

Спонтанная графитизация и термодеструкция алмаза при $T > 2000$ К

© В.Д. Андреев

Институт сверхтвердых материалов Академии наук Украины,
254074 Киев, Украина

E-mail: andrejev@andr.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 1 сентября 1998 г.)

В приближении метода модельного потенциала межатомных взаимодействий получено теоретическое описание механизма и кинетики графитизации алмаза, идущей с двумя резко различающимися энергиями активации и сопровождающейся взрывообразным разрушением графитизирующихся алмазных кристаллов.

Из экспериментов по нагреву алмаза до температур более $T > 2000$ К в вакууме или инертной среде известно [1–3], что при этом происходит взрывообразное разрушение и спонтанная графитизация алмазных кристаллов. Это чисто внешнее проявление поведения алмаза отражается количественно на ходе кривой теплоемкости $c_p(T)$, которая при $T > 2000$ К начинает возрастать, отклоняясь от "дебаевского" вида [4–6]. Кроме того, проведенные в работе [3] исследования графитизации алмазных порошков в диапазоне температур 1900–2200 К показали, что на графике Аррениуса (рис. 1) в виде зависимости $\ln C_g = f(T^{-1})$ (C_g — содержание графита в образце после изохорных отжигов алмаза в течение $\Delta t = 30$ min) выявляются два прямолинейных участка с разными углами наклона, тангенсы которых соответствуют энергиям активации $E_{ac1} = 336 \pm 21$ кДж/моль (при $T < 2000$ К) и $E_{ac2} = 42 \pm 8$ кДж/моль (при $T > 2000$ К).

Таким образом оказывается, что величина энергии активации спонтанной графитизации, сопровождающейся взрывоподобной термодеструкцией, составляет ~ 42 кДж/моль, существенно отличаясь от величины ~ 350 кДж/моль — энергии активации процесса графитизации, идущего по диффузионному механизму [3].

В связи с этим возникает проблема теоретического описания кинетики графитизации алмаза, идущей с необычной последовательностью энергий активации E_{ac1} и E_{ac2} на температурной шкале: процесс графитизации с более низкой энергией активации E_{ac2} начинается и проходит при более высоких температурах, чем процесс с более высоким значением E_{ac1} . При этом следует отметить, что кинетические реакции подобного рода известны: экспериментальным аналогом может служить реакция окисления алмазов, также протекающая с двумя различными энергиями активации, меньшая из которых соответствует более высоким температурам [2,3].

1. Потенциал межатомных взаимодействий в решетке алмаза

Для анализа и теоретического описания термодинамического поведения алмаза в области температур, при которых происходит фазовое превращение алмаз–графит, сопровождающееся разрушением решетки, наиболее предпочтительным оказался метод модельного по-

тенциала. Физико-механические свойства решетки алмаза с чисто ковалентными межатомными связями (МАС) с достаточно высокой точностью описываются с помощью модельного потенциала межатомных взаимодействий (МАВ) между двумя ближайшими атомами углерода [7]:

$$U(r) = U_0 \frac{nm}{n-m} \left[\frac{1}{n} \left(\frac{r_0}{r} \right)^n - \frac{1}{m} \left(\frac{r_0}{r} \right)^m \right], \quad (1)$$

где $n = 4$, $m = 6$, $U_0 = -356.7$ кДж/моль — энергия МАС, определяемая из экспериментального значения энергии решетки алмаза $E_{lat} = -\frac{1}{2} \cdot 4U_0 = 713.4$ кДж/моль, $r_0 = 0.154$ нм — равновесное межатомное расстояние, определяемое по экспериментальной (рентгенографической) величине постоянной решетки алмаза $a = \frac{4}{\sqrt{3}}r_0 = 0.3567$ нм. Из потенциала (1) определяется сила МАВ как

$$F(r) = -dU/dr. \quad (2)$$

Проверка соответствия потенциала (1) механическим свойствам алмазной решетки осуществлялась по экспериментальным данным по объемной сжимаемости ал-

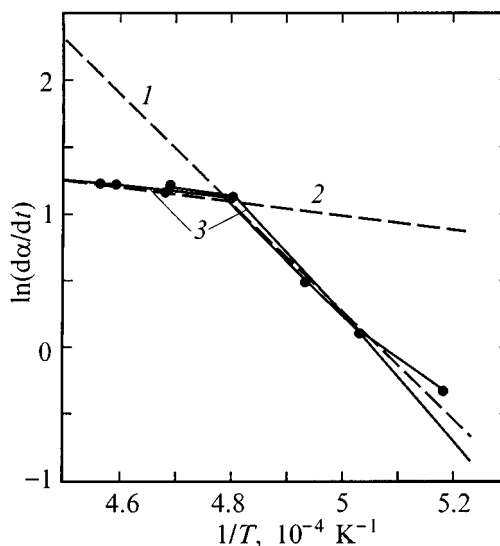


Рис. 1. Графики Аррениуса для скоростей графитизации алмаза с энергиями активации $E_{ac1} = 336$ кДж/моль (кривая 1) и $E_{ac2} = 42$ кДж/моль (кривая 2); кривая 3 рассчитана по уравнению (13), экспериментальные данные работы [3].

