

**К КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА
СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА В ОБЛАСТИ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ В
БЕЗДИФфуЗИОННОМ И ДИФфуЗИОННОМ
ПРИБЛИЖЕНИЯХ**

А.Н. АВАГЯН^{1*}, А.В. ОВСЕПЯН², Г.Г. АРУТЮНЯН², М.С. САКАНЯН²

¹Институт общей и неорганической химии НАН Армении, Ереван, Армения

²Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: almaz-synthesis@mail.ru

(Поступила в редакцию 17 ноября 2022 г.)

Проанализированы результаты синтеза алмаз из графита в промышленных объемах (2×10^8 каратов) на базе ПО Алмаз г. Ереван, Армения в течение десяти лет. Используются теоретические исследования в области физики фазовых переходов первого рода. Оставаясь в модели переходного состояния, с помощью уравнений Фоккера–Планка, Зельдовича–Френкеля описан процесс роста алмаза. Образование зародыша фазы углерода алмаз рассматривается как результат прямого фазового перехода графит–алмаз в условиях высоких давлений и температур.

1. Введение

Практическая реализация синтеза алмаза связана с физическим осмыслением механизма образования алмаза, процессов его зарождения и роста. В настоящее время промышленная технология синтеза связана с использованием аппаратуры, которая способна обеспечить высокие давление и температуру. В качестве источника углерода для формирования кристаллов используется графит в присутствии металлов VIII группы периодической системы элементов и сплавов на их основе. Традиционный процесс кристаллизации алмаза происходит в области высоких статических давлений, что обеспечивает стабильность фазы углерода – алмаз и термодинамическую метастабильность фазы углерода – графит. Ясно, что термодинамически необходимое и достаточное условие равновесия двух фаз – это равенство их химических потенциалов μ . В термодинамическом равновесном состоянии алмаза и графита $\mu_\alpha = \mu_\beta$, где α относится к алмазу, а β к графиту. В общепринятой модели раствор-расплавного роста алмаза разность химических потенциалов достигается пересыщением углерода в расплаве-катализаторе. Процесс кристаллизации алмаза при высоком давлении можно разделить на два типа: кристаллизация – рост алмаза как прямой (безкатализаторный, бездиффузионный) переход углерода из состояния графит в состояние алмаз,

кристаллизация алмаза в присутствии металлов VIII группы (растворителей-катализаторов, диффузионный) переход.

Наиболее распространенным и реализуемым в промышленности является 2-й тип процесса, который, в свою очередь, можно условно разделить на четыре этапа: а) образование зародыша алмаза как результат прямого фазового перехода графит–алмаз [1]; б) растворение углеродного вещества в металле; в) диффузная транспортировка атомов углерода к растущему зародышу алмаза (диффузионный механизм); г) кристаллизация (рост алмаза).

При синтезе алмаза транспортировка углерода к растущему кристаллу может осуществляться следующим образом:

- рост кристалла алмаза за счет диффузионного притока атомов углерода к поверхности растущего кристалла (этот механизм характерен для высоких температур вблизи линии равновесия графит–алмаз), где углерод растворяется до атомов;
- смешанный диффузионный поток, включающий одновременно как поток отдельных атомов углерода, так и углеродных кластеров и разных микрогруппировок атомов углерода к поверхности растущего кристалла.

Такое явление наблюдается при «средних» температурах синтеза. Высокие, средние и низкие температуры синтеза лежат внутри температурного поля стабильности алмаза на фазовой диаграмме углерода. Отметим, что в качестве металлов растворителей в основном используются Fe, Co, Ni, Mg и т.д. и их сплавы в различных комбинациях, которые существенно влияют на величину P и T параметров синтеза а также на качество и количество синтезируемых кристаллов алмазов [2–11].

В настоящее время ведутся работы по нахождению более эффективных растворителей – катализаторов. Однако несмотря на большое количество экспериментальных работ, теоретический анализ кинетики роста кристаллов алмаза недостаточно освещен.

Целью настоящей работы является попытка теоретического описания процесса роста алмаза, получения аналитических выражений для скоростей роста и функций распределения по размерам, что позволит оптимально выбирать параметры P и T синтеза в области термодинамической стабильности алмаза.

2. Бездиффузионный тип перехода графит-алмаз

Рассмотрим второй безкатализаторный тип, оставаясь в рамках модели переходного состояния. Имеем для потоков атомов к поверхности растущего кристалла и от нее

$$I_1 = n_\alpha \omega_\alpha e^{-U_1/KT}, \quad I_2 = n_\beta \omega_\beta e^{-U_1/KT}, \quad (1)$$

$$\frac{dn}{dt} = I_1 - I_2, \quad \frac{dn}{dt} > 0. \quad (2)$$

Здесь n_α, n_β и $\omega_\alpha, \omega_\beta$ числа атомов углерода и частоты их колебаний для внутренней и внешней областей у поверхности растущего алмазного центра, или частота попыток атома перевалить через энергетический барьер раздела фаз α и β .

Изменение энергии активации элементарного акта присоединения атома углерода к поверхности растущего алмазного центра запишем в виде:

$$\frac{1}{2KT} [\Delta F(n+1) - \Delta F(n)] \frac{1}{2KT} \frac{d\Delta F}{dn}, \quad (3)$$

$$\frac{dn}{dt} = -2n\omega e^{-\frac{u_1}{kT}} Sh \left[\frac{1}{2KT} \frac{d\Delta F(n)}{dn} \right]. \quad (4)$$

Для малых значений аргумента $Shx = x$

$$\frac{1}{2KT} \frac{d\Delta F(n)}{dn} \ll 1, \quad (5)$$

$$\frac{dn}{dt} = -2n_s \omega e^{-\frac{u}{kT}} \frac{1}{KT} \frac{d\Delta F(n)}{dn}. \quad (6)$$

Максимальное значение $\omega = kT_D/h$, где h – постоянная Планка, среднее значение $\omega = 3kT_D/(4h)$. В нашем случае процесса роста алмаза, значение ω , которое при эффективном протекании процесса кристаллизации алмаза то же, что при реализации условий перехода графит–алмаз проходит при значениях ω_{max} так, что в рамках модели растущего сферического центра новой алмазной фазы имеем $\omega = \omega_{max}$ и

$$\frac{dn}{dR} = 3 \frac{R^2}{r_a}, \quad n = \frac{(4/3)\pi R^3}{(4/3)\pi r_a^3} = \frac{R^3}{r_a^3}, \quad n_s = \frac{4\pi R^2}{\pi r_a^2} = 4 \frac{R^2}{r_a^2}, \quad (7)$$

где n_s – количество поверхностных атомов углерода, R – радиус сферического центра алмазной фазы, r_a – радиус атома углерода 0.77 Å. Учитывая (7) и (6), получим

$$\frac{dR}{dt} = -4 \frac{R^2}{r_a^2} \left(\frac{dR}{dn} \right)^2 \frac{d\Delta F(R)}{dR} \frac{\omega}{kT} e^{-U/kT}. \quad (7a)$$

Определим выражение $\frac{d\Delta F(R)}{dR}$. Из общих соображений полное изменение сво-

бодной энергии системы при образовании центра новой фазы, содержащего n атомов, запишем следующим образом

$$\Delta F(n) = -\Delta F_v + \Delta F_s, \quad (8)$$

где ΔF_v – изменение объемной свободной энергии. ΔF_s – изменение поверхностной свободной энергии

$$\Delta F(R) = -\frac{4}{3}\pi R^3 \Delta F_0 + 4\pi R^2 \sigma_s, \quad (9)$$

где ΔF_0 – изменение свободной энергии при фазовом переходе графит–алмаз на единицу объема. В результате получим скорость роста сферического центра алмазной фазы

$$\frac{dR}{dt} = \frac{16\pi r_a^4 e^{-U/(kT)}}{9hT} T_0 \Delta F_0 \left(1 - \frac{r_{кр}}{R} \right), \quad (10)$$

где $r_{кр} = 2\delta/\Delta F_0$ критический радиус зародыша алмаза в рассматриваемой модели сферического центра фазы алмаз. Таким образом, при $R < r_{кр}$ зародыш фазы алмаз уменьшается $dR/dt < 0$, а при $R > r_{кр}$ зародыш фазы алмаз растет $dR/dt > 0$.

Для более общего анализа процесса зарождения и роста алмаза в области его термодинамической стабильности следует учесть тот факт, что процесс происходит при высоких давлениях. Экспериментально установленные данные по фазовым состояниям углерода позволили получить достаточно точную фазовую диаграмму углерода, где видна сильная зависимость фазового состояния углерода (графит, лонсдейлит, алмаз, карбин и т.д.) от интенсивных термодинамических параметров (давление P и температура T).

Бездиффузионный рост алмаза из графита происходит по разным данным при давлениях 13–20 ГПа и температурах 2200–3000 К [12] по схеме образование зародыша алмаза как результат прямого фазового перехода графит–алмаз, вероятно мартенситного типа, и последующего наращивания массы кристалла алмаза в модели переходного состояния [1] (присоединением атомов углерода к состоянию алмаз из состояния графит). В камере высокого давления, где происходит рост алмаза из графита, мы фактически имеем смесь критических и закритических зародышей алмаза в графитовой среде под высоким давлением, что позволяет оценивать систему как 2-х компонентный твердый «раствор», и рассматривать процесс, с точки зрения термодинамики деформированного состояния [13, 14]. Учитывая тот факт, что процесс синтеза – роста кристаллов алмаза происходит при $T = \text{const}$ и P в диапазоне 13–20 ГПа (процесс в сжатом состоянии) для упруго напряжённого состояния [13] удельная свободная энергия F_0 выразится через ε_{ik} – тензор деформации, σ_{ik} – тензор напряжений и ϕ – химический потенциал

$$dF_0 = \sigma_{ik} d\varepsilon_{ik} + \phi dn, \quad (11)$$

где n – число атомов, переходящих из фазы графит в фазу алмаз.

Установим связи между ε_{ik} , σ_{ik} и ϕ :

$$\left(\frac{\partial F_0}{\partial \varepsilon_{ik}} \right)_{n, T} = \sigma_{ik}, \quad (12)$$

$$\left(\frac{\partial F_0}{\partial n} \right)_{\varepsilon_{ik}, T} = \phi. \quad (13)$$

Определим вид термодинамического потенциала известным соотношением из термодинамики деформируемого тела [13]

$$\phi = F_0 - \frac{\partial F_0}{\partial \varepsilon_{ik}} \varepsilon_{ik} = F_0 - \sigma_{ik} \varepsilon_{ik}. \quad (14)$$

Для удельного термодинамического потенциала используем выражение [14, 28]

$$\phi = \phi_0 - \frac{\sigma_{ee}^2}{18K} - \frac{1}{4\mu} \left(\sigma_{ik}^2 - \frac{1}{3} \sigma_{ee}^2 \right) - \alpha \sigma_{ee}. \quad (15)$$

где ϕ_0 – термодинамический потенциал в отсутствии напряжений (давления), σ_{ik} – тензор напряжений, K – модуль всестороннего сжатия, μ – модуль сдвига,

$\alpha = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V}$ – объемный эффект. Оставаясь в модели сферического центра зародыша фазы алмаз, следует вычислить две компоненты тензора напряжений в фазах алмаз и графит γ_α и σ_{rr} , что позволит найти

$$\Delta\phi_0 = \phi^{(\alpha)} - \phi^{(\gamma)},$$

где $\phi^{(\alpha)}$ – термодинамический потенциал фазы алмаз, $\phi^{(\gamma)}$ – термодинамический потенциал фазы графит. Учитывая энергию, затраченную на создание поверхности раздела фаз графит–алмаз S , получим

$$\Delta\phi = \int \Delta\phi_0 dV + \delta S. \quad (16)$$

Сферическая симметрия данной системы позволяет, используя известные термодинамические выражения, рассматривать как объемные изменения σ_{rr} , связанные с превращением графит–алмаз, так и термическую дилатацию при нагреве системы [14]

$$\sigma_{rr} = -\frac{2E}{(1-V)r^3} \int_0^r f(x)x^2 dx + \frac{C_1 E}{1-2V} - \frac{2C_2 E}{(1+V)r^3}, \quad (17)$$

$$\sigma_{rr} = \frac{E}{(1-V)r^3} \int_0^r f(x)x^2 dx + \frac{C_1 E}{1-2V} + \frac{C_2 E}{(1+2V)r^3} - \frac{f(r)E}{1-V}. \quad (18)$$

Здесь E – модуль упругости, $f(x)$ – распределение температурной деформации, C_1, C_2 – постоянные интегрирования, которые определяются из граничных условий, налагаемых на σ_{rr} :

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{rr}(0) &\neq \infty \\ \sigma_{rr}(R) &= -P \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

где P – давление в области протекания процесса, R – внешний радиус рассматриваемой области.

В рассматриваемом случае

$$f(r) = \alpha \text{ при } 0 < r \leq R_\alpha,$$

$$f(r) = 0 \text{ при } r > R_\alpha,$$

где R_α – радиус области занятой фазой алмаз. Из граничных условий (19) следует $C_2 = 0$,

$$C_1 = \frac{1-2\nu}{E} \left[-P + \frac{2E}{(1-\nu)R^3} \int_0^R f(x)x^2 dx \right], \quad (20)$$

$$\sigma_{ll} = \sigma_{rr} + 2\sigma_{\theta\theta} = -3P - \frac{2f(r)E}{1-\nu}. \quad (21)$$

Здесь ν – коэффициент Пуассона.

Определив линейное напряжение для деформации, т.е. дилатации, получим

$$\varepsilon_{ll} = \frac{1}{E}(1-2\nu)\sigma_{ll} + 3f(r) = -3(1-2\nu)\frac{P}{E} + \frac{(1+\nu)}{(1-\nu)}f(r) + \frac{2(1-2\nu)}{1-\nu} \frac{R_\alpha^3}{R^3}. \quad (22)$$

Внутри центра фазы алмаз

$$\varepsilon_{ll} = -3(1-2\nu)\frac{P}{E} + \frac{1+\nu}{1-\nu}\alpha + 2\frac{1-2\nu}{1-\nu}\frac{R_\alpha^3}{R^3}. \quad (23)$$

Вне центра фазы алмаз при $R \gg R_\alpha$ дилатация отсутствует. Для удельного термодинамического потенциала воспользуемся известным соотношением [13]

$$\sigma_{ik}^2 - \frac{1}{3}\sigma_{ii}^2 = \frac{2}{3}(\sigma_{\tau\tau} - \sigma_{rr})^2. \quad (24)$$

Согласно (17), напряжение сдвига σ_μ выражается как

$$\sigma_\mu = \sigma_{\tau\tau} - \sigma_{rr} = -\frac{f(r)E}{1-\nu} + \frac{3E}{(1-\nu)r^3} \int_0^r f(r)x^2 dx. \quad (25)$$

Внутри алмазного центра при $r < R_\alpha$

$$\sigma_\mu = \sigma_{\tau\tau} - \sigma_{rr} = 0,$$

а при $r > R_\alpha$

$$\sigma_\mu = \sigma_{\tau\tau} - \sigma_{rr} = \frac{E}{1-\nu} \frac{R_\alpha^3}{r^3}. \quad (26)$$

Определив все необходимые физические величины, можно вычислить $\Delta\phi$:

$$\begin{aligned} \Delta\phi = & -\Delta\phi_0 \frac{4}{3} \pi R_\alpha^3 + 4\pi\sigma R_\alpha^2 - 4\pi \int_0^R \left\{ \frac{1}{18K} \left[3P + \frac{2f(x)}{1-\nu} \right] \right. \\ & \left. + \frac{1}{6\mu} \left[-\frac{f(x)E}{1-\nu} + \frac{3E}{(1-\nu)x^3} \int_0^x f(\xi)\xi^2 d\xi \right] + \alpha \left[+3P - \frac{2f(x)E}{1-\nu} \right] \right\} x^2 dx. \end{aligned} \quad (27)$$

Проведя вычисления и переходя к пределу $R \rightarrow \infty$, имеем

$$\Delta\phi = \left(\Delta\phi_0 + 3P\alpha + \frac{E\alpha^2}{1-\nu_\alpha} \right) \frac{4}{3} \pi R_\alpha^3 + \sigma 4\pi R_\alpha^2. \quad (27a)$$

Из условия

$$\frac{d\Delta\phi}{dR_\alpha} = 0, \quad R_{\text{крит}} = \frac{2\sigma}{\Delta\phi_0 + 3P} + \frac{E\alpha^2}{1-\nu_\alpha} \quad (R_{\text{крит}}) \quad (28)$$

следует условие фазового равновесия $R_{\text{крит}} = \infty$, таким образом

$$K\Delta\phi_0 + 3\pi P_\alpha + \frac{E\alpha^2}{1-\nu_\alpha} = 0, \quad (29)$$

где K – коэффициент согласования размерностей всех трех слагаемых, $\nu_\alpha = 1/20$ – коэффициент Пуассона алмаза. Вопрос появления критических, закритических и докритических зародышей алмазной фазы рассмотрен в работе [1] как результат прямого фазового перехода графит–алмаз в локальных зонах пиковых значений давлений и температур и скорее всего является фазовым переходом мартенситного типа. Понятно, что в объеме растущего зародыша алмаза атомы углерода находятся в состоянии $sp-3$ – гибридизации – алмаз.

3. Кинетический аспект бездиффузионного фазового перехода графит–алмаз, рост кристаллов алмаза в области термодинамической стабильности

Следует отметить, что вопросу образования новой фазы и ее роста посвящены фундаментальные работы, в которых заложены основы современных представлений физики фазовых состояний. В нашем случае образование алмаза из графита в условиях высоких давлений и температур (область термодинамической стабильности алмаза (13–20 ГПа, $T = 2000–3000$ К) целесообразно оставаться в рамках модели переходного состояния и использовать теоретические разработки [19–21] применительно к фазовому переходу графит–алмаз. Нам следует также обратить внимание на идеи [22] по переходу через потенциальный барьер, разделяющий фазы алмаз–графит как диффузию атомов углерода из состояния графит в состояние алмаз (не путать с диффузией через слой), что возможно проанализировать с помощью уравнения Фоккера–Планка.

3.1. Рост кристаллов алмаза как результат прямого перехода графит–алмаз

Рассмотрим переход атомов углерода из состояния графит в состояние алмаз, оставаясь в рамках модели переходного состояния как «диффузионный» процесс перехода через энергетический барьер, разделяющий фазы графит и алмаз на поверхности контакта фаз.

Запишем уравнение Фоккера–Планка в виде

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial(\bar{v}\rho)}{\partial x} + D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} = \frac{\partial \dot{J}}{\partial x} \quad (30)$$

$\bar{v} \neq 0$, так как процесс протекает при высоких температурах и атом углерод колеблется с $\omega_{0\max} = \pi kT_0/h$. Поток вероятности J складывается из диффузионного потока и потока, сформированным действием силы f (обусловленной как высокими T , так и высокими P). Среднюю скорость атомов углерода в переходном состоянии запишем в виде $\bar{v} = bf$ и перепишем уравнение в виде

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial \rho}{\partial x} - bf\rho \right). \quad (31)$$

В равновесном состоянии системы

$$bf\rho - D \frac{\partial \rho}{\partial x} = 0 \quad (32)$$

и в поле потенциальных сил с энергией u

$$\frac{\partial u}{\partial x} \rho + D \frac{\partial \rho}{\partial x} = 0, \quad (33)$$

откуда получаем для плотности вероятности

$$\rho = Ce^{\frac{bu}{D}}, \quad (34)$$

где C – константа. Воспользуемся соотношением Эйнштейна для связи между коэффициентом диффузии и подвижностью

$$\frac{b}{D} = \frac{1}{kT}. \quad (35)$$

Учитывая (35) и (31) выражение (30) можно представить в виде

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{D}{kT} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \rho + kT \frac{\partial \rho}{\partial x} \right) = -\frac{\partial j}{\partial x}, \quad (36)$$

где

$$I = -D \frac{\partial \rho}{\partial x} - \frac{D}{kT} \frac{\partial u}{\partial x} \rho. \quad (37)$$

В стационарном состоянии $j \neq 0$. Интегрируя (30), получим

$$\rho(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x + vt)^2}{4Dt}\right) dx. \quad (38)$$

Совпадение с больцмановским распределением не должно нас смущать, ибо в нашем случае коэффициент диффузии D рассматриваем как движение атомов углерода через потенциальный барьер, $\omega_{D_{\max}} = kT_0/h$ – частота попыток атома углерода перевалить через барьер и общий поток n атомов углерода $I_\rho = -n\omega_{\max} e^{-u/kT}$ (1). Получено распределение Гаусса с центром, движущимся со скоростью v . В рассматриваемом случае роста кристаллов алмаза при N -фиксированном количестве [1] критических и закритических зародышей алмаза идет процесс наращивания массы алмаза и убывание массы графита. В распределение (38) факторы давления и температуры входят в $u(P, T)$ и $D(P, T)$. В системе графит, алмаз имеем два энергетических состояния u_β и u_α , которые разделены барьером $u_0 \gg kT$. Минимальные значения потенциальной энергии $u_\beta \approx k_\beta x^2/2$ и $u_\alpha \approx k_\alpha x^2/2$. Атомы углерода в фазе графит находятся в состоянии статического равновесия и поэтому $ndx = w e^{-u/kT} dx$ – вероятность нахождения атомов углерода (графит) в точке минимума:

$$ndx = w_{\max} e^{\frac{-u}{kT}} dx = w_{\min} e^{\frac{k_\beta x^2}{2kT}}.$$

Полное число атомов в энергетическом состоянии графит

$$N = w_{\min} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{k_\beta x^2}{2kT}} dx = w_{\min} \sqrt{\frac{2\pi kT}{k_\beta}}. \quad (39)$$

За потенциальным барьером $u_0 \gg kT$ атомы углерода из состояния графит u_β , переходят в состояние алмаз u_α . Из трех возможных потоков атомов углерода через барьер – стационарный, равновесный и мгновенный – остановимся на стационарном. В нашем случае тепловой «диффузии» фазовый переход, стимулированный давлением, – процесс медленный, это позволяет его считать стационарным, и учитывая (37), найдем для потока \hat{j}

$$j = \frac{kT}{D} \frac{w_{\min} \left(e^{\frac{-u}{kT}} \right)}{\int_{\frac{u_\beta}{kT}}^{\infty} e^{\frac{-u}{kT}} dx} = \frac{kT}{D} \frac{w_{\max} \left(1 - e^{\frac{\Delta u}{kT}} \right)}{\int_{\frac{u_\beta}{kT}}^{\infty} e^{\frac{-u}{kT}} dx}, \quad \Delta u = u_\alpha - u_\beta. \quad (40)$$

В близи максимума энергии барьера потенциальную энергию можно представить

в виде $u = u_0 - k_\alpha (x - x_{\max})^2 / 2$ и тогда вблизи T_D -Дебая алмаза (2000 К) имеем

$$\int e^{\frac{u_p}{kT}} dx = e^{\frac{u_0}{kT}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{k_\alpha x^2}{2kT}} dx = e^{\frac{u_0}{kT}} \sqrt{\frac{2\tilde{u}kT}{k_\alpha}},$$

и получим для стационарного потока

$$j = \frac{kT w_{\max}}{D} \sqrt{\frac{k_\alpha}{2\pi kT}} e^{-\frac{u_0}{kT}} \left(1 - e^{\frac{\Delta u}{kT}}\right). \quad (41)$$

Разделив j на полное число атомов углерода в минимальном энергетическом состоянии графит, находим вероятность перехода через барьер из состояния графит в состояние алмаз.

$$(\beta \rightarrow \alpha) = \frac{1}{N} = \frac{\sqrt{k_p k_\alpha}}{2\pi D} e^{\frac{k_0}{kT}} \left(1 - e^{\frac{\Delta u}{kT}}\right), \quad (42)$$

k_p и k_α – определенные под давлением $k = -v dp/dv$ и $\Delta u = u_\alpha - u_p$. Мы по возможности оставались в рамках стандартной модели переходного состояния и основывались на возможностях уравнения Фоккера–Планка для описания систем в ситуациях перехода из одного фазового состояния в другое. Рассмотренный процесс носит квазимакроскопический характер и имеет коэффициенты, значение которых определяются экспериментом или находятся очень сложными расчетами кинетического описания макроскопических систем.

Отметим, что полученное распределение (38) для синтезируемых кристаллов алмаза из графита прямым безкатализаторным методом отлично ложится на экспериментальную кривую распределения (рис.1). Сравнение проводилось на 3000 карат синтетических алмазов, произведенных в лабораториях ПО Алмаз г. Еревана. Технология синтеза прямым переходом не является промышленно эффективной, т.к. протекает при давлениях 13–20 ГПа и температурах 2200–3000 К, что является нерентабельным.

3.2. Рост кристаллов алмаза как результат прямого перехода графит-алмаз в модели фазового пространства

В модели Зельдовича [19] рассматривается фазовое пространство, где одна ось представляет из себя точки, указывающие количество $n \sim R \gg R_{k_p}$ атомов образований новой фазы алмаз и которые имеют функцию распределения $V(n, t)$. Понимая, что процесс роста алмаза определяется вероятностями $w_+(n)$ и $w_-(n)$ присоединения или отрыва атомов углерода от поверхности растущего кристалла алмаза в единицу времени, имеем

$$\frac{\partial V(n, t)}{\partial t} = -V(n, t)[w_+(n) + w_-(n)] + V(n-1, t)w_+(n-1) + V(n+1, t)w_-(n+1), \quad (43)$$

где $n \gg 1$, так как количество атомов углерода в фазе алмаз должно быть достаточным для выявления структуры. Разложим (43) в ряд [9] до второго порядка и получим уравнение Зельдовича–Френкеля [23]

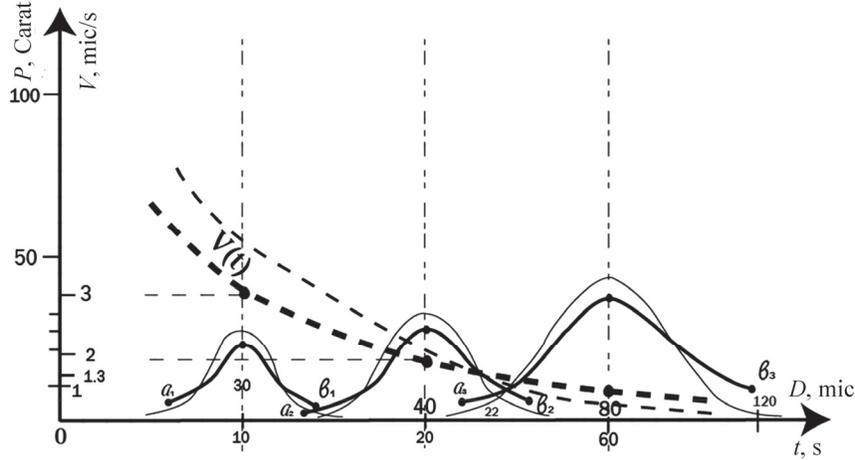


Рис.1. Распределение кристаллов алмаза по размерам и изменение скорости их роста со временем в бездиффузионном приближении: P – вес в каратах, $V(t)$ – скорость роста, D – диаметр в микронах, t – время в сек. Толстые кривые – теоретическая зависимость, тонкие кривые – экспериментальная зависимость.

$$\frac{\partial V(n,t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial n^2} [w(n,t)w_+(n) + w_-(n)] + \frac{\partial}{\partial n} [V(n,t)w_-(n) - w_+(n)]. \quad (44)$$

Очевидно, что в нашем случае из (6) следует

$$w_{\pm} = n_s \omega e^{\frac{u}{kT} \pm \frac{1}{2kT} \frac{d\Delta F(n)}{dn}}. \quad (45)$$

С учетом (44), (45) и того факта, что $\frac{1}{2kT} \frac{d\Delta F(n)}{dn} \ll 1$, и вводя обозначение $\theta = \omega e^{-u/kT} t$ получим

$$\frac{\partial V(n,t)}{\partial \theta} = \frac{\partial}{\partial n} \left[\frac{\partial}{\partial n} n_s V(n,\theta) + \frac{n_s}{kT} \frac{\alpha \Delta F(n)}{dn} V(n,\theta) \right]. \quad (46)$$

Уравнение (46) можно рассматривать как уравнение, описывающее «диффузию в пространстве размеров» и переписать в виде представления Гуревича [27]

$$\frac{\partial V(n,\theta)}{\partial \theta} = \frac{\partial}{\partial n} \left[n_s \frac{\partial V(n,\theta)}{\partial n} + \left(\frac{dn_s}{dn} + \frac{n_s}{kT} \frac{\alpha \Delta F(n)}{dn} \right) V(n,\theta) \right], \quad (47)$$

$$\frac{dn}{dt} = \omega e^{-\frac{u}{kT}} \left[\frac{dn_s}{dn} \operatorname{ch} \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{d\Delta \beta(n)}{dn} \right) + 2n_s \operatorname{sh} \frac{1}{2kT} \right],$$

$$\frac{dn}{dt} = \omega e^{-\frac{u}{kT}} \left[\frac{dn_s}{dn} \operatorname{ch} \left(\frac{1}{2kT} \cdot \frac{d\Delta F(n)}{dn} \right) + 2n_s \operatorname{sh} \left(\frac{1}{2kT} \cdot \frac{d\Delta F(n)}{dn} \right) \right]. \quad (48)$$

Для формирования потока $I(n)$ могут быть три вида функции $V(n,t) = b(c)$ – равновесная, стационарная и мгновенная. Равновесную функцию распределения определим из условия

$$I_{P_{ав.}}(n,t) = \frac{dn}{dt}(n_s b(n)) + \frac{n_s}{kT} \frac{d\Delta F(n)}{dn} = 0, \quad (49)$$

откуда

$$b(n)_{P_{ав.}} = \frac{c_1}{n_s} e^{-\frac{\Delta F(n)}{kT}}, \quad (50)$$

где c_1 – постоянная интегрирования.

Стационарную функцию распределения получим из условия

$$I_{cm}(n,t) = \frac{d}{dn} \left(n_s V_{cm}(n) + \frac{n_s}{kT} \frac{d\Delta F(n)}{dn} V_{cm}(n) \right) = \text{const}. \quad (51)$$

Отсюда

$$V_{cm}(n) = -\frac{1}{n_s} e^{-\frac{\Delta F(n)}{kT}} \left[I_{cm} \int e^{\frac{\Delta F(n)}{kT}} dn + c_2 \right]. \quad (52)$$

Здесь I_{cm} и c_2 – постоянные интегрирования, которые определяются из граничных условий для $V_{cm}(n)$. Мгновенную функцию распределения $V(n,t)$ определяют решением уравнения (47) при конкретных начальном и граничном условиях, удовлетворяющих условию предельного перехода $\lim_{t \rightarrow \infty} I(n,t) = I_{cm}$.

Полученные результаты следует применять для каждого конкретного случая перехода графит–алмаз, так как процесс имеет сильную зависимость от свойств исходного графита (плотность, кристаллическая модификация, примеси и т.д.). На рис.1 приведены результаты тестового эксперимента по синтезу алмаза прямым переходом графит–алмаз. Использовался графит марки ГС-6, разделенный на три группы по 200 г. Время выдержки каждого эксперимента составляло 10, 20, 60 сек соответственно при давлениях 13–14 ГПа и температурах порядка 2500 К. Координаты приведены к весовым показателям, диаметрам, а скорость роста усреднена по максимальным весовым значениям. Синтезированные кристаллы сепарировались на приборе Bettersizer S3

4. К кинетике диффузионного роста кристаллов алмаза в области термодинамической стабильности

4.1. Диффузионный рост кристаллов алмаза в условиях промышленной технологии

Рост алмаза в промышленности происходит в условиях высоких давлений и температур с использованием металлов растворителей-катализаторов, что позволяет существенно снизить параметры синтеза роста. Если при прямом переходе графит–алмаз давление (13–20) ГПа и температуры (2000–3000) К, то в присутствии металлов растворителей процесс происходит под давлением (5.5–6.5) ГПа и температурах (1600–1800) К в смеси графит металл растворитель-катализатор. Механизм роста алмаза мы рассматриваем как последовательность событий: образование зародышей алмаза как результат прямого перехода графит–алмаз;

плавление металла растворителя-катализатора; обволакивание зародышей алмаза слоем металла растворителя; растворение углерода из фазы графит в металле-растворителе; транспортировка атомов углерода через расплавленную металлическую оболочку к зародышу алмаза. Под транспортировкой мы понимаем диффузию атомов углерода из состояния графит через расплав, что и обеспечивает рост алмазной фазы до промышленно значимых размеров. Приближение в виде растущего сферического алмазного центра схематически представлено на рис.2.

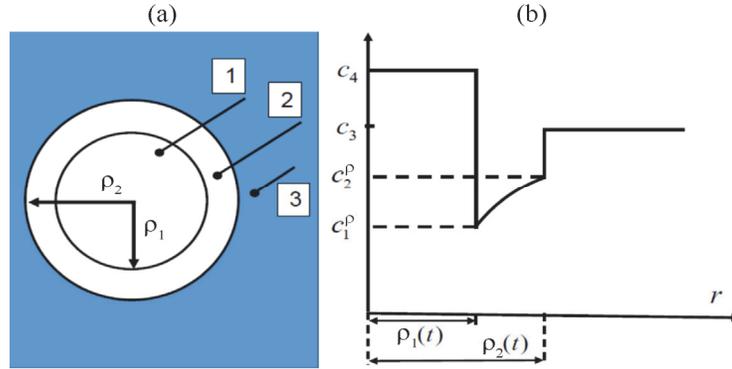


Рис.2 Схематическое представление растущего сферического алмазного центра: (а) растущий кристалл (1), слой расплавленного сплава растворителя (2), графит в объеме ABD (аппарат высокого давления) (3); (б) распределение растворенного углерода в сплаве-растворителе (NiMg, FeCo, ...) $C_1^{pav.}$, $C_2^{pav.}$; $C_3, C_4 = const.$

Учитывая тот факт, что диффузионный процесс происходит в сферически симметричной системе, запишем уравнение диффузии в сферических координатах

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial C}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial t} \right). \quad (53)$$

Сформулируем краевые условия для нашего случая. Внутри сферического центра алмазной фазы радиуса $\rho(t)$ сохраняется концентрация (при $r < \rho(t)$) равная c_α^p , вдали от центра концентраций при $r \rightarrow \infty$ $c(r, t) \rightarrow c_\beta^H$. Таким образом концентрация меняется от c_β^p до c_β^H , градиент концентрации обеспечивает отвод избыточной массы растворенного углерода от поверхности раздела фаз в массу графита. Математически задача формулируется следующим образом. Вдали от центра сохраняется исходная концентрация

$$\lim_{r \rightarrow \infty} c(r, t) = c_\beta^H, \quad (54)$$

c_β^H – (начальная) у внешней стороны поверхности центра

$$\left. \begin{array}{l} c[\rho(t), t = c_\alpha^p] \\ \text{при } r < \rho(t) \\ c(r, t) = c_\alpha^p \end{array} \right\} c_\alpha^p \text{ – равновес.} \quad (55)$$

Перераспределение растворенного углерода в области, окружающей алмазный центр ($\rho(t) < r \leq \infty$), описывается (53), где D_β – коэффициент диффузии растворенного углерода, на поверхности алмазного центра имеет место массовый баланс

$$(c_\beta^p - c_\alpha^p) \frac{d\rho(t)}{dt} = -D_\beta \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=\rho(t)}. \quad (56)$$

Введя подстановку

$$u = \frac{r}{2\sqrt{Dt}} \quad (57)$$

и положив

$$\rho(t) = 2\beta\sqrt{Dt}, \quad \beta = \text{const}, \quad (58)$$

Тогда

$$c(\beta) = c_\mu^p, \quad \frac{d^2c}{du^2} + \left(\frac{2}{u} + 2u\right) \frac{dc}{du} = 0, \quad (59)$$

$$(c_\beta^p - c_\alpha^p) 2\beta = - \left. \frac{dc}{du} \right|_{u=\beta},$$

из (54) и двух первых краевых условий (59) получим

$$c(u) = c_\beta^H + (c_\beta^p - c_\beta^H) \frac{u^{-1}e^{-u^2} - \sqrt{\tilde{u}} \operatorname{erfc} u}{\beta^{-1}e^{-\beta^2} - \sqrt{\tilde{u}} \operatorname{erfc} u}, \quad (60)$$

где $\operatorname{erfc} u = \frac{2}{\sqrt{\tilde{u}}} \int_0^\infty e^{-\eta} d\eta = 1 - \operatorname{erfc} u$, $\operatorname{erfc} u$ – табулированная функция, подставив

(60) в последнее соотношение (59), имеем

$$2\beta^2 \left(1 - \sqrt{\tilde{u}} \beta e^{\beta^2} \operatorname{erfc} \beta\right) = \frac{c_\beta^p - c_\beta^H}{c_\beta^p - c_\alpha^p} = \gamma, \quad (61)$$

$$\operatorname{erfc} \beta = \frac{e^{\beta^2}}{\sqrt{\tilde{u}} \beta} \left(1 - \frac{1}{2\beta^2} + \frac{1 \cdot 3}{2\beta^4} - \dots\right). \quad (62)$$

При $\beta < 1$

$$\beta \approx \sqrt{\gamma/2}. \quad (63)$$

Тогда для скорости роста кристалла алмаза имеем

$$V = \frac{d\rho(t)}{dt} = \frac{\beta\sqrt{D}}{\sqrt{t}}. \quad (64)$$

4.2. Диффузионный рост сферического центра алмазной фазы через насыщенную углеродом расплавленную область («быстрый рост»)

На схематическом рис.2 диффузная область ограничена двумя движущимися поверхностями, имеющими форму сферического слоя, где протекает процесс диффузии. Обозначим внешний радиус слоя как $\rho_2(t)$, а внутренний $\rho_1(t)$,

тогда $\rho_1(t) \leq r \leq \rho_2(t)$ и ввиду сферической симметрии справедливо уравнение

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right). \quad (65)$$

При протекающем процессе $t > 0$ на поверхностях $r = \rho_1(t)$ и $r = \rho_2(t)$ сохраняются соответствующие концентрации

$$\left. \begin{aligned} c[\rho_1(t)] &= c_1^p \\ c[\rho_2(t)] &= c_2^p \end{aligned} \right\}. \quad (66)$$

Общее количество растворяющегося углерода в слое металла в процессе роста центра алмазной фазы должно сохраняться. Откуда следует уравнение массового баланса, которое запишем в интегральной форме

$$\frac{4}{3} \pi \rho_2^3(t) = \frac{4}{3} \pi \rho_2^3(t) c_4 + 4\pi \int_{\rho_1(t)}^{\rho_2(t)} c(r,t) r^2 dr. \quad (67)$$

Из условия (67) следует, что полный поток углерода через внешнюю поверхность $[r = \rho_2(t)]$ равен нулю

$$D \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=\rho_2(t)} - \frac{d\rho_2(t)}{dt} (c_3 - c_2^p) = 0. \quad (68)$$

Следовательно, условие массового баланса в дифференциальной форме выполняется отдельно для каждой движущейся поверхности и

$$D \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=\rho_2(t)} - \frac{\alpha \rho_1(t)}{dt} (c_4 - c_1^p) = 0. \quad (69)$$

Решение уравнения диффузии при условиях (66), (68) и (69) [24] дает

$$c(r,t) = c_1^p + (c_2^p - c_1^p) \frac{F(\beta_1) - F\left(\frac{r}{2\sqrt{DF}}\right)}{F(\beta_1) - F(\beta_2)}, \quad (70)$$

где

$$F(\beta) = \int_{\beta}^{\infty} \frac{e^{-\xi^2} d\xi}{\xi^2} = \frac{1}{\beta} (e^{-\beta} - \sqrt{\pi} \operatorname{erf} e\beta). \quad (71)$$

При этом (58)

$$\left. \begin{aligned} \rho_1(t) &= 2\beta_1 \sqrt{Dt} \\ \rho_2(t) &= 2\beta_2 \sqrt{Dt} \end{aligned} \right\}, \quad (72)$$

где постоянные коэффициенты β_1 и β_2 являются корнями трансцендентных уравнений:

$$2\beta_1^3 e^{\beta_1^2} [F(\beta_1) - F(\beta_2)] = D_1; D_1 = \frac{c_2^p - c_1^p}{c_4 - c_1^p}, \quad (73)$$

$$2\beta_2^3 e^{\beta_2^2} [F(\beta_2) - F(\beta_2)] = D_2; D_2 = \frac{c_2^1 - c_1^p}{c_3 - c_2^p}. \quad (74)$$

Разделив уравнения (73) на (74), получим

$$\frac{\beta_1^3}{\beta_2^3} e^{\beta_1^2 - \beta_2^2} = \frac{D_1}{D_2} = D_3, \quad D_3 = \frac{c_3 - c_2^p}{c_4 - c_1}. \quad (75)$$

Решение стационарного уравнения диффузии в полый среде с размерами ρ_1 и ρ_2 [24], имеет вид

$$c = c_2^p - (c_2^p - c_1^p) \frac{\rho_1}{r} \frac{\rho_2 - r}{\rho_2 - \rho_1}. \quad (76)$$

С учетом уравнений массового баланса (68) и (69) получим:

$$\rho_1^2 = \left(\frac{c_2^p - c_1^p}{c_4 - c_1} \right) \left/ \left(1 - \sqrt{\frac{c_3 - c_2^p}{c_4 - c_1^p}} \right) \right. 2D_g t, \quad (77)$$

$$\rho_2^2 = \left(\frac{c_2 - c_1^p}{c_3 - c_2^p} \right) \left/ \sqrt{\frac{c_4 - c_1^p}{c_3 - c_2^p}} \right. 2D_g t. \quad (78)$$

При $r = \rho_1(t)$ алмаз имеет равновесную с графитом концентрацию. Значения (77) и (78) получаются в результате графических решений трансцендентных уравнений (73) и (74) для β_1, β_2 в каждом случае синтеза алмаза в аппаратах высокого давления с учетом разных давлений P , температур T , используемых сплавов-катализаторов, что приводит к образованию разных габитусов кристаллов алмаза, а также алмазоподобных фаз, например лонсдейлит, карбонадо, балас и т. д. [25–27]. На рис.3 приведены графики экспериментальных и теоретических зависимостей параметров проведенного стандартного синтеза (P -6ГПа, T -1800 К) для 1500 г реакционной шихты (графит ГМЗ ОСЧ 7/3 + сплав Ni-Mn катализатор),

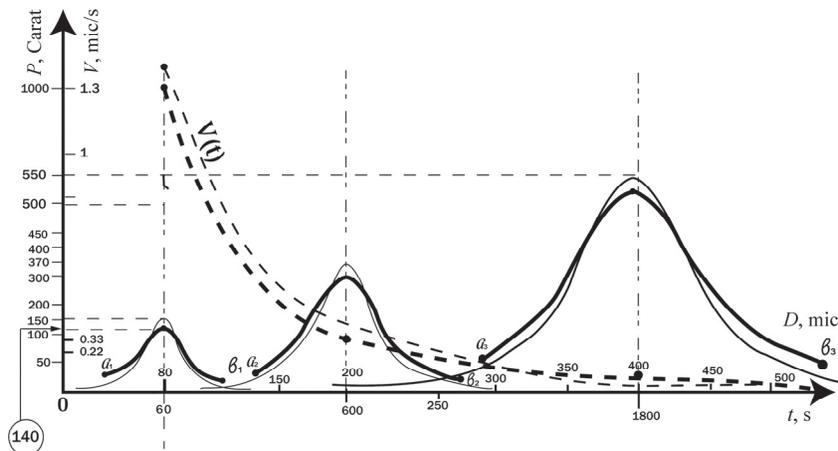


Рис.3. Распределение кристаллов алмаза и изменение скорости их роста со временем в диффузионном приближении: P – вес в каратах, $V(t)$ – скорость роста, D – диаметр в микронах, t – время в сек. Толстые кривые – теоретическая зависимость, тонкие кривые – экспериментальная зависимость.

разделенных на три партии по 500 г с временами выдержки 1, 10, 30 мин. Синтезированные кристаллы сепарировались на приборе Bettersizer S3.

В точках (a_1, b_1) , (a_2, b_2) , (a_3, b_3) обрывы на экспериментальных кривых объясняются остановкой процесса образования зародышей алмаза во время протекания синтеза (идет приращение массы критических и закритических зародышей, образовавшихся на первой стадии процесса синтеза).

5. Заключение

Проведен теоретический анализ промышленного синтеза алмаза в рамках технологий высоких давлений и температур, где исходным сырьем служит графит. Рассмотрен «бездиффузионный» рост алмаза как прямой фазовый переход графит–алмаз. Найдены выражения для величины критического радиуса зародыша $R_{кр}$ алмаза и условий фазового равновесия графит–алмаз в «бездиффузионном» процессе роста алмаза.

Кинетический аспект «бездиффузионного» роста алмаза рассмотрен с помощью уравнения Фоккера–Планка, что позволило получить временную функцию распределения кристаллов алмаза по размерам. Получено выражение для вероятности перехода через энергетический барьер из состояния графит в состояние алмаз.

Оставаясь в модели переходного состояния и используя уравнение Зельдовича–Френкеля, получена стационарная функция распределения для бездиффузионного механизма роста (отсутствуют металлы катализаторы, сплавы-растворители) алмаза из графита. Решено уравнение диффузии в сферических координатах с определенными концентрационными граничными условиями, получены выражения для скорости роста кристалла алмаза. Установлено, что разница в скоростях роста (между диффузионным и бездиффузионным ростом) на порядок обусловлена диффузионно-концентрационными условиями. Полученные результаты согласуются с (29)–(34), но отличаются большей точностью при интерпретации экспериментальных данных, отклонения составляют от 0 до 7%, что зависит от свойств используемых графитов и металлов катализаторов.

Полученные результаты были использованы для анализа синтеза алмаза в промышленных масштабах при разных технологических режимах. Выводы хорошо согласуются с очень большим количеством экспериментального материала – 2×10^8 картов (в производственных журналах персонально фиксировался вес в каратах и распределение по размерам от 10 до 800 микрон). Следует отметить, что полученные результаты существенно приблизили нас к более глубокому пониманию процессов роста алмаза в области термодинамической стабильности и позволяют с хорошей точностью вести прогнозируемый, длительный синтез, что позволит производить крупные легированные монокристаллы алмаза для использования их в качестве подложек для силовой электроники, микроэлектроники и нанозлектронных сборок.

ЛИТЕРАТУРА

1. A.N. Avagyan, G.H. Harutyunyan, A.V. Hovsepian, M.S. Sakanyan. Armenian J. Physics, 9, 34 (2016).
2. R.A. Khmelnsky, A.A. Gippus. Phase Transitions, 87, 175 (2014).

3. **C.J. Mundy, A. Curioni, N. Godman, I.F. Will Kuo, E.J. Reed, L.E. Fied, M. Ianuzz.** J. Chem. Phys., **128**, 184701 (2008).
4. **C.Y. Zang, X.Z. Chen, Q. Hu., X.P. Jia.** Chinese Science Bullutin, **54**, 2535 (2009).
5. **J.M. Winex, Y.M. Gupta.** Phys. Rev. B, **87**, 174104 (2013).
6. **L.A.J. Garvie, P. Nemeth, P.R. Busek.** American Mineralogist J. Earth and Planetary Materials, **99**, 2 (2014).
7. **R. Nuske, A. Jurgilaitis, H. Engust, M. Hard, Y. Fang, U. Hakanson, J. Larsson,** Appl. Phys. Lett., **100**, 4 (2012).
8. **А.Ф. Лисовский.** Сверхтвердые материалы, **17**, 22 (2016).
9. **Y. Zang, C. Zsng, H. Ma.** Diamond and Related Materials, **17**, 209 (2008).
10. **V.P. Fionenko, V.A. Davidov, I.P. Zibrov, V.N. Agafonov, V.N. Khabashesku.** Diamond and Related Materials, **19**, 541 (2010).
11. **S. Rajaskaran, F. Abild-Pedersen, H. Ogasawara, A. Nilson, S. Kaya.** Phys. Rev. Lett., **111**, 085503 (2013).
12. **Y.P. Xie, X.J. Zhang, Z.P. Liu.** J. American Chemical Society, **139**(7), 2545 (2017).
13. **Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц.** Теория упругости, Москва, Наука, 1987.
14. **С.П. Тимошенко, Дж. Гудьер.** Теория упругости, Москва, Наука, 1975.
15. **W. Girps.** Sci. Pap, **1**, 15 (1899).
16. **M. Volmer, N. Werber.** Ztschr. Phys. Chem., **119**, 277 (1926).
17. **M. Volmer.** Kinetic der Phasenlildung, Ed. T. Steinkopf, Dresden, 1939.
18. **R. Becker, W. Doring.** Ann. Phys., **24**, 719 (1935).
19. **Я.Б. Зельдович.** ЖЭТФ, **12**, 525 (1942).
20. **Я.И. Френкель.** ЖЭТФ, **9**, 199, 952 (1939).
21. **Н.А. Крамерс.** Physica, **7**, 284 (1940).
22. **С. Чандрасекар.** Стахастические проблемы в физике и астрономии, Москва, ИЛ, 1947.
23. **Т.Б. Троппи, В.А. Аксенов, В.П. Шлельцер.** Физика элементарных частиц и атомного ядра, **52**, 615 (2021).
24. **Р. Бэрр.** Диффузия в твердых телах, ИЛ, 1948.
25. **В.А. Грешняков, Е.А. Беленков.** ЖЭТФ, **151**, 310 (2017).
26. **Ю.А. Квашнина, Д.Г. Квашнин и др.** Письма в ЖЭТФ, **105**, 411 (2017).
27. **А.Н.Авагян, А.В.Овсеян, Г.Г.Арутюнян.** Известия НАН Армении, Физика, **52**, 321 (2017).
28. **Б.Я. Любков, Н.С. Фастов.** ДАН СССР, **84**, N5 (1952).
29. **О.И. Лейпунский.** Успехи химии, **8**, 19 (1939).
30. **Д.В. Федосеев, Н.Г. Санжарлинский, Н.Ф. Кирова и др.** Изв. АН СССР, серия Химическая, №2, 2647 (1978).
31. **Д. В. Федосеев, Н.Ф Кирова, Б.В. Дерягин.** ДАН СССР, **230**, 1155 (1976).
32. **В.И. Пепекин.** Химическая физика, **29**, 52 (2010).
33. **Н.В. Новиков, Д.В. Федосеев и др.** Синтез алмазов. Наукова думка, 1987.
34. **Д.В. Федосеев, Б.В. Дерягин, И.Г. Варшавская, А.С. Семенова-Тян-Шанская.** Кристаллизация алмаза. Наука, 1987.

ՄԻՆԹԵՏԻԿ ԱԼՄԱՍՏԻ ՁԵՎԱՎՈՐՄԱՆ ԵՎ ԱՃԻ ԿԻՆԵՏԻԿ ՏԵՍՈՒԹՅԱՆԸ՝
ԹԵՐՄՈՂԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅԱՆ ՏԻՐՈՒՅԹՈՒՄ ԴԻՖՈՒԶԻՈՆ
ԵՎ ՈՉԴԻՖՈՒԶԻՈՆ ՄՈՏԵՑՄԵՐՈՎ

Ա.Ն. ԱՎԱԳՅԱՆ, Ա.Վ. ՕՎՍԵՓՅԱՆ, Գ.Գ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Մ.Ս. ՍԱԿԱՆՅԱՆ

Վերլուծված են գրաֆիտից այնաստի սինթեզի «Ալմաստ» ՓԲԸ-ի (Երևան, Հայաստան) 10 (տասը) տարվա արդյունաբերական ծավալներով (կարատ) ստացված արդյունքների հիման վրա: Օգտագործված են առաջին կարգի ֆազային անցումների տեսական ուսումնասիրություններ ֆիզիկայի բնագավառում: Ֆոկկեր-Պլանկիև Չերդիլի-Ֆրենկելի հավասարումների օգտագործմամբ, մնալով անցումային վիճակի մոդելում, նկարագրված է այնաստի աճի գործընթացը: Այնաստի աճիսաճնային ֆազային միջուկի ձևավորումը դիտարկվում է գրաֆիտ-այնաստի ֆազային ուղղակիանցում՝ բարձր ճնշումների և ջերմաստիճանների պայմաններում:

TO THE KINETIC THEORY OF THE FORMATION AND GROWTH OF
SYNTHETIC DIAMOND IN THE THERMODYNAMIC STABILITY IN THE
DIFFUSION AND DIFFUSION-LESS APPROXIMATION

A.N. AVAGYAN, A.V. HOVSEPYAN, G.G. HARUTYUNYAN, M.S. SAKANYAN

The results of the diamond synthesis from graphite in industrial volumes (carats) on the basis of P.O. “Almaz”, Yerevan, Armenia for ten years are analyzed. Theoretical studies in the physics of the first kind of phase transitions are used. The process of diamond growth is described in the transition state model using the Fokker-Planck and Zel'dovich–Frenkel equations. The formation of a diamond carbon phase nucleus is considered as the result of a direct graphite-diamond phase transition under conditions of high pressures and temperatures.