекает, что закон роста среднего размера частиц $\langle a \rangle$ со временем t определяется следующим дифференциальным соотношением [5]:

$$\frac{\langle a \rangle^{3/2}}{N^{1/2}} d\langle a \rangle \cong \left(\frac{k_B T}{2Am_u n} \right)^{1/2} dt, \quad \langle a \rangle(t=0) = 0,$$

где N — число атомов, охваченных фоннными возбуждениями, A — атомный вес, m_u — атомная единица массы. Определив зависимость

$N(\langle a \rangle)$ для заданного режима процесса и решая это уравнение в квадратурах, можно получить приближительные законы роста среднего размера объектов со временем при высоких температурах.

В данной работе предполагается, что в процессе кавитации зародыши алмазной фазы могут образоваться по кинетическому механизму [3] за времена порядка 10^{-12} с в результате разрушения и перестройки исходной углеродной структуры. Последующая коалесценция зародышей приводит к образованию кристаллических кластеров — наноалмазов. В соответствии с представлениями [4] наноалмазы могут образоваться и из нанокпель жидкого углерода в результате их кристаллизации при быстром охлаждении и уменьшении давления. По аналогии со структурными моделями [7,8] детонационных наноалмазов водного синтеза, наноалмазы, образующиеся при кавитации в жидких суспензиях, можно представить как состоящие из кристаллического ядра, окруженного аморфной оболочкой толщиной порядка длины атомной связи. В результате фоновых возбуждений кристаллических ядер наноалмазов происходит взаимная компенсация незадействованных электронных связей поверхностных атомов этих ядер и их сцепление между собой, что приводит к росту частиц алмазной фазы.

В соответствии с представлениями [5] образование наноалмазов при малом потоке зародышей, когда каждый из них успевает занять свое место на поверхности кластера до того, как начнется взаимодействие с последующим зародышем, можно описать следующим законом роста среднего размера частиц со временем:

$$\langle a \rangle \approx \left(\frac{75k_B T a_*^3}{8A m_u} \right)^{1/5} t^{2/5}. \quad (1)$$

Здесь a_* — минимальный размер зародыша алмазной фазы, обладающего квазидальним кристаллическим порядком. Из соображений трансляционной симметрии примем, что $a_* = 2a_c$, где a_c — параметр кристаллической решетки. На основе метода [5,6] можно получить также следующее выражение для роста частиц в случае лобовых столкновений кластеров:

$$\langle a \rangle \approx \left(\frac{12N_c k_B T}{a_c A m_u n} \right)^{1/4} t^{1/2}. \quad (2)$$

Здесь N_c — число атомов в кристаллической ячейке, n — концентрация атомов в кристалле. При средней для указанного выше диапазона

величине температуры $T = 4000$ К, при которой углерод находится в алмазной фазе (см., например, [4]), получаем из формул (1) и (2), что за время $t = 10^{-9}$ с могут образоваться наноалмазы с размерами 25–45 nm. Полученные расчетные результаты приблизительно соответствуют экспериментальным данным [1].

Для описания дальнейшего роста алмазных частиц рассмотрим режимы [5,6] изотропного ударного сжатия всего объема и сдвиговые деформации образцов. При объемном ударном сжатии образца, когда фононные возбуждения охватывают все атомы, закон роста среднего размера $\langle a \rangle$ частиц кристаллической фазы со временем t имеет следующий вид:

$$\langle a \rangle \approx \left(\frac{3k_B T}{Am_u} \right)^{1/2} t. \quad (3)$$

В случае трения объектов между собой (сдвиговый режим), когда фононные возбуждения охватывают их поверхностные слои толщиной порядка параметра кристаллической решетки a_c , рост частиц происходит по следующему закону:

$$\langle a \rangle \approx \left(\frac{27k_B T a_c}{Am_u} \right)^{1/3} t^{2/3}. \quad (4)$$

Из формулы (3) получаем, что при $T = 4000$ К частицы алмазов размерами около $10 \mu\text{m}$, полученные в [2], могут вырасти за время $t \approx 3 \cdot 10^{-9}$ с. Из формулы (4) получаем, что время достижения указанного размера составляет $t \approx 2 \cdot 10^{-7}$ с. Можно полагать, что образование алмазных частиц в твердой фазе при ультразвуковой кавитации в жидких суспензиях с частицами графита может происходить как на конечной стадии коллапса кавитационных пузырьков, так и в процессе разлета „продуктов“ коллапса.

В представленной работе предложенная ранее кластерная модель [3] образования алмазов из различных твердых форм углерода модифицирована для температур, значительно превышающих дебаевский параметр. Приведенные законы роста частиц со временем могут оказаться полезными для прогнозирования и анализа результатов опытов по синтезу алмазов в экстремальных условиях. Например, оценки по формуле (4), описывающей сдвиговой механизм роста кристаллов, показывают, что алмазы с размером $100 \mu\text{m}$ могут образоваться при воздействии на углеродный образец с наноалмазами в течение времени

около $6 \mu\text{s}$. Формальные оценки по формуле (3) показывают, что при всестороннем ударном сжатии и нагреве углеродного образца с наноалмазами до указанной температуры за время $0.3 \mu\text{s}$ могут образоваться алмазы с размерами около 1 nm . При этом возникает проблема сохранения таких частиц в процессе уменьшения давления в волне разгрузки после ударного сжатия. Экспериментальная проверка приведенных оценок представляет несомненный интерес.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Государственного контракта РФ № 02.740.11.0189.

Список литературы

- [1] Галимов Э.М., Кудин А.М., Скоробогатский В.Н. и др. // Докл. Академии наук. 2004. Т. 395. № 2. С. 187–191.
- [2] Khachatryan A.Kh., Aloyan S.G., May P.W. et al. // Diamond Related Materials. 2008. V. 17. P. 931–936.
- [3] Лин Э.Э. // ФТТ. 2000. Т. 42. В. 10. С. 1893–1898.
- [4] Даниленко В.В. Взрыв: физика, техника, технология. М.: Энергоатомиздат, 2010. 784 с.
- [5] Лин Э.Э. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 9. С. 61–66.
- [6] Lin E.E. // Advances in Chemistry Research. 2010. V. 5. P. 171–190.
- [7] Байдакова М.В., Вуль А.Я., Сиклицкий В.И., Фалеев Н.Н. // ФТТ. 1998. Т. 40. В. 4. С. 776–780.
- [8] Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Вуль А.Я., Сиклицкий В.И. // ФТТ. 1998. Т. 41. В. 4. С. 740–744.