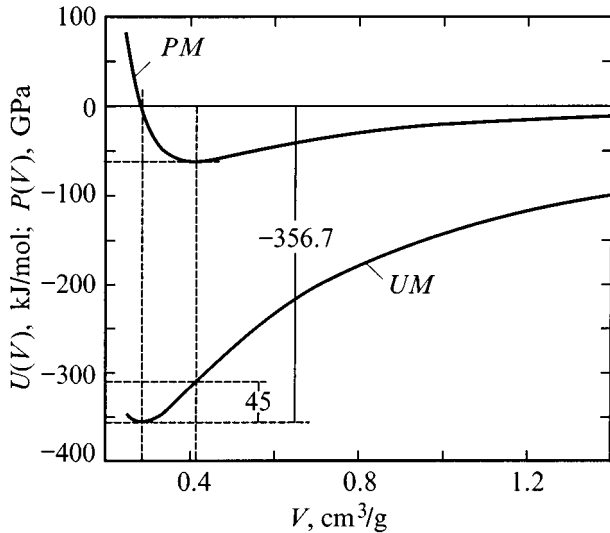


Рис. 2. Функции $U(V)$ и $P(V)$ алмаза.

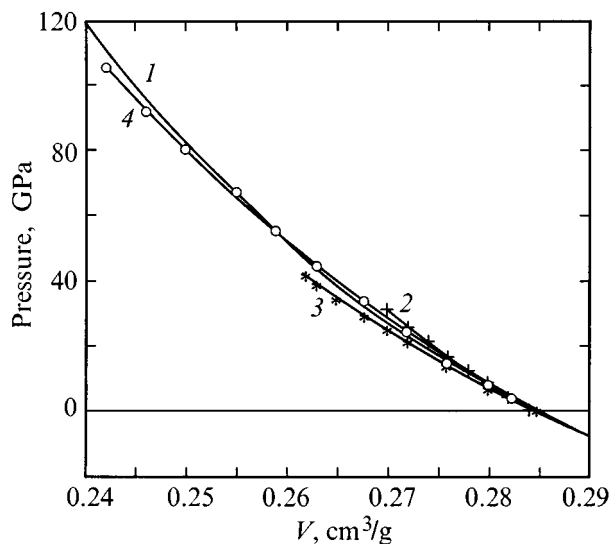


Рис. 3. Нулевая изотерма сжатия (кривая 1), рассчитанная по формуле (4), в сравнении с экспериментальными данными: 2 — гидростатическое сжатие в твердосплавном аппарате высокого давления [8], 3 — гидростатическое сжатие на алмазных наковальнях [10], 4 — ударное сжатие [9].

маза: используя параметры решетки алмаза и производя в (1)–(2) замену межатомных расстояний r на удельные объемы $V = 1/\rho$ (здесь ρ — плотность) так, что величине r_0 будет соответствовать объем $V_0 = 1/\rho_0 = 0.28475 \text{ cm}^3/\text{g}$ ($\rho_0 = 3.51 \text{ g/cm}^3$), получим (рис. 2) потенциал $U(V)$

$$U(V) = U_0 \frac{nm}{n-m} \times \left[-\frac{1}{m} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{1}{3}m} + \frac{1}{n} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{1}{3}n} \right], \text{ kJ/mol}, \quad (3)$$

а также нулевую изотерму $p(V) = -U(V)/dV$ как

$$p(V) = 0.53 \frac{U_0}{V} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^2 - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{4/3} \right], \text{ GPa}, \quad (4)$$

где 0.53 — коэффициент перевода размерностей. Из (4) находим объемный модуль упругости

$$K_0 = V_0 dp(V_0)/dV. \quad (5)$$

Сравнение данных по холодному сжатию алмаза [8–10] с изотермой (4) приведено на рис. 3. Экспериментальное значение объемного модуля упругости, определенное наиболее точными методами: ультразвуком, бриллюэновского рассеяния и рамановской спектроскопии [10–13], — для алмаза равно $K_0 = 442\text{--}444 \text{ GPa}$. Величина K_0 , определяемая из уравнения для нулевой изотермы (4), соответственно равна $K_0 = 443.01 \text{ GPa}$.

Хорошее согласие расчета с экспериментальными данными позволяет использовать потенциал (1) как первое приближение для анализа поведения атомов углерода в решетке алмаза с достаточной достоверностью без учета многочастичных МАВ.

2. Силовой барьер МАВ, энергия и температура преодоления "предела прочности" межатомной связи в решетке алмаза

Из уравнений (1)–(2) следует, что сила межатомного притяжения $F(r)$ на некотором расстоянии $r = r_{bar} > r_0$ ($r_{bar} \approx 1.2r_0$ — барьерное расстояние) достигает максимума $F(r_{bar} = F_{max})$, который называют "пределом прочности" МАС. В этом случае МАС представляет своеобразную пружину с "реверсивной" упругостью [14]: вначале, при ее растяжении, возвращающая сила $F(r)$ возрастает, а затем, пройдя через барьер F_{max} , несмотря на дальнейшее растяжение, уменьшается (рис. 4).

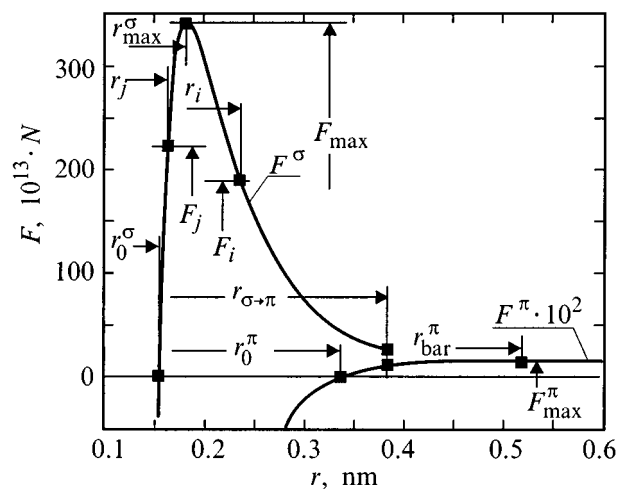


Рис. 4. Ковалентная (для алмаза) и ван-дер-ваальсовая (для графита) силы взаимодействия между атомами углерода.

Такое свойство связи говорит о том, что в рассматриваемом случае атомы могут находиться в устойчивом и неустойчивом положениях динамического (колебательного) равновесия при одинаковой возвращающей силе $F < F_{\max}$, но при различных значениях приращения энергии: $\Delta U_1 < \Delta U_{bar}$ и $\Delta U_2 > \Delta U_{bar}$ (здесь величина $\Delta U_{bar} = U(r_{bar}) - U_0$ соответствует приращению энергии при достижении силового барьера F_{\max} на расстоянии r_{bar}). В первом случае динамическое равновесие системы будет устойчивым (возвращающая сила увеличивается при добавлении в систему дополнительной энергии) а во втором — неустойчивым, ведущим к разрыву связи: при добавлении в систему дополнительной энергии отклонение атомов от положения равновесия будет увеличиваться, а возвращающая сила — уменьшаться. Разрыв связи будет происходить, если приращение энергии ΔU в системе достигнет величины $\Delta U > U_0$, т.е. при введении в систему энергии $\Delta Q = \Delta U - E_0$, превышающей энергию разрыва (диссоциации) связи D_0 , т.е. при условии $\Delta Q > D_0$.

Энергия диссоциации равна [15]: $D_0 = -U_0 - E_0 \approx 339.4$ кДж/моль, где $U_0 = -356.7$ кДж/моль, $E_0 = \frac{9}{8}R\theta_D \approx 17.3$ кДж/моль — энергия нулевых колебаний для решетки алмаза, $\theta_D = 1850$ К — дебаевская температура алмаза. Пороговая величина вводимой в систему энергии, достаточной для преодоления ”предела прочности” МАС, равна $\Delta U_{bar} = 45$ кДж/моль (рис. 2). Если вводимая в систему энергия ΔU будет тепловой, т.е. $\Delta U = \Delta Q$, то пороговой величине ΔQ_{bar} согласно экспериментальным данным [4–6] по теплосодержанию алмаза будет соответствовать температура

$$T_{bar} = 2350 \text{ К}, \quad (6)$$

что согласуется с экспериментальными значениями температуры $T > 2000$ К начала спонтанной графитизации и взрывообразного разрушения алмаза, которая для различных по дефектности алмазов составляет: ~ 2100 К — для кристаллов синтетического алмазного порошка марки АСМ 28/20 [3], ~ 2200 К — для кристаллов природного алмаза технического качества¹ и ~ 2300 К — для кристаллов природного алмаза высокого качества [16].

3. Разрыв межатомных связей в решетке алмаза

В многосвязных системах атомов (цепочках, сетках, решетках), где движение большого количества атомов под действием вводимой энергии не синхронизировано, а происходит стохастически, приращение энергии ΔU распределяется между всеми n связями в среднем как $\overline{\Delta U}_n = \frac{1}{n}\Delta U$. Тогда на каждую конкретную МАС будет приходиться энергия $\Delta U_n = \overline{U}_n \pm \delta U_n$, где δU_n — флуктуационная часть энергии, приходящейся на одну связь. Для системы в целом $\sum_n \delta U_n = 0$.

¹ Неопубликованные данные, предоставленные автору проф. А.В. Бочко (ИПМ НАН Украины).

Флуктуация энергии ΔU_n в межатомных связях относительно средней величины $\overline{\Delta U}_n$ приводит к тому, что и максимальные отклонения r_n атомов друг от друга для n -й связи также будут различаться между собой на некоторую величину δr_n , т.е. $r_n = \overline{r}_n \pm \delta r_n$, где \overline{r}_n — средняя величина максимального отклонения атомов друг от друга, приходящаяся на энергию $\overline{\Delta U}_n$. Это, в свою очередь, влечет за собой флуктуации возвращающих сил притяжения F_n , соответствующих максимальным межатомным расстояниям r_n , т.е.

$$F_n = \overline{F}_n \pm \delta F_n. \quad (7)$$

Если приращение энергии в решетке позволяет обеспечить на МАС выполнение условия $\overline{\Delta U}_n \ll \Delta U_{bar}$, то будет выполняться условие для сил межатомного притяжения на малых расстояниях $r_n \ll r_{bar}$:

$$F_n = \overline{F}_n \pm \delta F_n < F_{\max}, \quad r_0 < r_n \ll r_{bar}, \quad (8)$$

которое обеспечивает сохранение МАС в решетке при ангармонических колебаниях, соответствующих потенциалу (1).

В случае, если распределенное по n связям приращение энергии $\overline{\Delta U}_n$ достигает величины $\overline{\Delta U}_n \approx \Delta U_{bar}$, то $\overline{F}_n \approx F_{\max}$ и из-за флуктуаций (7) для i -й и j -й связей могут возникнуть условия, когда вследствие ”реверсивной” упругости связи возвращающие межатомные силы притяжения на этих связях будут соответственно равны (рис. 4)

$$F_i = \overline{F}_n + \delta F_n(+\delta r_n) < F_{\max}, \quad r_n > r_{bar}, \quad (9)$$

$$F_j = \overline{F}_n + \delta F_n(-\delta r_n) < F_{\max}, \quad r_0 < r_n < r_{bar}. \quad (10)$$

При этом могут реализоваться различные соотношения между силами F_i и F_j , а именно: $F_i = F_j$, $F_i < F_j$ и $F_i > F_j$. Любое из этих соотношений для двух соседних связей характеризуют неустойчивое состояние системы в целом и приводит к одной и той же картине поведения этих связей: связь j , нагруженная силой F_j ($r_j < r_{bar}$), будет стремиться к более выгодному энергетическому состоянию, при котором $\Delta U_j = \Delta r_j F_j$ будет стремиться к нулю за счет уменьшения отклонения атомов от положения равновесия, т.е. при $\Delta r_j \rightarrow 0$. Сила F_i ($r_i > r_{bar}$) i -й связи не будет сопротивляться сокращению смежной j -й связи, так как вызываемая этим сокращением (на величину $-\Delta r_j$) соответствующее увеличение длины i -й связи (на величину $+\Delta r_i$) не будет увеличивать силу сопротивления деформации, а, наоборот, вследствие ”реверсивной” упругости будет уменьшать ее. При этом энергия i -й связи будет повышаться на величину ΔU_i , равную энергии ΔU_j , высвободившейся при разгрузке j -й связи.

Прямыми расчетами можно показать, что аналогичная разгрузка будет происходить со всеми находящимися в состоянии силового нагружения (10) межатомными связями, объединяющими между собой атомы в связанные цепочки, сетки или решетки. При этом энергия ΔU_j

каждой разгружаемой связи будет "перекачиваться" в растягивающуюся i -ю связь, накапливаясь в последней вплоть до преодоления энергии связи U_0 , т.е. до состояния $\sum_1^n \Delta U_j > U_0$, где $n \leq j$ — количество разгружающихся связей, "перекачивающих" энергию разгрузки в разрываемую i -ю связь. Так, для алмазной решетки, находящейся в состоянии, когда энергия ΔU распределена между связями как $\overline{\Delta U}_n \approx \Delta U_{bar} = 45 \text{ kJ/mol}$, для преодоления барьера энергии связи $U_0 = 356.7 \text{ kJ/mol}$ достаточно участия в процессе разрушения U_0 : $\Delta U_{bar} \cong 8$ связей, одна из которых разрывается, а остальные разгружаются (передают энергию растяжения) на разрывающуюся связь.

Если число связей, разгружающихся на одну разрываемую связь при условии $\overline{\Delta U}_n \approx \Delta U_{bar}$, намного больше восьми, т.е. $N = n/8 \gg 1$ и, следовательно, $\sum_1^n \Delta U_j = NU_0$, то после разрыва i -й связи оставшаяся часть $(N - 1)U_0 \gg U_0$ "перекачиваемой" энергии частично превратится в кинетическую энергию двух оторвавшихся друг от друга атомов, которые передадут часть этой энергии в виде волны разгрузки на соседние j -ые ($r_j < r_{bar}$) связи, переводя тем самым последние в состояние предрасположенных к разрушению i -ых ($r_i > r_{bar}$) связей. После этого процесс разрыва i -х связей, описанных выше, будет повторяться в виде цепной реакции вдоль линии или плоскости разрыва до тех пор, пока не будет разорвано $\sim N$ связей, со скоростью, не превышающей скорость распространения упругих релеевских волн.

Очевидно, что количество i -ых ($r_i > r_{bar}$), т.е. потенциально разрывающихся связей в решетке, а, следовательно, и степень нарушения ее целостности будут зависеть от величины вводимой в решетку энергии ΔU и от величины ее локальных флуктуаций. Поэтому степень деструкции может колебаться от возникновения дефектов решетки в виде отдельных разорванных связей до полного разделения целого кристалла на отдельных фрагменты, которые, в свою очередь, при введении дополнительной энергии будут разрушаться на еще более мелкие части.

4. Механизм спонтанной графитизации алмаза

В рассмотренной выше картине разрыва МАС преодоление барьера энергии диссоциации D_0 возможно только при $r_i \rightarrow \infty$, т.е. фактически при разлете отрываемых друг от друга атомов на макроскопические расстояния. Для алмазной решетки этот процесс сопровождается переходом отрываемых друг от друга атомов углерода из sp^3 - в sp^2 -состояние с соответствующим изменением вида связи: системы чисто ковалентных 4σ -связей на систему $(3\sigma + \pi)$ -связей, содержащую кроме сильных ковалентных также слабую ван-дер-ваальсову π -связь.

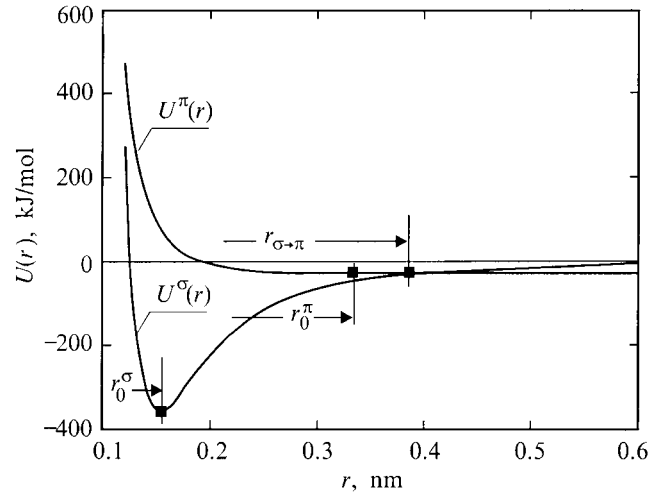


Рис. 5. Потенциалы ковалентной (для алмаза) и ван-дер-ваальсовой (для графита) связей между атомами углерода.

На рис. 4 и 5 показаны графики потенциалов и сил МАВ для ковалентной МАС в алмазе и ван-дер-ваальсовой МАС в графите. Последней соответствует [7] потенциал вида

$$U^\pi(r) = -Ar^{-6} + C \exp(-\beta r), \quad (11)$$

где $A = 1499 \text{ kJ/mol} \cdot 10^{-6} \text{ nm}^6$, $C = 33.4 \text{ kJ/mol}$, $\beta = 0.7254 \text{ nm}^{-1}$.

Из рис. 5 видно, что потенциал ковалентных связей (1) пересекается с потенциалом ван-дер-ваальсовых связей (11) на межатомном расстоянии $r = r_{\sigma \rightarrow \pi} \approx 2.5r_0$, где разлетающимся атомам энергетически выгодно перейти на более низкую потенциальную кривую, т.е. на кривую потенциала ван-дер-ваальсовых связей.

На графике межатомных сил (рис. 4) этой точке будет соответствовать скачок с кривой ковалентной силы на кривую ван-дер-ваальсовой силы, т.е. в этой точке происходит переход атома из неустойчивого состояния "реверсивной" упругости относительно равновесного положения в точке $r_0 = r_0^\sigma = 0.154 \text{ nm}$ в состояние обычной упругости (увеличение длины связи сопровождается увеличением силы сопротивления растяжению), т.е. в состоянии устойчивых колебаний относительно нового равновесного положения в точке $r_0^\pi = 0.335 \text{ nm}$.

Дальнейшее поведение разрываемой связи определяется разностью энергии, запасенной в σ -связи при ее растяжении на величину $r_{\sigma \rightarrow \pi}$, и энергии π -связи, растянутой до этой же точки. Из (1) и (11) получаем $\Delta U^\sigma(r_{\sigma \rightarrow \pi}) = U^\sigma(r_{\sigma \rightarrow \pi}) - U_0^\sigma \cong 332 \text{ kJ/mol}$ и $\Delta U^\pi(r_{\sigma \rightarrow \pi}) = U^\pi(r_{\sigma \rightarrow \pi}) - U_0^\pi \cong 0.2 \text{ kJ/mol}$, где $U_0^\sigma - U_0 = -356.7 \text{ kJ/mol}$, $U_0^\pi \cong -25.1 \text{ kJ/mol}$ [7], $U^\sigma(r_{\sigma \rightarrow \pi}) = U^\pi(r_{\sigma \rightarrow \pi}) \approx -24.9 \text{ kJ/mol}$ (рис. 5). При этом происходит $sp^3 \rightarrow sp^2$ преобразование возбужденного состояния оторвавшихся друг от друга атомов углерода, сопровождающееся излучением избыточной энергии, равной разности энергий этих состояний

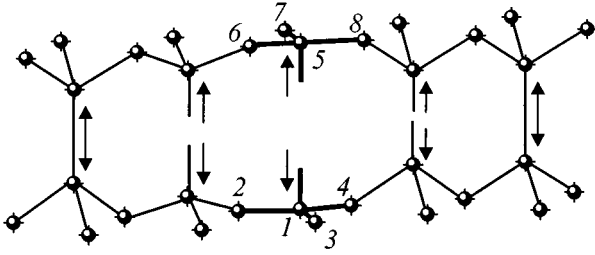


Рис. 6. Схема разрыва и $sp^3 \rightarrow sp^2$ преобразования межатомных связей при спонтанной графитизации.

(~ 70 kJ/mol [7]). Следовательно, после перехода атома на π -связь его энергия оказывается почти на порядок превышающей энергию диссоциации этой связи. Такой избыток энергии после преодоления "предела прочности" F_{\max}^{π} ван-дер-ваальсовой π -связи на межатомном расстоянии $r_{bar}^{\pi} \cong 0.52$ nm (рис. 4) приводит к разрыву этой связи, а оставшаяся часть упругой энергии преобразуется в кинетическую, которая, как было показано выше, передается соседним атомам.

