

Получение, структура, свойства

УДК 548.0

**А. А. Шульженко, А. Н. Соколов, В. Н. Ткач,
Н. Н. Белявина** (г. Киев)

Особенности самоорганизации ультрадисперсного алмаза при высоких давлении и температуре

Представлены экспериментальные результаты по изучению поведения частиц ультрадисперсного алмаза при высоких давлении и температуре. Исследованы продукты, состоящие только из ультрадисперсного алмаза, а также полученные с добавкой бора и жидкой фазы. Впервые установлена возможность получения объемных хорошо ограненных монокристаллов алмаза размером до 10 мкм в результате самоорганизации частиц ультрадисперсного алмаза размером ~ 5 нм в жидкой фазе, не растворяющей углерод.

***Ключевые слова:** ультрадисперсный алмаз, высокое давление, самоорганизация.*

ВВЕДЕНИЕ

Характерной особенностью материаловедения XXI века является интенсивное развитие нанотехнологий. В этой связи все большее число научных исследований посвящается изучению нанодисперсных алмазов и, в частности, ультрадисперсных алмазов (УДА) динамического синтеза.

УДА представляют собой новый класс синтетических сверхтвердых материалов с широкими перспективами промышленного использования. Как отмечается в [1], носителем основных алмазных свойств в УДА являются ультрамикроструктуры со средним размером 4—6 нм. Частица такого размера практически является пограничным состоянием вещества, соответствующим переходу от молекулярных образований к надмолекулярным кристаллическим структурам. Кроме того, поверхность кристаллика УДА, полученного в нестационарных, крайне жестких условиях взрыва, не является гладкой, а содержит набор кислородсодержащих функциональных групп в виде бахромы. Отсюда следует целый комплекс необычных свойств и нестандартных областей применения УДА.

Поскольку наносистемы далеки от равновесия из-за наличия развитой поверхности, то очевидно они должны стремиться к некоторому энергетическому минимуму, причем этот минимум соответствует пространственной и

временной однородности [2]. При этом происходит формирование тех или иных структур, причем часто иерархических, полезные функции которых определяются не только наноразмером, но также и другими уровнями структуры. Естественным способом получения таких структур является самоорганизация наночастиц. Общие принципы эффекта самоорганизации в природе рассмотрены в [3, 4].

Образование упорядоченных структур и самоорганизация происходят обычно как отклик сложной системы на сильное внешнее воздействие. При этом микро- или наноразмеры сами начинают выстраиваться в виде упорядоченных структур. Противоречия с фундаментальными законами природы здесь нет — система в данном случае неизолированная и наноразмеры подвергаются какому-то внешнему воздействию. Особенностью данного воздействия является то, что оно направлено не на конкретную частицу, а на весь массив частиц [5].

По механизму и движущим силам процессы самоорганизации разделяют на консервативные, протекающие вблизи термодинамического равновесия, и диссипативные, имеющие место в условиях далеких от термодинамического равновесия [4].

При консервативной самоорганизации движущей силой процесса является стремление к минимизации свободной энергии системы наночастиц. Указанный минимум достигается при формировании объектов подобных кристаллам, с той разницей, что роль атомов или молекулярных групп в таких образованиях играют наночастицы. В результате возникают упорядоченные образования, для которых во многих случаях характерны элементы симметрии [6].

Эффективность создания упорядоченных структур за счет самоорганизации существенно повышается при использовании наночастиц с узким распределением по размерам и максимально одинаковых по форме [7]. Поскольку порошки УДА в достаточной степени соответствуют указанным требованиям, следует ожидать проявления эффекта самоорганизации при их консолидации.

Впервые эффект самоорганизации частиц УДА при высоких давлении и температуре наблюдали в [8], где установлено формирование за счет указанного эффекта мелких монокристаллов размером 50—80 нм.

Целью настоящей работы было экспериментальное исследование поведения частиц УДА при высоких давлении и температуре. Изучали после p , T обработки продукты, состоящие как из чистого УДА, так и полученные в присутствии добавки бора и жидкой фазы. Критерием выбора источника жидкой фазы была ее инертность по отношению к углероду и температура плавления, соответствующая условиям проведения экспериментов. В качестве источника жидкой фазы был выбран хлористый натрий — NaCl. Выбор добавки бора определялся прежде всего тем, что, как было показано ранее [9—11], его присутствие в исходной шихте приводит к кристаллизации алмазов с увеличенным параметром решетки.

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах использовали нанопорошок алмазов детонационного синтеза, выпускаемый фирмой АЛИТ согласно ТУ 28.5-05417377-094—2003, представляющий собой частицы размером 4—6 нм. Для удаления примесей порошок был подвергнут химико-термической обработке [12].

Баротермическую обработку проводили в аппарате высокого давления типа “тороид” при давлении ~ 7 ГПа в интервале температур 2000—2200 К продолжительностью 10—60 с. Полученный продукт исследовали методами рентгенографии на дифрактометре ДРОН-3 в медном фильтрованном излучении и методом электронной сканирующей микроскопии с использованием растровых электронных микроскопов EVO 50XVP, ULTRA Plus (“Carl Zeiss”, Германия) и JSM-6700F (“Jeol Ltd”, Япония).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Как показали результаты электронно-микроскопических исследований образцов из УДА (рис. 1), под воздействием высоких давления и температуры наночастицы УДА начинают выстраиваться в виде упорядоченных структур, т. е. происходит их ориентированная ассоциация (самоорганизация).

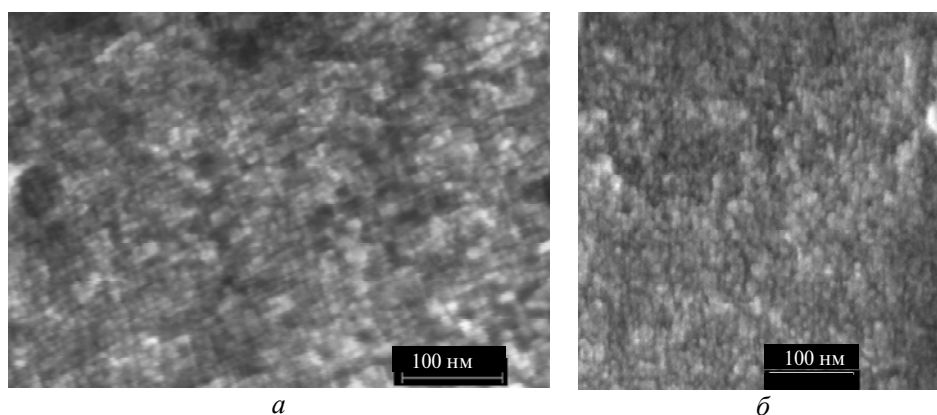


Рис. 1. Образец УДА, подвергнутый воздействию давления ~ 7 ГПа и температуры 2200 К; РЭМ ULTRA Plus “Carl Zeiss” (а) и JSM-6700F “Jeol Ltd” (б).

Введение в исходную шихту добавки аморфного бора в количестве 6 % (по массе) при тех же параметрах баротермической обработки увеличивает степень самоорганизации частиц, приводящей к образованию уплощенных кристаллов размером 200—500 нм (рис. 2, а), чему может способствовать, возможно, и присутствие жидкой фазы — расплава оксида бора, который как примесь присутствует в порошке аморфного бора.

Баротермическая обработка в присутствии инертной по отношению к углероду жидкой фазы (расплава NaCl) также способствует дальнейшему усилению процессов самоорганизации наночастиц, что, в конечном итоге, обеспечивает формирование достаточно крупных, достигающих 10 мкм, объемных кристаллов алмаза кубического, кубооктаэдрического и октаэдрического габитусов и их двойников (см. рис. 2, б, в). Причем, как видим, результат достигается при более низких ($p \approx 7,0$ ГПа и $T = 2200$ К) баротермических параметрах, чем при воздействии высоких ($p \approx 7,7$ ГПа и $T = 2470$ К) давления и температуры на монофазный порошок УДА [8].

Подобные результаты были получены и при баротермической обработке нанопорошков УДА с добавкой бора совместно с инертной по отношению к углероду жидкой фазой.

В таблице приведены величины параметра a решетки алмазов, полученных в экспериментах из различных ростовых сред на основе УДА при давлении ~ 7 ГПа и температуре 2200 К, а также литературные данные по синтезу

алмазов при высоких давлении и температуре из различных ростовых сред, содержащих бор.

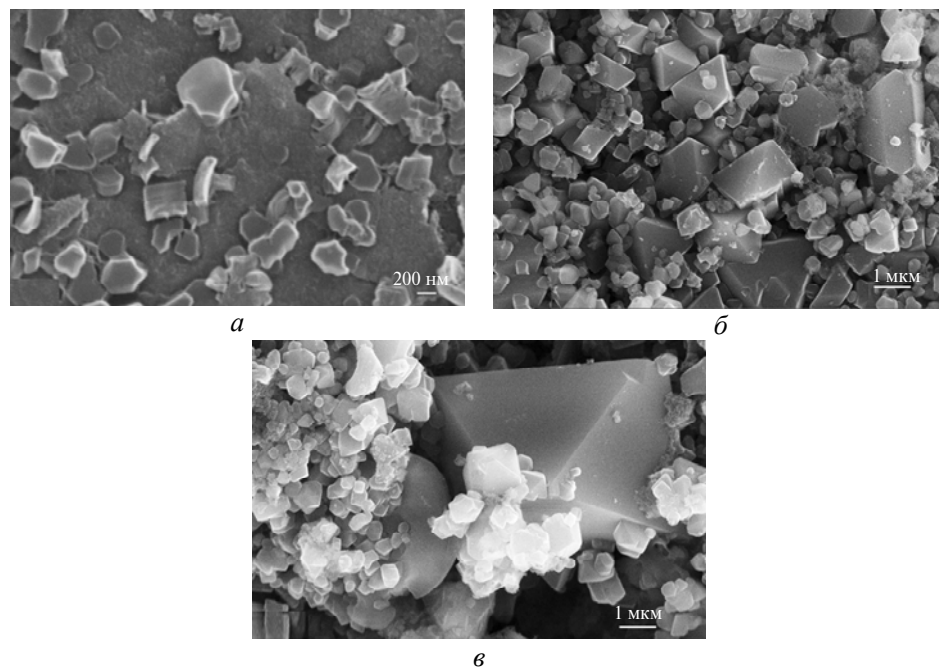


Рис. 2. Кристаллы алмаза, полученные в системе УДА—бор (а); из УДА в присутствии расплава NaCl: кубического и кубооктаэрического габитусов (б), кубооктаэрического габитуса размером 7 мкм (в); давление ~ 7 ГПа, температура — 2200 К; РЭМ “Carl Zeiss”.

Параметр решетки алмазов, полученных при высоких давлении и температуре в различных ростовых средах

Образец	Исходная шихта	a, нм	Примечания
1	УДА	0,35642(15)	Ориентированная самоорганизация наночастиц
2	УДА+бор	0,35669(23)	Уплощенные кристаллы алмаза
3	УДА+NaCl	0,35668(2)	Объемные кристаллы и двойники алмаза
4	УДА+бор+NaCl	0,35668(4)	Объемные кристаллы и двойники алмаза
5	углеводороды + бор	0,35767	[9]
6	графит + В ₄ С	0,35739(2)	[10]
7	графит + В ₄ С	0,35755(5)	[11]
8	графит + TiB ₂	0,35755(7)	[13]
9	фуллерит + бор + NaCl	0,35744(2)	[14]

Экспериментально установлено, что алмазы, синтезированные из различных источников углерода в присутствии расплава, содержащего бор, представляющие собой кристаллы и их друзы, имеют увеличенный параметр ре-

шетки (образцы 5—9), что обусловлено захватом примеси бора растущим кристаллом. Для образцов 2, 4, несмотря на присутствие в реакционном объеме добавки бора, параметр решетки алмазов практически не изменяется. Это, по нашему мнению, указывает на то, что в данных экспериментах в условиях высоких давления и температуры рост кристаллов алмаза происходит в результате самоорганизации наночастиц УДА в жидкой среде.

ВЫВОДЫ

В условиях высоких давления (~ 7 ГПа) и температуры (~ 2100 К) впервые установлена возможность получения объемных хорошо ограненных кристаллов алмаза размером до 10 мкм с периодом решетки $a = 0,35668(2)$ нм в результате самоорганизации наночастиц УДА размером ~ 5 нм в жидкой среде (NaCl), не растворяющей углерод.

Показано, что в жидкой среде происходит практически 100 %-ная самоорганизация частиц УДА. Полученные монокристаллы непрозрачны, имеют белый цвет и кристаллизуются, в основном, в форме куба, октаэдра; встречаются двойники и ступени роста на монокристаллах.

Введение в среду кристаллизации (УДА + NaCl) аморфного бора не приводит к легированию им кристаллов, что подтверждает рост монокристаллов за счет притока через жидкую фазу уже готовых к самоорганизации частиц УДА. Скорость роста монокристаллов при указанных условиях составляет ~ 100 нм в секунду.

Представлено експериментальні результати з вивчення поведінки часточок ультрадисперсного алмазу при високих тиску і температурі. Досліджено продукти, що складаються тільки з ультрадисперсного алмазу, а також отримані з добавкою бору і рідкої фази. Вперше встановлена можливість отримання об'ємних добре огранованих монокристалів алмазу розміром до 10 мкм в результаті самоорганізації часточок ультрадисперсного алмазу розміром ~ 5 нм в рідкій фазі, що не розчиняє вуглець.

Ключові слова: ультрадисперсний алмаз, високий тиск, самоорганізація.

The behavior of ultradispersed diamond (UDD) particles at high pressure and temperature has been studied experimentally. Samples produced from UDD only, from UDD with boron added, from UDD in the presence of the liquid phase, which does not solve carbon, have been analyzed after p, T treatment. The possibility to obtain bulk well-faceted single crystals in sizes up to 10 μm as a result of self-organization of UDD nanoparticles of size ≈ 5 nm in a liquid phase has been defined for the first time.

Key words: ultradispersed diamond, high pressure, self-organization.

1. Долматов В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение // Успехи химии. — 2001. — 70, № 7. — С. 687—708.
2. Шевченко В., Шудегов В. Доктрина развития работ в Российской Федерации в области нанотехнологий // Наноиндустрия. — 2007. — № 3. — С. 4—11.
3. Хакен Г. Синергетика. — М.: Мир, 1980. — 406 с.
4. Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса: новый диалог человека с природой. — М.: Прогресс, 1986. — 432 с.
5. Елисеев А. А., Сеницкий А. Философия наносинтеза // Наноазбука. — М., 2008. — http://www.nanometer.ru/2007/12/15/samosborka_5415.html
6. Ролдугин В. И. Самоорганизация наночастиц на межфазных поверхностях // Успехи химии. — 2004. — 73, № 2. — С. 123—156.
7. Запорожец М. А. Комплексное исследование морфологии и строения металлсодержащих наночастиц: Дис. ... канд. хим. наук. — М., 2008. — 139 с.
8. Олейник Г. С., Котко А. В. Самоорганизация частиц ультрадисперсного алмаза в условиях нагрева при высоких давлениях // Письма в ЖТФ. — 2008. — 34, № 15. — С. 55—62.

9. *Воронов О. А.* Параметр кубической ячейки алмаза, легированного бором // Неорган. материалы. — 1993. — **29**, № 5. — С. 623—626.
10. *Dubrovinskaia N., Eska G., Sheshin G. A., Braun H.* Superconductivity in polycrystalline boron-doped diamond synthesized at 20 GPa and 2700 K // J. Appl. Phys. — 2006. — **99**. — P. 033903-1-7.
11. *Ekimov E. A., Sidorov V. A., Bauer E. D. et al.* Superconductivity in diamond // Nature. — 2004. — **428**, N 4. — P. 542—545.
12. *Богатирьова Г. П., Забуга В. Я., Панова А. М. та ін.* Термостійкість нанопорошків синтетичного алмазу детонаційного синтезу різних методів вилучення // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника, технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. — Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2007. — Вып. 10. — С. 333—339.
13. *Shulzhenko A. A., Sokolov A. N., Chernogorova O. P. et al.* Diamond synthesis from C₆₀ fullerite using boron and titanium diboride // Inorganic Materials. — 2009. — **45**, N 10. — P. 1114—1120.
14. *Shulzhenko A. A., Sokolov A. N., Oleinik G. S. et al.* Special features of structural transformations of fullerite C₆₀ at high pressures and temperatures // J. Superhard Materials. — 2009. — N 4. — С. 3—11.

Ин-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины
Киевский национальный ун-т
им. Тараса Шевченко

Поступила 17.12.09