

05

Фазовая диаграмма углерода с областью метастабильных состояний жидкий углерод—алмаз

© А.Ю. Башарин, В.С. Дождииков, А.В. Кириллин,
М.А. Турчанинов, Л.Р. Фокин

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва
E-mail: ayb@iht.mpei.ac.ru

Поступило в Редакцию 13 января 2010 г.

В структуре твердого углерода, полученного закалкой жидкой фазы при давлении среды (0.012 GPa) значительно ниже давления существования стабильного алмаза, обнаружен метастабильный кубический алмаз. Предполагается, что он образуется при возврате (рекалесценции) переохлажденного жидкого углерода к температуре плавления метастабильного алмаза T_{dm} , за счет более низкого энергетического барьера для образования алмаза по сравнению с барьером для образования графита. Сравнением расчетных значений энергий Гиббса метастабильных фаз найдено оценочное значение $T_{dm} = 4160 \pm 50$ К. Впервые на фазовых диаграммах углерода (полученных разными авторами) построены метастабильные продолжения линии плавления алмаза до давления 0.012 GPa в виде аналитических кривых, описываемых двухпараметрическим уравнением Симона.

В работе [1] высокоориентированный пиролитический графит был расплавлен импульсом лазера длительностью 1 ms, мощностью 10 kW с длиной волны излучения $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$ при давлении среды (газообразный гелий) $p_0 = 0.012$ GPa. После остывания до комнатной температуры на поверхности кратера диаметром около 1 mm наблюдались так называемые поверхностные периодические структуры (ППС) — зоны с характерным одномерным рельефом глубиной 100 nm с одинаковым периодом $0.75 \mu\text{m}$, близким к λ . Как правило, ППС возникают в расплавах в результате интерференции лазерного излучения с поверхностной периодической волной (ПЭВ) и фиксируются в твердом веществе, образованном при затвердевании жидкости [2]. Зоны кратера, в которых были обнаружены ППС, использовались для изготовления реплик. По картине дифракции электронов в просвечивающем микро-

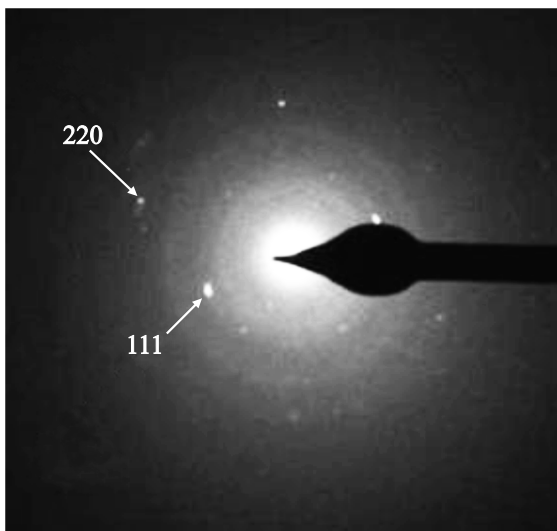


Рис. 1. Картина электронной дифракции реплики углерода из области кратера.

скопе TECNAI-12 (ПЭМ) на изготовленных репликах были определены метастабильные при нормальных условиях твердые фазы, такие как карбин, чаоит, фаза C8 [1].

В настоящей работе были продолжены микроскопические исследования полученных реплик и в дифракционной картине некоторых реплик обнаружены рефлексы, показанные на рис. 1. Проведенный расчет межплоскостных расстояний позволил связать полученную дифракционную картину с плоскостями (111) и (220) кубического алмаза. Расчет проводился с учетом инструментальной постоянной ПЭМ, определенной по дифракции электронов на золоте. Глубина переплавленной зоны, равная $3\ \mu\text{m}$, определялась на шлифе, выполненном травлением области кратера по нормали к его поверхности ионами галлия в электронном микроскопе SMA-Quanta 3DFEG.

В работе [1] было предположено, что образование метастабильных фаз (карбина и чаоита) связано с полимерной структурой жидкого углерода. Однако эта гипотеза никак не объясняет образование алмаза при давлении среды значительно ниже давления в стабильной „алмазной“ области фазовой диаграммы углерода. По-видимому, природа этого

явления более разнообразна и во внимание должны приниматься не только структура жидкости, но и различные пути ее перехода в твердую фазу.

В данной работе делается допущение о переохлаждении жидкого углерода в эксперименте [1], что, возможно, и объясняет удивительный на первый взгляд факт появления в твердой фазе алмаза, а не графита. Превышение термодинамического потенциала (энергии) Гиббса G_{liq} , переохлажденного до температуры T^* , жидкого углерода над потенциалом Гиббса метастабильного алмаза G_d при $p_0 = 0.012$ ГПа, может являться движущей силой образования последнего. Рассмотрим переход от переохлажденной жидкости с термодинамическим потенциалом G_{liq} к равновесной фазе (графиту) с наименьшим потенциалом G_g при данных температуре и давлении как переход, идущий через все промежуточные метастабильные состояния путем ступенчатого снижения потенциала G по правилу ступеней Оствальда [3]. В этом случае адиабатический процесс рекалесценции переохлажденного жидкого углерода от температуры T^* может „застрять“ на температуре плавления метастабильного алмаза T_{dm} и не преодолеть барьера, необходимого для перехода к температуре плавления графита T_{gm} , равной 5000 К [4]. Двухфазная система, возникающая при такой рекалесценции, уже будет состоять из переохлажденной жидкости и метастабильного алмаза, доля которого будет увеличиваться при остывании расплава.

Проведенный термодинамический анализ позволил выполнить оценку значения температуры T_{dm} . Эта оценка проводилась аналитически из условия равенства $G_{liq}(T)$ и $G_d(T)$, построенных для p_0 . Экстраполяция справочных данных по $G_{liq}(T)$ [4] для жидкого углерода ниже $T_1 = 5000$ К и метастабильного алмаза выше $T_1 = 2500$ К выполнялась с помощью известной зависимости $G(T) = (H_{T_1} + \Delta H) - T(S_{T_1} + \Delta S)$, где изменения энтальпии и энтропии находились с помощью соотношений $\Delta H = C_p(T - T_1)$ и $\Delta S = C_p \ln(T/T_1)$, а C_p — средние для температурных диапазонов значения изобарной теплоемкости. Согласно [4], было принято: $C_p^{liq} \approx 27.0$ Дж/(моль · К) для жидкого углерода и $C_p^d \approx 25.7$ Дж/(моль · К) для алмаза. На рис. 2 показаны построенные таким образом зависимости энергий Гиббса $G_g(T)$, $G_{liq}(T)$ и $G_d(T)$ в области температур 3000–5500 К. Как видно из рисунка, равенство $G_{liq}(T) = G_d(T)$ достигается при температуре $T_{dm} \approx 4160$ К. Разброс значений этой величины, вызванный неопределенностью в C_p^d и C_p^{liq} , по нашим оценкам, составляет около 50 К. Заметим, что область экстраполяции теплоемкости алмаза по температуре превышает дебаевскую

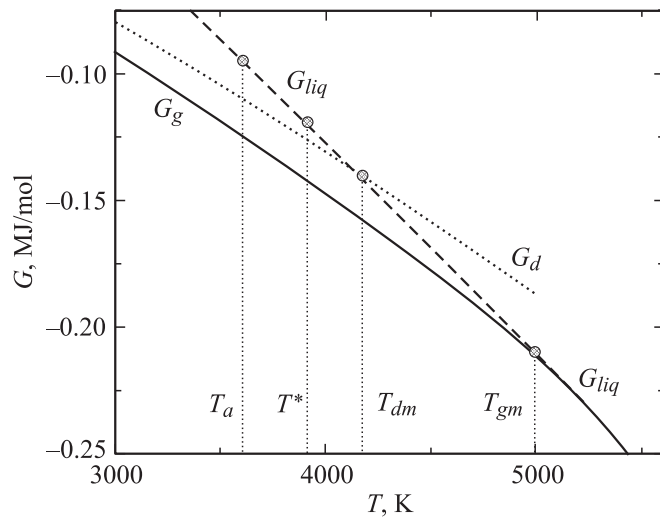


Рис. 2. Температурные зависимости потенциалов Гиббса графита (G_g), метастабильного жидкого углерода (G_{liq}) и алмаза (G_d) при 0.012 GPa: T_a — температура аморфизации жидкого углерода; T_{gm} — температура плавления графита по данным [4].

температуру алмаза $\Theta_d = 2250$ К [5], выше которой C_p^d изменяется относительно слабо. В работе [6] получено значение теплоемкости жидкого углерода $C_p^{liq} \approx 50.4$ J/(mol · K), но оно относится к значительно более высоким значениям давления жидкого углерода: 1–3 GPa, и вопрос применимости этого значения для жидкости с давлением 0.012 GPa является открытым. Оцененное нами значение T_{dm} лежит выше предельной температуры переохлаждения (аморфизации) жидкого углерода, которая составляет [7] ($T_a \approx 2/3 T_{gm}$) 3300 К, что также не исключает возможности кристаллизации в алмаз жидкого углерода, переохлажденного до температуры $T^* < T_{dm}$.

Полученное значение T_{dm} может быть использовано в качестве базы для сравнения имеющихся в научной литературе версий линий сосуществования равновесных фаз алмаза и жидкого углерода (линий плавления алмаза) $p_d(T)$. Для этого аналитически строились продолжения известных линий в область более низких значений температуры,

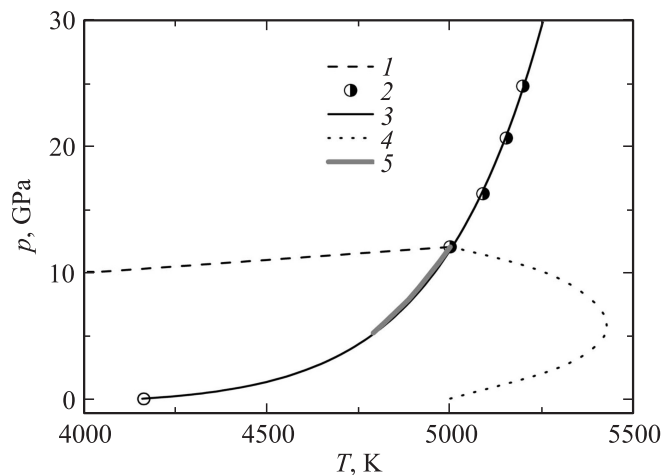


Рис. 3. Фазовая диаграмма углерода. По данным [9]: 1 — линия сосуществования алмаза и графита; 2 — наиболее надежные экспериментальные значения на линии плавления, использованные при построении линии 3; 4 — линия сосуществования графита и жидкого углерода; 5 — метастабильное продолжение линии плавления алмаза. 3 — линия плавления алмаза, полученная в настоящей работе: открытый кружок — точка с абсциссой T_{dm} .

при которых эти фазы сосуществуют в метастабильном состоянии. Для этого точки на линии сосуществования равновесных фаз обрабатывались вместе с найденной точкой с координатами $p_0 = 0.012$ ГПа, $T_{dm} = 4160$ К методом нелинейной МНК-аппроксимации в виде двухпараметрического уравнения Симона, которое является общеупотребительной формой представления линий фазового равновесия [8]:

$$p = p_0 + a \left[\left(\frac{T}{T_{dm}} \right)^c - 1 \right]. \quad (1)$$

В результате такой обработки рассчитывались неизвестные параметры уравнения Симона: a и c , наилучшим образом описывающие совокупность всех точек. На рис. 3 в качестве примера показан результат такой обработки для экспериментальных данных из работы Банди [9]. В табл. 1 сведены значения параметров a и c , рассчитанные по линиям равновесия фаз $p_d(T)$ из работы [9] и полученные методами

Таблица 1. Параметры уравнения Симона, найденные с учетом данных $p_d(T)$ из работ [9–13] и соответствующие оценки производной $(dp/dT)_{dm}$

Источник	a , GPa	c	$(dp/dT)_{dm}$, GPa/K
Экспериментальная $p_d(T)$			
[9]	041	18.42	0.0018
$p_d(T)$ по результатам молекулярно-динамического моделирования			
[10]	4.01	21.20	0.021
[11]	58.25	1.94	0.027
[12]	13.62	4.72	0.015
[13]	13.73	4.11	0.014

молекулярной динамики: с потенциалом Бреннера [10], LCBOP [11] и квантово-механическими расчетами [12,13].

В той же таблице приведены оценки производных $(dp/dT)_{dm} = a c / T_{dm}$ в точке p_0, T_{dm} для рассматриваемого семейства линий $p_d(T)$. Обращает внимание, что значения этих производных, рассчитанные по экспериментальным точкам [9], на порядок меньше значений производных, полученных по теоретическим работам [10–13]. Для анализа этого факта нами был выполнен альтернативный расчет $(dp/dT)_{dm}$ в той же точке с помощью известного уравнения Клайперона–Клаузиуса: $(dp/dT)_{dm} = \Delta H_{liq-d} / (T_{dm} \Delta V_{liq-d})$. Данные для теплоты плавления метастабильного алмаза ΔH_{liq-d} были взяты из работы [9]. Для расчета скачка объема $\Delta V_{liq-d} = V_{liq} - V_d$ за основу были приняты плотность твердого алмаза $\rho_d = 3.5 \text{ g/cm}^3$ [5] при комнатной температуре и оценка плотности жидкого углерода при $p_0 = 0.012 \text{ GPa}$ и температуре около 5000 K $\rho_{liq} = 1.5 \pm 0.3 \text{ g/cm}^3$. Последнее значение рассчитано как среднее по данным различных работ, но близкое к данным обзора экспериментов из работы [14]. Значения объемов V_{liq}, V_d в точке перехода были получены с учетом поправок на термическое расширение алмаза при его нагреве от 2500 до 4160 K и сжатие жидкого углерода при его охлаждении от 5000 до 4160 K . Используемые при расчете свойства имеют значительную неопределенность: $10\text{--}20\%$, что приводит к погрешности $40\text{--}50\%$ в полученной с помощью альтернативного подхода оценке производной $(dp/dT)_{dm} \approx 0.0066 \text{ GPa/K}$. Это значение находится примерно посередине между результатами расчета

Таблица 2. Рекомендуемые данные на расширенной линии плавления алмаза

p , GPa	0.012	0.089	0.75	2.21	5.32	11.73	24.59	49.69
T , К	4160	4200	4400	4600	4800	5000	5200	5400

производной по экспериментальным [9] и расчетным [10–13] данным. Отмеченные расхождения $(dp/dT)_{dm}$ свидетельствуют об отсутствии согласованности термодинамических величин на линии плавления алмаза при низких и высоких давлениях и между экспериментальными и расчетными работами. Одной из причин такого рассогласования может являться то, что при построении $p_d(T)$ в работе [9] был выполнен достаточно произвольный перенос всей кривой по шкале температур в сторону высоких температур.

Несмотря на это, надо отметить, что в работе [9] приводится взаимосогласованный набор экспериментальных линий равновесия графит–жидкость, алмаз–жидкость, графит–алмаз и параметров тройных точек. В этой ситуации целесообразно предложить расширенную фазовую диаграмму углерода, опирающуюся на данные Банди с одной стороны и полученную в настоящей работе линию плавления алмаза с областью метастабильных состояний равновесия метастабильный жидкий углерод–метастабильный алмаз, показанную на рис. 3, с другой стороны. В табл. 2 приведены значения параметров указанной линии плавления алмаза в диапазоне температур 4160–5400 К, рассчитанные по уравнению (1) с параметрами a и c , приведенными в табл. 1.

В научной литературе практически отсутствуют сведения относительно характера метастабильного продолжения линии плавления алмаза $p_d(T)$. На диаграмме Банди [9] линия $p_d(T)$ продолжена ниже тройной точки графит–алмаз–жидкость примерно до 5 GPa (рис. 3). В настоящей работе на основе термодинамического подхода удалось продолжить линию плавления алмаза в область метастабильных состояний до давления 0.012 GPa, что, на наш взгляд, является существенным вкладом в построение фазовой диаграммы углерода „снизу“. При этом были использованы достаточно достоверные свойства метастабильного алмаза и жидкого углерода в области относительно низких давлений, по которым и определялась T_{dm} .

Вместо с тем необходимо отметить, что выполненные построения метастабильных продолжений $p_d(T)$ как для данных, приведенных

в [9], так и для работ [10–13] имеют предварительный характер и дальнейшее приближение должно быть связано с экспериментальным уточнением значения температуры T_{dm} , а также всего комплекса свойств конденсированного углерода.

Полученный в эксперименте затвердевший из жидкого углерода при давлении 0.012 GPa метастабильный алмаз явился толчком к выполнению данной работы. Несмотря на то что для углерода, это, возможно, первая попытка рассмотрения равновесия переохлажденный жидкий углерод–метастабильный алмаз, образование метастабильных фаз из переохлажденного расплава не является уникальным явлением. Общеизвестно, например, образование метастабильной моноклинной серы при переохлаждении расплава ниже 95°C [6]. Необходимо отметить, что разработанный подход в будущем может быть распространен и на другие найденные нами [1] метастабильные фазы (карбин и C8), что наряду с уточнением их свойств будет способствовать нахождению параметров фазовых равновесий этих форм углерода.

Авторы считают приятным долгом выразить благодарность В.Т. Дубинчуку за идентификацию кристаллов метастабильного алмаза методами электронографии.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы РАН, РФФИ (гранты №№ 07-08-00744-а, 07-08-12170-офи).

Список литературы

- [1] Башарин А.Ю., Дождиков В.С., Дубинчук В.Т. и др. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. № 9. С. 84.
- [2] Вейко В.П., Либенсон М.Н., Червяков Г.Г., Яковлев Е.Б. Взаимодействие лазерного излучения с веществом / Под ред. В.И. Конова. М.: Физматлит, 2008. С. 211.
- [3] Chung S.Y., Kim Y.M., Kim J.G., Kim Y.J. // Nature Physics. 2009. N 5. P. 68.
- [4] Gurvich L.V., Veyts I.V., Alcock C.B. Thermodynamic Properties of Individual Substances. 4th ed. Hemisphere Publishing Corporation. 1990. V. 2. Part 2. 372 p.
- [5] Бабичев А.П. и др. Физические величины: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [6] Savvatimskiy A.I. // Carbon. 2005. N 43. P. 1115.
- [7] Herlach D. et al. Metastable Solids from Undercooled Melts. Elsevier, 2007. 432 p.

- [8] Скрипов В.П., Файзулин М.З. Фазовые переходы жидкость–пар и термодинамическое подобие. М.: Физматлит, 2003. 160 с.
- [9] Bundy F.P., Bassett W.A. et al. // Carbon. 1996. V. 34. N 2. P. 141.
- [10] Glosli J.N., Ree F.H. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. N 1. P. 441.
- [11] Ghiringhelli L.M., Valeriani C. et al. // Molecular Phys. 2008. V. 106. N 16–18. P. 2011.
- [12] Wang X., Scandolo S., Car R. //Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. P. 185701.
- [13] Correa A.A., Bonev S.A., Galli G. // PNAS. 2006. V. 103. N 5. P. 1204.
- [14] Savvatimskiy A.I. // J. Phys.: Cond. Matter. 2008. V. 20. P. 114112.