Справедливость приведенной схемы разрушения системы 4σ -связей в решетке алмаза с переходом на систему $(3\sigma + \pi)$ -связей графитовой решетки количественно подтверждается картиной разрыва одиночных C–C связей в отдельных углеводородных молекулах, в которых связи между атомами углерода, как и в алмазной решетке, создаются валентными электронами, занимающими гибридные орбитали sp^3 -типа [14]: при растяжении такой C–C σ -связи (исходное равновесное расстояние между центрами углеродных атомов составляет 0.154 nm, что совпадает с межатомными расстояниями в решетке алмаза) она перестает удерживать связанные атомы, когда удлинение связи $\Delta r = r - r_0$ достигает примерно величины > 0.3 nm. Это удлинение соответствует межатомному расстоянию $r \approx 0.5$ nm, которое фактически совпадает с приведенной выше величиной r_{bar}^{π} . При этом образуются свободные радикалы (т.е. концы разорванных связей), которые регистрируются методом ЭПР. После разрыва σ -связи неспаренный электрон атома углерода вследствие $sp^3 \rightarrow sp^2$ преобразования переходит на π -орбиталь, а остальные электроны занимают σ -орбитали, образуя тем самым систему $(3\sigma + \pi)$ -связей.

Таким образом, разрыв одной связи в решетке алмаза и $sp^3 \rightarrow sp^2$ преобразование оторванных друг от друга атомов углерода приводит (рис. 6) к преобразованию восьмиатомной группы алмазной решетки в два плоских четырехатомных фрагмента графитовой решетки, расположенных на противоположных поверхностях разрыва.

Последующее распространение разрыва связей, сопровождающееся переходом атомов углерода из sp^3 - и sp^2 -состояние, объясняет экспериментально наблюдаемый процесс спонтанной графитизации с взрывообразным разрушением кристаллов алмаза при их нагреве до $T > 2000$ К, а также тот факт, что фрагменты разрушенных в таком процессе кристаллов представляют собой алмазы, поверхность которых покрыта графитом.

Следует отметить, что описанный механизм фазового превращения с изменяющимся типом связей (4σ - на $(3\sigma + \pi)$ -связи), сопровождающегося взрывообразным разрушением кристалла, должен быть характерным только для решетки с чисто ковалентными МАВ. Наличие ионной составляющей МАВ, например, как в решетке cBN, приводит к тому, что преодоление "предела прочности" ковалентной связи не сопровождается спонтанным разрушением решетки, так как разлетающиеся атомы удерживаются оставшейся ионной компонентой межатомной связи.

5. Уравнение скорости реакции спонтанной графитизации

Практическое совпадение теоретических величин D_0 , ΔQ_{bar} , T_{bar} с экспериментальными значениями энергий активации и пороговой температуры, связанными с кинетикой графитизации алмаза, дает основание предполагать, что экспериментальные кинетические зависимости для спонтанной графитизации могут быть теоретически объяснены на основе механизмов термодеструкции и спонтанной графитизации алмаза, установленных в предыдущих разделах.

Как известно, уравнение Аррениуса для скорости образования новой фазы имеет вид

$$d\alpha/dt = A_0 \exp(-E_{ac}/RT), \quad (12)$$

где α — концентрация новой фазы; A_0 — константа скорости реакции, в первом приближении не зависящая от температуры и представляющая максимально возможную скорость реакции (12), протекающей по конкретному механизму взаимодействия и перестройки атомов; E_{ac} — энергия активации или энергетический барьер, преодоление которого позволяет осуществляться реакции (12); R — газовая постоянная; T — температура; $\exp(-E_{ac}/RT)$ — больцмановский фактор, который отражает максвелловскую вероятность преодоления барьера E_{ac} за счет флуктуаций энергии при заданной температуре T .

На рис. 7 приведены экспериментальные данные по графитизации алмаза [3] и аппроксимирующие кривые скоростей реакции, рассчитанные с помощью уравнения (12) при использовании значений E_{ac1} и E_{ac2} . Константы скоростей реакции, подогнанные под экспериментальные данные, соответственно равны $A_{01} = 8 \cdot 10^8 \%/ \text{min} = 1.33 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ и $A_{02} = 34\% / \text{min} = 5.7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, т.е. различаются примерно на семь порядков. Как известно, согласно теории абсолютных скоростей реакций, предельное значение константы скорости для большинства кристаллов составляет величину порядка $A_0 \approx kT/h \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$ [15].

Из рис. 7 легко видеть, что с помощью уравнения (12) нельзя объяснить, почему меньшая энергия активации E_{ac2} "запускает" процесс спонтанной графитизации только при очень высокой температуре (> 2000 К),

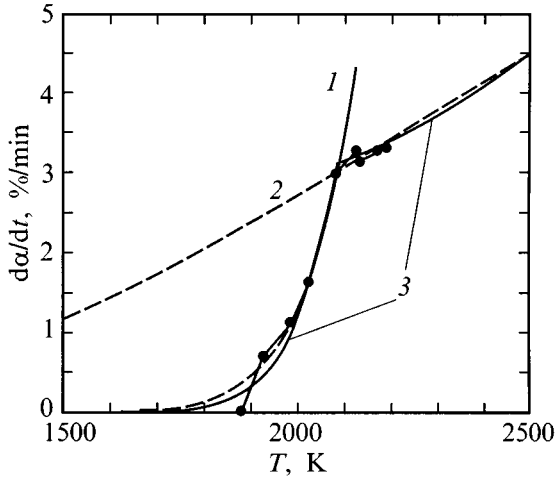


Рис. 7. Графики скоростей графитизации алмаза, рассчитанные по уравнению Аррениуса (12) для энергий активации $E_{ac1} = 336 \text{ kJ/mol}$ (кривая 1) и $E_{ac2} = 42 \text{ kJ/mol}$ (кривая 2), кривая 3 рассчитана по уравнению (13), экспериментальные данные работы [3].

но не "срабатывает" при более низких температурах, в то время как графитизация с энергией активации $E_{ac1} > E_{ac2}$ протекает в температурном диапазоне ниже 2000 K , но не идет в области более высоких температур. Поэтому причину рассматриваемого явления следует искать только в атомном механизме спонтанной графитизации, в котором фигурируют два барьера — это энергетический барьер диссоциации связи D_0 и силовой барьер "предела прочности" связи F_{\max} , запускающий механизм спонтанной графитизации. Второму барьеру, как показано выше, соответствуют некоторая пороговая энергия ΔQ_{bar} и температура T_{bar} .

В отсутствие второго барьера кинетика реакции должна описываться уравнением Аррениуса (12), связанным с вероятностью преодоления барьера энергии диссоциации, т.е. $E_{ac1} = D_0$. Введение вероятности преодоления второго барьера $E_{ac2} = \Delta Q_{bar}$ в уравнение скорости реакции возможно при учете флуктуационной природы механизма спонтанной графитизации. Действительно, приращение длины межатомной связи $\Delta r = r - r_0$ может быть поставлено в соответствие приращению энергии решетки ΔU и, соответственно, температуре, т.е. $\Delta r \Leftrightarrow T$. Тогда флуктуациям длины межатомной связи $r_n = \bar{r}_n \pm \delta r_n$ будут соответствовать флуктуации локальной температуры $T_n = T \pm \delta T_n$ данной связи, где T — средняя величина температуры, эквивалентная параметрическому значению температуры решетки. Поэтому в кинетическом уравнении Аррениуса (12) вместо температуры T должна использоваться некоторая флуктуационная величина $T(W)$ локальной температуры связи, функционально зависящая от вероятности W преодоления барьера "предела прочности" связи F_{\max} , т.е. от вероятности достижения пороговой энергии ΔQ_{bar} при заданном значении температуры решетки T . В этом

случае уравнение Аррениуса для процесса графитизации, которое учитывает два активационных барьера $E_{ac1} = D_0$ и $E_{ac2} = \Delta Q_{bar}$, должно иметь вид

$$d\alpha/dt = A_0 \exp[-D_0/RT(W)]. \quad (13)$$

Величина флуктуационной температуры $T(W)$, зависящей от параметрического значения температуры решетки T и от больцмановского фактора вероятности W преодоления барьера ΔQ_{bar} , будет определяться как ²

$$T(W) = T \exp \left[\frac{3}{8RT} (\Delta H^0(T) - |\Delta Q_{bar} - \Delta H^0(T)|) \right]. \quad (14)$$

Для решения уравнения (13) с использованием (14) необходимо знать функцию теплосодержания алмаза $\Delta H^0(T) = \int_0^T c_p dT$. В данной работе использовалась аппроксимация экспериментальных данных [4–6] полиномом десятой степени.

Решение уравнения (13) проводилось численным методом с помощью программного обеспечения "Matlab 5.2" для значения энергии диссоциации $D_0 = 339.4 \text{ kJ/mol}$ и для подогнанных под

² Температура $T(W)$ может быть определена следующим образом. Как показано выше, в разрыве одной связи по механизму "перекачки" энергии, участвуют восемь атомов: два на концах разрываемого звена и по три атома, непосредственно связанных с каждым из двух предыдущих, т.е. стандартная восьмиатомная группа алмазной решетки, у которой разрывается центральное звено. Величина пороговой энергии $\Delta Q_{bar} = \Delta U_{bar} - E_0$ в пересчете на один атом соответствует энергии $\Delta Q_{bar}/N_0$ (здесь N_0 — число Авогадро). С учетом трех степеней свободы движения атома средняя энергия атома, достаточная для преодоления силового барьера F_{\max} , будет равна $3\Delta Q_{bar}/N_0$. Для преодоления этого барьера в одном звене восьмиатомной группы по механизму "перекачки" энергии достаточно сообщить каждому атому этой группы среднюю энергию $\Delta Q^* = \frac{1}{8}(3\Delta Q_{bar}/N_0)$. Тепловая энергия атома ΔQ^* (за вычетом энергии нулевых колебаний E_0) в рассматриваемой восьмиатомной группе при температуре T и нулевом давлении будет определяться величиной энтальпии $\Delta H^0(T) = \int_0^T c_p dT$

как $\Delta Q^* = \frac{1}{8}(3\Delta H^0(T)/N_0)$. Тогда величина энергии перехода через один барьер ΔQ_{bar} при температуре T как в прямую, высокотемпературную сторону при $\Delta Q < \Delta Q_{bar}$, так и в обратную, низкотемпературную, сторону при $\Delta Q > \Delta Q_{bar}$ будет равна абсолютной величине разности $\Delta Q_{bar}^* - \Delta Q^*$, т.е. энергии активации процесса спонтанной графитизации при температуре T будет равна $E_{ac}^* = \frac{3}{8}|\Delta Q_{bar} - \Delta H^0(T)|$ и, следовательно, больцмановский фактор вероятности для энергии активации E_{ac}^* будет иметь вид $C \exp(-E_{ac}^*/kT) = C \exp\left(\frac{3}{8}|\Delta Q_{bar} - \Delta H^0(T)|/RT\right)$.

Условием нормировки полученного выражения является исключение влияния больцмановского фактора при $\Delta Q_{bar} = 0$, т.е. $C \exp\left(-\frac{3}{8} \frac{|\Delta Q_{bar} - \Delta H^0(T)|}{RT}\right)_{\Delta Q_{bar}=0} = 1$, откуда значение нормировочного коэффициента будет равно $C = \exp\left(\frac{3}{8} \Delta H^0(T)/RT\right)$. Тогда нормированный больцмановский фактор будет иметь вид

$$W = \exp \left[\frac{3}{8RT} (\Delta H^0(T) - |\Delta Q_{bar} - \Delta H^0(T)|) \right].$$

экспериментальные данные [3] величин барьера $\Delta Q_{bar} = 38.45 \text{ kJ/mol}$ и константы скорости реакции $A_0 = 1.55 \cdot 10^{49} / \text{min} = 2.58 \text{ s}^{-1}$.

Результаты расчета в виде кривой 3 представлены на рис. 1 (в координатах $\ln(d\alpha/dt)$, T^{-1}) и на рис. 7 (в координатах $d\alpha/dt$, T), из которых видно, что уравнение (13) правильно описывает характер изменения скорости графитизации в зависимости от температуры. При температурах $T < 1900$ К графитизация находится практически за пределами чувствительности экспериментального метода и ее скорость начинает возрастать только после $T > 1900$ К. Этот рост продолжается до достижения пороговой температуры T_{bar} , после чего кривая скорости графитизации претерпевает излом. Если при этом учесть, что в качестве основы для получения решения использовался полуэмпирический потенциал МАВ вида $U \sim r^{-4} - r^{-6}$, заведомо обладающий определенной неточностью, а разброс экспериментальных данных по высокотемпературной графитизации составляет 10–20%, то полученное теоретическое описание процесса графитизации с помощью уравнения (13) можно считать в высокой степени адекватным реальному процессу.

Таким образом, спонтанная графитизация, сопровождающаяся взрывообразным разрушением алмазного кристалла, представляет собой процесс, идущий, в соответствии с уравнением (13), в области температур, превышающих пороговое значение T_{bar} , за ”пределом точности” межатомных связей в решетке алмаза. Наличие в межатомном взаимодействии силового барьера (”предела прочности” связи), определяющего пороговое значение энергии преодоления этого барьера $\Delta Q_{bar} \Leftrightarrow T_{bar}$, приводит к тому, что процесс графитизации идет как бы с двумя резко различающимися энергиями активации и соответствующими им константами скорости реакции, хотя на самом деле описывается уравнением (13) с единственной для всего процесса константой скорости A_0 и энергией диссоциации D_0 , т.е. описывается единой (без сшивания) кривой.

Список литературы

- [1] M. Seal. Phys. Stat. Sol. **3**, 658 (1963).
- [2] T. Evans. Changes produced by High Temperature Treatment of Diamond // The Properties of Diamond Academi Press (1979). P. 403–424.
- [3] В.Д. Андреев, Ю.И. Созин, Т.Д. Оситинская. Сверхтвердые материалы **4**, 36 (1995).
- [4] В.Р. Малик, Л.П. Ефимович. Сверхтвердые материалы **3**, 27 (1983).
- [5] Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. Наука, М. (1978). **2**. Кн. 1. 204 с.
- [6] Физические свойства алмаза / Под ред. Н.В. Новикова. Наук. думка, Киев (1987). 190 с.
- [7] В.Д. Андреев, В.Р. Малик. Сверхтвердые материалы **2**, 5 (1987).
- [8] R.W. Lynch, H.G. Drickamer. J. Chem. Phys. **44**, *1*, 181 (1966).
- [9] М.Н. Павловский. ФТТ **13**, *4*, 893 (1971).
- [10] И.В. Александров, А.Ф. Гончаров, А.Н. Зисман, С.М. Стишов. ЖЭТФ **93**, *2(8)*, 680 (1987).
- [11] S. Fahy, S.G. Louie. Phys. Rev. **B36**, *6*, 3373 (1987).
- [12] H.J. McSkimin, P.Jr. Andereatch. J. Appl. Phys. **43**, *7*, 2944 (1972).
- [13] М.Н. Grimsditch, А.К. Ramdas. Phys. Rev. **B11**, 3139 (1975).
- [14] В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. Кинетическая природа прочности твердых тел. Наука, М. (1974). 560 с.
- [15] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Ч. 1. Наука, М. (1976). 584 с.
- [16] H. Eyring, F.W. Cagle. Z. Electrochem. **56**, 480 (1952).