

Получение, структура, свойства

УДК 546.26:54-126

**А. А. Шульженко, А. Н. Соколов, Г. С. Олейник,
А. В. Котко, Н. Н. Белявина** (г. Киев)

Особенности структурных превращений фуллерита C₆₀ при высоких давлениях и температурах

Приведены результаты экспериментальных исследований особенностей структурных превращений фуллерита C₆₀ при высоких давлениях и температурах. Установлено, что при воздействии на фуллерит давления ~7,0 ГПа и температуры 2000—2200 К происходит образование графита, а в присутствии жидкой фазы — алмаза.

***Ключевые слова:** фуллерит, высокие давления, структурные превращения, графит, алмаз.*

Введение. Одним из актуальных направлений материаловедения сверхтвердых керамик является исследование особенностей фазовых переходов между аллотропными модификациями углерода, в частности, превращения фуллерит → алмаз.

Существовало мнение, что для синтеза алмаза пригодно любое углеродсодержащее вещество, которое в условиях высоких давлений и температур способно выделять свободный углерод. Однако Р. Венторф экспериментально показал, что это не так. Даже в условиях прямого фазового превращения не все твердые углеводороды способны переходить в алмаз [1]. Позднее [2] на примере сажи была установлена двухстадийность процесса образования алмаза. Сначала в системе Ме—С образуется совершенный кристаллический углерод с sp^2 -связями, далее происходит его превращение в алмаз.

Получение в 1985 г. новой аллотропной формы углерода — фуллерена [3] и изобретение в 1990 г. способа его производства [4], естественно, вызвали научный интерес к изучению его структурных превращений при высоких давлениях и температурах и, в частности, особенностей фазового перехода фуллерен—алмаз. На перспективность использования фуллерита в качестве источника углерода при синтезе алмазов указывается в [5].

В результате анализа экспериментальных данных по структурным превращениям в фуллерите C₆₀ в широком интервале температур и давлений [6—8] была выявлена одна из главных особенностей его превращения, кото-

рая заключается в переходе в графит или алмаз через промежуточные молекулярно-полимеризованные и разупорядоченные фазы. В [9] отмечено, что при давлении более 9 ГПа с повышением температуры полимеризованные фазы переходят в аморфный углерод с различной долей sp^3 -связей в зависимости от давления, который, в свою очередь, трансформируется в алмаз и графит.

Прямым переходом из фуллерита алмаз был получен при давлении 16 ГПа и температуре ~ 650 К [10].

На основании анализа экспериментальных данных, полученных при исследовании особенностей фазового превращения фуллерита в алмаз в присутствии борсодержащих добавок, авторами были подтверждены изложенные выше результаты о структурных превращениях фуллерита при высоких давлениях и температурах [11].

В настоящей работе приведены результаты экспериментальных исследований особенностей структурных превращений фуллерита C_{60} . Объектами исследования были продукты, полученные после обработки при высоких давлениях и температурах фуллерита без добавок, с добавкой бора, а также в присутствии жидкой фазы. Критерием выбора источника жидкой фазы была его инертность к углероду и температура плавления, соответствующая условиям проведения экспериментов. В качестве источника жидкой фазы был выбран NaCl. На его инертность по отношению к углероду указывают, на наш взгляд, экспериментальные данные, полученные в [12, 13]. Выбор добавки бора был обусловлен, прежде всего, тем, что присутствие бора и его соединений в исходной шихте способствует получению из графита сверхпроводящих алмазов [14—16].

Исходные материалы и методика эксперимента. В качестве исходного материала для синтеза использовали порошок фуллерита чистотой не менее 99,5 % производства ЗАО “Фуллерен-Центр” (Нижний Новгород, Россия, <http://www.fullerene-c.com>), а в качестве добавки — порошок аморфного бора (ТУ 2112-001-49534204—2003).

Синтез проводили в аппарате высокого давления типа “тороид” при давлении ~ 7 ГПа в интервале температуры 2000—2200 К, продолжительность синтеза — 10—60 с. Параметры баротермической обработки фуллерита подбирали таким образом, чтобы избежать синтеза алмаза за счет попадания в реакционную зону расплавленного материала ячейки высокого давления ($CaCO_3$), растворяющего углерод [17, 18].

Полученный в результате продукт синтеза исследовали методами рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии в сочетании с микродифракцией.

Экспериментальные результаты и обсуждение. Рентгеновскими исследованиями установлено, что при воздействии давления $\sim 7,0$ ГПа на фуллерит в исследованном диапазоне температуры образуется графит (рис. 1). Кроме графита образцы содержат рентгеноаморфное вещество, от которого наблюдали гало в интервале углов $2\theta = 15—5^\circ$, что соответствует $d \approx 4,25$ Å.

Исследованием полученных образцов методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что при температуре ~ 2000 К образец состоит полностью из ромбоэдрического графита различной степени дисперсности и упорядоченности. Основной составляющей являются области микропластинчатого строения, состоящие из нанодисперсных (10—15 нм) элементов структуры. Толщина пластин в таких областях сильно изменяется

в отдельных микрообъемах. На микроэлектроннограммах (МЭГ) от таких областей на кольцевых отражениях 002 графита имеется два текстурных максимума — один сильный, второй слабо выраженный (рис. 2). В составе образцов также есть зоны, где области с пластинчатой субструктурой пересекаются еще одной системой пластин толщиной 10—15 нм. Особенностью МЭГ от таких областей является наличие на кольце 002 текстурных максимумов в двух направлениях, пересекающихся под углом $\sim 20^\circ$ (рис. 3).

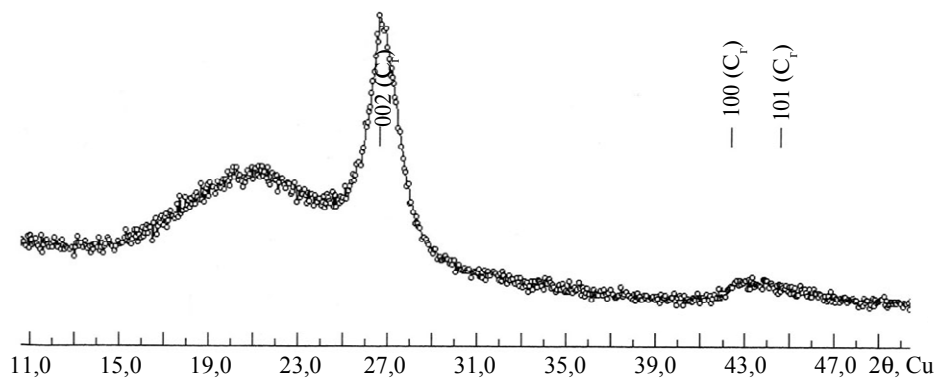


Рис. 1. Фрагмент рентгеновского спектра продуктов, полученных из фуллерита C_{60} после обработки при давлении ~ 7 ГПа в интервале температуры 2000—2200 К.

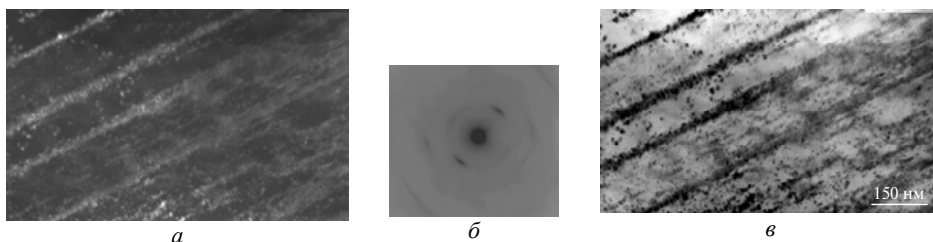


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение области с пластинчатой субструктурой: светлое поле (а), микроэлектроннограмма (б), темное поле в текстурном максимуме кольца 002 (в).

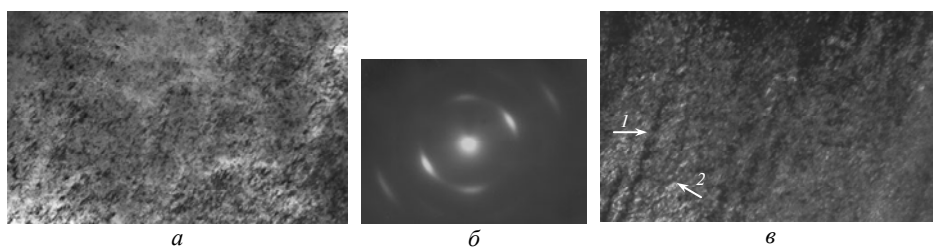


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение области с пластинчатой субструктурой в двух направлениях: светлое поле (а), микроэлектроннограмма (б), темное поле в текстурном максимуме кольца 002 (в), 1 и 2 — пластины различной направленности.

Повышение температуры обработки фуллерита до 2200 К приводит к тому, что основной составляющей становится разупорядоченная графитоподобная фаза. Она идентифицирована по наличию на МЭГ кольцевых отражений с диапазоном $d_{002} = 3,35\text{—}3,41$ Å. Эта фаза представлена двумя разновидностями, отличающимися структурным состоянием. Одна из них характеризуется хаотическим распределением составляющих фрагментов структуры

размерами до 10 нм. Вторая разновидность отличается морфологически выделенным характером расположения (т. е. текстурой) высокодисперсных фрагментов в двух направлениях. Это проявляется в наличии в участках такой составляющей пересекающейся микрополосчатой субструктуры (рис. 4, *a*), а также на МЭГ — рядов текстурных дужек $00l$ (с $l = 2, 4, 6$) в двух направлениях, пересекающихся под углом 60° , что соответствует углу между направлениями типа $[11\bar{2}0]$ в плоскости (0001) графита (см. рис. 4, *б*). Толщина полосок находится в пределах 10—50 нм. Как видно из темнопольного изображения во фрагменте кольца 004 одного из направлений, такие полоски, в свою очередь, диспергированы по длине до размеров менее 10 нм (рис. 4, *з*).

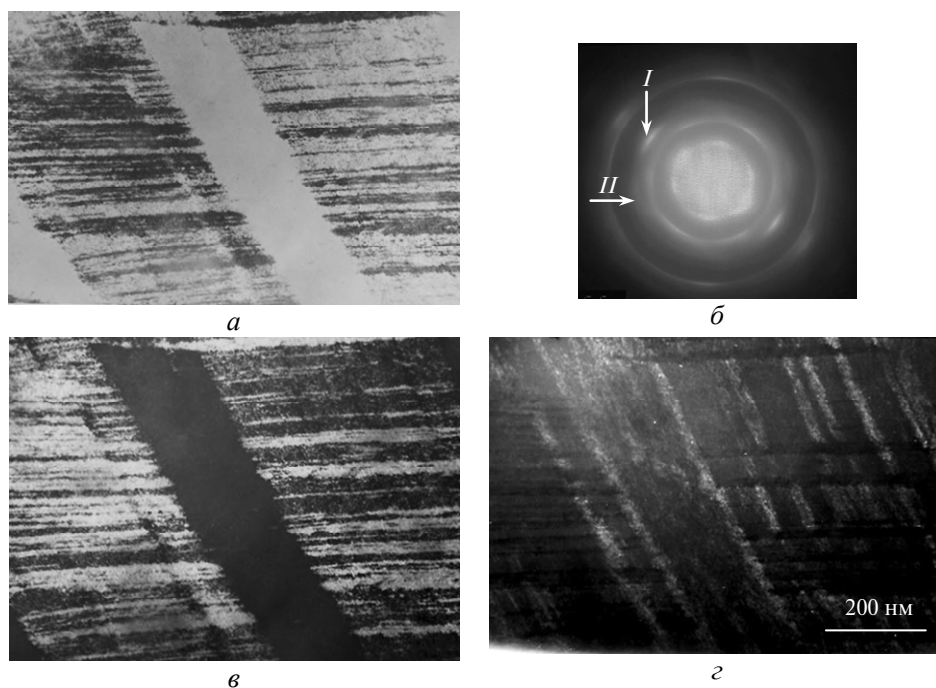


Рис. 4. Типичное электронно-микроскопическое изображение субструктуры текстурированного графитоподобного углерода: светлопольное изображение (*a*), МЭГ (*б*), темнопольные изображения в текстурных дужках *I* (*в*) и *II* (*г*).

В образце имеются также участки сильно текстурированного нанодисперсного графита в сочетании с разупорядоченным фуллеритом (рис. 5).

Таким образом, результатом баротермической обработки фуллерита в исследованном диапазоне температуры при давлении $\sim 7,0$ ГПа является образование графитоподобного углерода, который представлен как в виде областей хаотически ориентированных фрагментов, так и текстурированных участков, в которых такие фрагменты сосредоточены в микропластинах двух направлений. Во всех образцах содержится также остаточный разупорядоченный фуллерит.

Полученные результаты подтверждаются известными данными об особенностях превращения фуллерита при высоких давлениях в зависимости от величины давления и температуры [6, 7, 19]. В частности, указано на анизотропию свойств образующейся из фуллерита углеродной фазы, что связывают с наличием в ней текстуры [20]. В [19] также показано, что образующаяся из фуллерита нанодисперсная фаза текстурирована и имеет микропластинча-

тое строение. Природа такой особенности в работе не объяснена. По нашему мнению, эта особенность, которая выявлена и нашими исследованиями, может быть связана с явлением псевдоморфизма, характерным для диффузионных фазовых переходов, или фазообразованием в результате развития твердофазных реакций или же реакцией с участием твердой и газообразной фаз. Она заключается в том, что в образующейся фазе наследуются кристалломорфологические особенности и субструктура исходной фазы. В нашем случае закономерное пространственное расположение нанофрагментов графитоподобного углерода в виде пластин двух систем может быть обусловлено наследованием двойниковой субструктуры исходного фуллерита. Этим же может быть объяснено и текстурирование образующейся фазы.

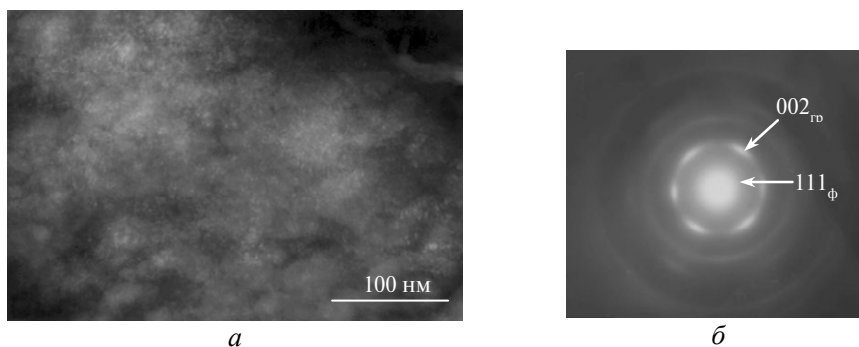


Рис. 5. Типичное электронно-микроскопическое изображение участка нанотекстурированного графита и разупорядоченного фуллерита (а); МЭГ от этого участка (б).

Возрастание доли графитоподобного углерода с хаотическим распределением фрагментов может быть связано с влиянием негидростатичности барической обработки, которая способствует пластической фрагментации графита.

Были исследованы также превращения в фуллерите в присутствии жидкой фазы NaCl. Рентгеновскими исследованиями установлено, что образец, полученный при баротермической обработке фуллерита ($p \approx 7,0$ ГПа и $T = 2100$ К) в присутствии жидкой фазы, состоит из алмаза (параметр решетки $a = 0,35525(3)$ нм, графита и примеси NaCl (рис. 6).

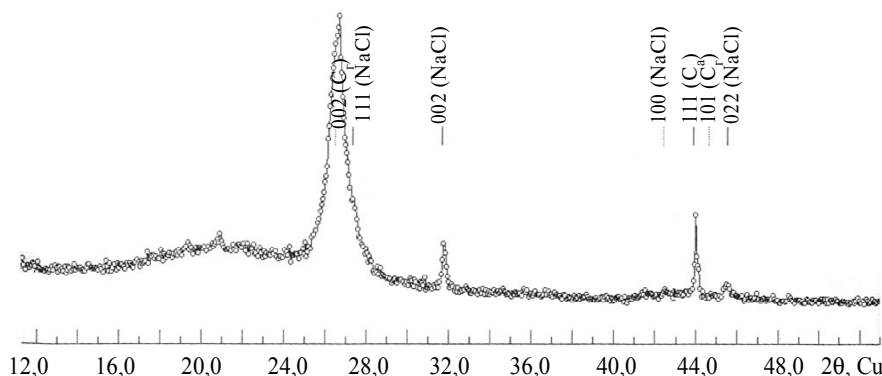


Рис. 6. Фрагмент рентгеновского спектра продукта, полученного из фуллерита C_{60} после обработки при давлении ~ 7 ГПа и температуре 2100 К в присутствии жидкой фазы NaCl.

Введение в исходную шихту с NaCl добавки бора способствует получению алмаза с периодом кристаллической решетки $a = 0,35744(2)$ нм. Продукт

синтеза содержит также и рентгеноаморфную составляющую, от нее на рентгенограммах имеется гало, которому отвечает межплоскостное расстояние $d \approx 4,34 \text{ \AA}$. Увеличенный параметр a может быть следствием растворения бора в алмазе [14—16, 21, 22].

Исследование структуры продукта синтеза методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что образующиеся в данной системе алмазы имеют два диапазона размеров — 1—2,5 и 0,1—0,6 мкм. Типичные изображения зерен алмаза в различных участках образца приведены на рис. 7.

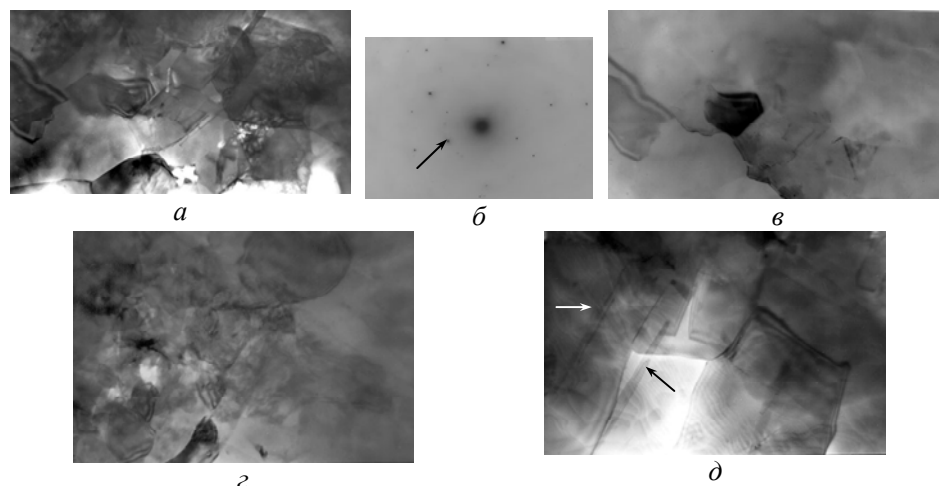


Рис. 7. Электронно-микроспические изображения зеренной структуры алмаза, полученного в ростовой системе C_{60} —В—NaCl: светлое поле (а), МЭГ (б), темное поле в отмеченном на МЭГ фрагменте кольца с сильным рефлексом (в), участок с мелкозернистой структурой (г), изображение зерен алмаза с единичными дефектами упаковки (указаны стрелками) (д).

В зонах мелких зерен есть поры (рис. 7, г). В основном зерна различных размеров являются совершенными, только в некоторых имеются единичные дефекты упаковки (см. рис. 7, д). Границы между зернами тонкие, хорошо сформированные, на них наблюдается контраст толщинных контуров, что характерно для высокоугловых границ.

Согласно данным, полученным методом просвечивающей электронной микроскопии, при отсутствии жидкой фазы при указанных баротермических параметрах превращение фуллерита в алмаз не происходит, а анализ микро-структуры позволяет выделить несколько составляющих (рис. 8).

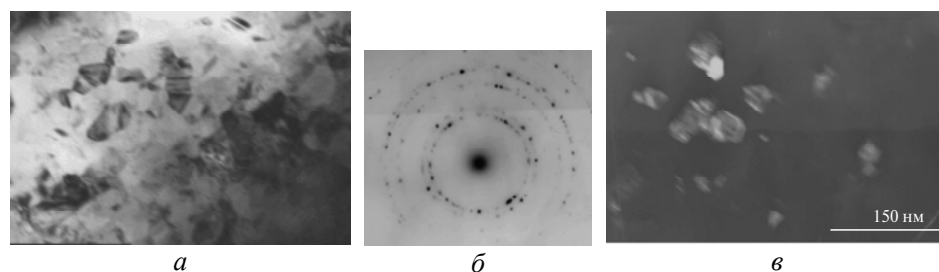


Рис. 8. Типичное электронно-микроскопическое изображение зеренной структуры участка графита (а — светлое поле; в — темное поле во фрагменте кольцевого отражения 100 графита) и МЭГ от всего участка (б).

Графитоподобный углерод представлен как хаотически расположенными нанодисперсными (не более 10 нм) фрагментами, так и в текстурированном виде. Основная особенность микроструктуры данного образца — наличие областей поликристаллического графита, а также кристаллов графита со слабой разориентировкой зерен. Графит обычно расположен в участках нанодисперсного углерода. Поликристаллический графит находится в виде мелкозернистых (диапазон размеров зерен 30—100 нм) участков, а кристаллы графита — в виде областей протяженностью 1—2 мкм и более, причем они состоят из ориентированных относительно друг друга зерен с плоскими поверхностями огранки. Микроэлектроннограммы от таких участков указывают на их монокристалличность со слабой азимутальной разориентировкой зерен. Возможно, кристалломорфологические особенности субструктуры таких участков связаны с наследованием начальной структуры образующегося графита.

Выводы

Установлено, что при баротермической обработке фуллерита без добавок или с добавкой бора в изученном диапазоне давлений и температур наблюдается образование графита различной степени совершенства. В случае же присутствия жидкой фазы (NaCl) в реакционном объеме имеет место превращение фуллерита в алмаз.

Дополнительное введение в шихту добавки бора способствует получению алмаза с периодом кристаллической решетки $a = 0,35744(2)$ нм, что обусловлено, по-видимому, растворением бора в решетке алмаза.

Полученные экспериментальные результаты согласуются с литературными данными по исследованию структурных превращений фуллерита при высоких давлениях и температурах. Как и в случае прямых структурных превращений C_{60} без каких-либо добавок, при баротермической обработке фуллерита в присутствии жидкой фазы происходит его аморфизация с образованием набора углеродных фаз — от графитоподобных (с sp^2 -связями) до аморфных (преимущественно с sp^3 -связями) и последующим их превращением (в зависимости от аллотропной модификации углерода стабильной при данных баротермических параметрах) в графит или алмаз.

1. Wentorf R. H. The behavior of some carbonaceous material at very high pressure and high temperature // J. Phys. Chem. — 1965. — **69**, N 9. — P. 3063—3069.
2. Shulzhenko A. A. Synthesis of diamond crystals at high static pressures // Proc. 5th Int. Symp. "High Purity Materials in Science and Technology", Dresden, GDR, 5—9 May 1980. — Dresden: VEB Kongreß- und Werbedruck, 1980. — P. 122—128.
3. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C. et al. C_{60} : Buckminsterfullerene // Nature. — 1985. — **318**, N 6042. — P. 162—163.
4. Krätschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., Huffman D. R. Solid C_{60} : a new form of carbon // Ibid. — 1990. — **347**, N 6291. — P. 354—358.
5. Золотухин И. В. Фуллерит — новая форма углерода // Соросовский образовательный журнал. — 1996. — № 2. — С. 51—56 (www.pereplet.ru/nauka/Soros/pdf/9602_051.pdf).
6. Бражкин В. В., Ляпин А. Г., Антонов Ю. В. и др. Аморфизация фуллерита (C_{60}) при высоких давлениях // Письма в ЖЭТФ. — 1995. — **62**, № 4. — С. 328—333.
7. Бражкин В. В., Ляпин А. Г. Превращения фуллерита C_{60} при высоких давлениях и температурах // УФН. — 1996. — **166**, № 8. — С. 893—897.
8. Бражкин В. В., Ляпин А. Г. Корреляция физических свойств углеродных фаз, полученных из фуллерита C_{60} при высоком давлении // Физика твердого тела. — 2002. — **44**, № 3. — С. 393—397.
9. Бражкин В. В., Ляпин А. Г., Ляпин С. Г. и др. Новые кристаллические и аморфные модификации углерода, полученные из фуллерита при высоком давлении // УФН. — 1997. — **167**, № 9. — С. 1019—1022.

10. Horikawa T., Suito K., Kobayashi M., Oshima R. High-pressure synthesis of superhard material from C₆₀ // Jpn. J. Appl. Phys. — 2005. — **44**. — P. 3141—3148.
11. Шульженко А. А., Соколов А. Н., Черногорова О. П. и др. Особенности синтеза алмаза из фуллерита C₆₀ в ростовых системах, содержащих бор и диборид титана // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. — Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. — Вып. 11. — С. 115—122.
12. Закирничная М. М., Кузеев И. Р. Молекулярная форма углерода (фуллерены) в сталях и чугунах // Нефтегазовое дело. Электронный научный журнал, 2002. — http://www.ogbus.ru/authors/Kuzeev/kuzeev_1.pdf
13. Суханов А. А. Исследование межмолекулярных взаимодействий в твердофазных смесях C₆₀—галогенид щелочного металла и их водных растворах // Нефтегазовая геология. Теория и практика. — 2007. — www.ngtp.ru/rub/1/024.pdf
14. Ekimov E. A., Sidorov V. A., Bauer E. D. et al. