

高温高压下石墨变金刚石的结构转化几率*

汪金通 邵丙璜

(中国科学院力学研究所)

一、引言

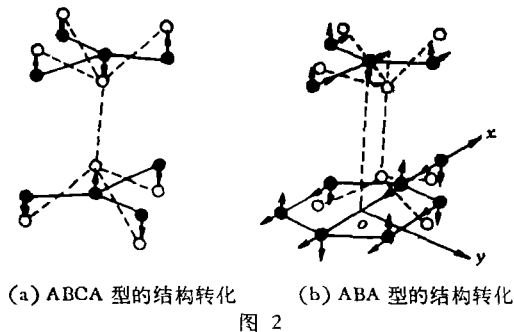
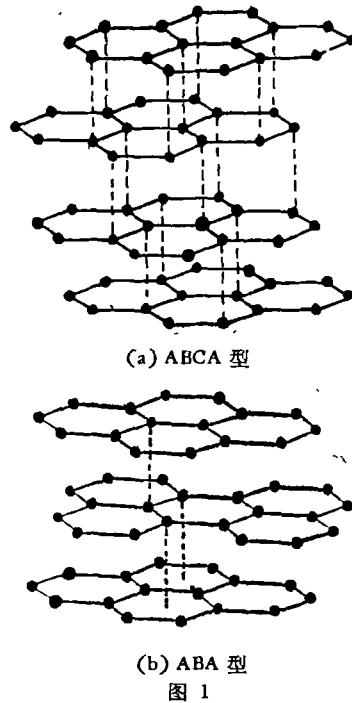
对于石墨变金刚石的机理的研究,目前有许多学说和物理模型^[1]. 本文采用直接转化模型,并用量子力学原理和量子统计方法探讨石墨变金刚石的转化率问题. 本文不是把晶体结构机械地看作为由一个个不动的质点(原子)构成的点阵,也不是机械地把晶体的结构相变看成是这个点阵的整体的压缩和错动,而是把晶格上的原子看作为在平衡位置上量子化的振动,结构的转化是统计性的.

二、石墨和金刚石晶体结构的异同及相互转化的模型

自然界中有两种石墨, ABCA 型和 ABA 型,如图 1 所示.

石墨变金刚石的结构转化见图 2^[2].

比较两种石墨的晶体结构和金刚石的晶体结构,我们发现, ABCA 型石墨要转化为金刚石,其原子只要在晶轴方向上移动靠拢就可以,而 ABA 型石墨则除了在晶轴方向上要移动之外,在层面上还要作一定的错动. 我们认为,在动态高温高压下无触媒的石墨变金刚石的机理是:石墨碳原子在外部压力作用下,其原子间距缩短,同时由于温度升高,原子运动加剧,这样就使得一部分碳原子通过振动不断地使相邻原子的电子轨道杂化,然后成键变为更稳定的金刚石相结构^[3]. 本文根据这样的模型来估算石墨变金刚石的转化率.



三、石墨、金刚石晶体原子振动的谐振子模型

石墨和金刚石的碳原子在其晶格内的振动

* 1978 年 7 月 27 日收到.

是很复杂的,但是我们认为,在几十万大气压下,其振动仍然近似看为谐振子。

谐振子的波函数是^[4]

$$\psi_n(\xi) = e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi),$$

$$H_n(\xi) = \frac{(-1)^n}{\sqrt{2^n n!} \sqrt{\pi} x_0} e^{\xi^2} \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n},$$

式中 $\xi = x/x_0$, x 为原子离开平衡位置的距离。

$x_0 = \sqrt{\frac{h}{(2\pi)^2 \mu \nu_0}}$, h 为普朗克常数, μ 为碳原子质量, ν_0 为谐振子(原子)振动基频, n 为谐振子能级数,取 $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ 。

碳原子处在 x 处的几率密度为

$$W_n = |\psi_n(x)|^2.$$

由上式算得 W_n 的最大极值点所处的 x 坐标见表 1。

表 1

n	0, 1, 2, 3, 4, ..., 9, ..., 15, ...
x	0, 1.0 x_0 , 1.5 x_0 , 2.0 x_0 , 2.5 x_0 , ..., 5.0 x_0 , ..., 8.2 x_0 , ...

为了简化计算,本文假设对应于某一能级的原子,处在该能级下 W_n 最大的地点,即与 W_n 最大值相应的 x 坐标值。

又

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_0,$$

式中 E_n 为某一 n 值下谐振子的总能量。

假设系统总的原子数为 N , 根据爱因斯坦模型^[3], 能级为 n 的原子数为

$$N_n = N(1 - e^{-h\nu_0/kT}) e^{-nh\nu_0/kT},$$

式中 T 为系统的温度, $k = 1.38 \times 10^{-16}$ erg/deg。

四、转化率的计算

首先以 ABCA 型石墨为例。垂直石墨层面的自由度坐标记为 x 。石墨和金刚石的原子平衡位置周围都有一个势函数对原子运动产生约束(见图 3)。

一般地说,石墨相的碳原子是在石墨势阱

里振动,金刚石相碳原子是在金刚石势阱里振动。但是在石墨和金刚石共存的系统中,总有一部分原子的能级较大,从而跳出它原来相的势阱而跃迁入另一相的势阱里,石墨要相变为金刚石,则处于石墨相的碳原子必须是能够越过 C 点和 C' 点的原子,并且相邻的原子要同时达到 CC' 区域才可以变为金刚石相的碳原子(见图 3)。

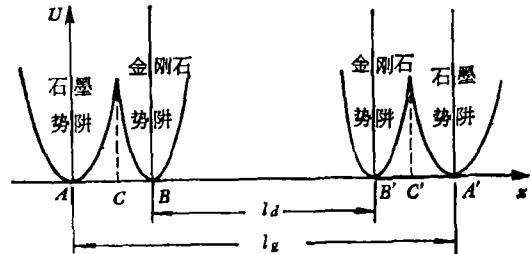


图 3 l_g 为石墨碳原子平衡位置层面间距; l_d 为金刚石碳原子平衡位置层面间距; CC' 为石墨碳原子势阱和金刚石碳原子势阱的交点在 x 轴(晶轴方向)的投影; U 为势函数

但是,变成金刚石的碳原子也可以反过来变成石墨相的碳原子^[5]。如果石墨转化为金刚石的趋势是主要的,则相状态处在相空间的金刚石稳定区;反之,若金刚石转化为石墨的趋势是主要的,则状态处在相空间的石墨稳定区;如果两种趋势均等,则状态处在相平衡线上。对于动态高温高压合成金刚石,当状态处在金刚石稳定区时,为了估算方便,首先忽略金刚石向石墨转化的趋势,只计算石墨向金刚石转化的趋势。

根据以上模型,计算石墨可能转化为金刚石的原子数。

按照爱因斯坦模型,在一定状态下系统的原子振动有一定的基频。又如前所述,具有一定能级的原子在空间中具有一定的几率分布,并且有几率最大值位置。总会存在某一能级 n_0 , 当 $n \geq n_0$ 时,原子的 W_n 的最大值越过 C 点和 C' 点,那么系统中的原子分布在 CC' 区域的原子数为

$$\frac{1}{2} \sum_{n_0}^{\infty} N_n = \frac{1}{2} N \sum_{n_0}^{\infty} (1 - e^{-h\nu_0/kT}) e^{-nh\nu_0/kT},$$

式中引入系数“1/2”,是由于原子出现在平衡位置的两侧的几率是均等的, N 为系统总原子数,

N_n 是能级为 n 的原子数。

令

$$\eta_z = \frac{1}{2} \left(\sum_{n_0}^{\infty} N_n \right) / N$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{n_0}^{\infty} (1 - e^{-h\nu_0/kT}) e^{-nh\nu_0/kT},$$

对整个系统来说, η_z 的意义是能级 $n \geq n_0$ 的原子数占总原子数的比例。对于一个原子来说, 则可以理解为在一个振动周期 $\tau = 1/\nu_0$ 内原子处在 CC' 区的时间 $\Delta\tau$ 和周期 τ 之比, 即

$$\eta_z = \frac{\Delta\tau}{\tau}.$$

如上所述, 相邻两个原子必须同时进入 CC' 区, 这两个原子才能组成金刚石相 (形核和生长都一样)。那么在某一原子处在 CC' 区的时间 $\Delta\tau$ 里, 其相邻的另一原子也进入 CC' 区的时间间隔 $\Delta(\Delta\tau)$ (亦即任意相邻两原子同时在 CC' 区的时间间隔) 和 $\Delta\tau$ 之比, 应有如下关系:

$$\eta_x = \frac{\Delta(\Delta\tau)}{\Delta\tau},$$

那么

$$\frac{\Delta(\Delta\tau)}{\tau} = \frac{\Delta(\Delta\tau)}{\Delta\tau} \times \frac{\Delta\tau}{\tau} = \eta_z^2,$$

式中 η_z 可以认为是一个石墨碳原子在一个振动周期内转化为金刚石的几率。那么, 在任一时间间隔 dt 内转化为金刚石的几率就是 $\eta_z^2 dt/\tau$ (对于 ABCA 型石墨)。

以上我们考虑的只是垂直层面的 z 轴上的情况。对于 ABCA 型石墨, 只要 x 轴这个自由度符合构成金刚石的条件, 另外两个自由度可认为是当然满足的 (因为成键方向不必有大的变化)。若已转化为金刚石的原子数为 N_i , 则未变为金刚石的原子数为 $(N - N_i)$ 。那么在 dt 时间间隔内系统中变为金刚石的原子数为

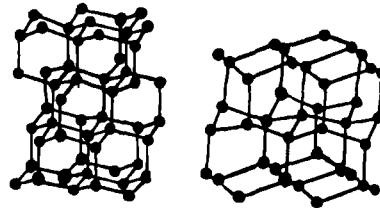
$$dN_i = (N - N_i) \eta_z^2 \frac{dt}{\tau} = (N - N_i) \eta_z^2 \nu_0 dt.$$

解此方程得

$$\frac{N_i}{N} = 1 - e^{-\eta_z^2 \nu_0 t}.$$

这就是 ABCA 型石墨转化为金刚石的转化率公式。

对于 ABA 型石墨转化为金刚石问题比 ABCA 型复杂, 因为 ABA 型石墨要转化为金刚石, 除了垂直层面的方向上原子要移动之外, 在层面上还要错动, 所以这里要考虑两个自由度。如图 2 所示, 层之间要相互错动半个层面上原子平衡位置的间距。错动是沿 x 正方向或负方向分别变为立方晶系金刚石或六方晶系金刚石 (见图 4)^[4]。



(a) 立方金刚石 (b) 六方金刚石

图 4

x 坐标上的势阱如图 5 所示。

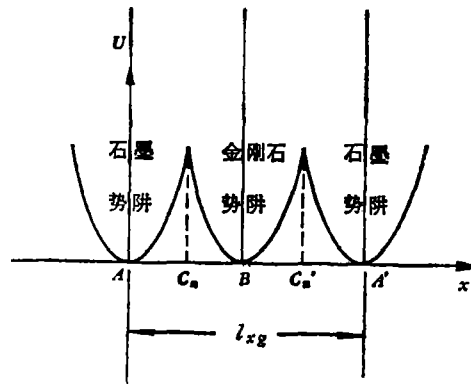


图 5 l_{xg} 为石墨原子的平衡位置在层面上的间距, C_x, C'_x 为在层面上石墨原子势阱和金刚石原子势阱的交点在 x 上的投影点。

根据对 z 轴自由度分析的同样道理, 我们可以得到一个 ABA 型石墨碳原子在一个周期内在 x 和 z 两个自由度上都同时进入金刚石的几率为 $\eta_x^2 \times \eta_z^2$ ^[6], 其中

$$\eta_x = \frac{1}{2} \sum_{n_{0x}}^{\infty} (1 - e^{-h\nu_0/kT}) e^{-nh\nu_0/kT},$$

式中 n_{0x} 为能够越过 C_x 点和 C'_x 点的原子的能级数。这样就可得到 ABA 型石墨的转化率公式为

$$\frac{N_i}{N} = 1 - e^{-\eta_x^2 \eta_z^2 \nu_0^2 t}$$

(认为两自由度上的原子振动基频 ν_0 近似相等。)

上式中, 只要原子振动的基频 ν_0 确定(从热力学确定), 则别的参数也就可以确定。由热力学我们有

$$E_T = \frac{3N h \nu_0}{e^{h \nu_0 / kT} - 1} = \int_0^T C_v(T) dT,$$

式中 E_T 为系统和温度有关的内能, C_v 为定容比热, 可由热力学求得; t 为时间。

下面我们根据上述原理和公式计算几种条件下石墨变金刚石的转化率。

1. 在压力为 340 kb, 温度为 1850 K 的状态下, 根据热力学公式, 可算得石墨的 $\nu_0 \approx 3.12 \times 10^{13}/\text{sec}$ 则 $x_0 = \sqrt{\frac{h}{(2\pi)^2 \mu \nu_0}} = 0.051 \text{ \AA}$, 金刚石的基频 $\nu_{0d} \approx 3.28 \times 10^{13}/\text{sec}$ 那么在 z 自由度上, 最大值点必须越过的距离 $AC = 0.233 \text{ \AA}$, 相应的 $n_0 = 9$, 算得 $\eta_x = 2.85 \times 10^{-4}$, 那么, 对于 ABCA 型石墨转化率为

$$\frac{N_i}{N} = 1 - e^{-\eta_x^2 \nu_0^2 t}$$

代入数值后得

$$\frac{N_i}{N} = 1 - e^{-2.56 \times 10^6 t}$$

当 $t = 0.5 \mu\text{s}$ 时, $N_i/N = 72\%$; $t = 1 \mu\text{s}$ 时, $N_i/N = 92\%$; $t = 2 \mu\text{s}$ 时, $N_i/N = 99.4\%$ 。

对于 ABA 型石墨, 在 x 轴自由度上最大值点必须越过的距离为 $AC_x = 0.35 \text{ \AA}$, 相应 $n_{0x} = 13$, 算得 $\eta_x = 3.92 \times 10^{-5}$, 由转化率公式

$$\frac{N_i}{N} = 1 - e^{-\eta_x^2 \eta_z^2 t}$$

代入数值后得

$$\frac{N_i}{N} = 1 - e^{-1.53 \times 10^{-3} t}$$

如果压力、温度持续时间 t 在微秒量级, 对于 ABA 型石墨, $N_i/N \approx 0$, 也就是说, 在此条件下, 对于 ABA 型石墨, 作用时间在微秒量级

是不可能使碳原子转变为金刚石的。如果转化率要达到 1%, 作用时间要达 3000 sec 之久。

目前国内用的人造石墨 ABCA 型只占百分之几, 而用飞片拍打石墨产生的压力、温度大致在 340 kb, 1850 K 左右, 作用时间在微秒量级。所以只能有 ABCA 型石墨转变为金刚石, 故转化率只能有百分之几。计算和实验是吻合的。

2. 在压力为 500 kb, 温度为 2600 K 的状态条件下, 可算得 $\eta_x = 2.30 \times 10^{-2}$, $\eta_z = 4.18 \times 10^{-3}$, 金刚石转化率为 20—30%。国外用飞片拍打含 10% 天然石墨和 90% 铜粉的试样所产生的压力大致为 500 kb, 温度大致为 2600 K, 作用时间微秒量级, 实验得到的金刚石转化率大致为 20—30%, 计算和实验也是吻合的。

3. 在压力为 130 kb, 温度为 3300 K 的状态条件下, 可算得

$$\eta_x = 8.04 \times 10^{-4}, \quad \eta_z = 1.92 \times 10^{-3}$$

要让 ABA 型石墨 99% 转化为金刚石所需的时间 $t = 63 \text{ ms}$, 这个条件是一般静压法合成金刚石的条件, 实际作用时间为十到几十毫秒, 计算和实际在数量级上符合。

五、讨 论

1. ABCA 型石墨远比 ABA 型石墨容易转化, 并且量上有很大的差异。

2. 压力的作用是使原子间距缩短, 而温度的作用是使原子振动加剧, 它的影响反映在因子 $e^{-h\nu_0/kT}$ 上, 转化率是和 $(e^{-h\nu_0/kT})^4$ 成正比的, 所以在一定条件下, 温度的作用更大。

本文得到芮清泉教授和何寿安同志的详细审阅和指导, 特表感谢。

参 考 文 献

- [1] 芮清泉, 吉林大学学报(自然科学版), 2(1974), 52.
- [2] 稻垣道夫, 炭素, 59(1969), 286.
- [3] 黄昆, 固体物理, 人民教育出版社, (1966).
- [4] Д. И. 布洛欣采夫, 量子力学原理, 高等教育出版社, (1965).
- [5] Mino Kamegai, J.A.P., 46(1975), 1618.
- [6] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, Quantum Mechanics (non-relativistic theory), Printed in Great Britain by F. W. Arrowsmith Ltd., Bristol, (1962), 7.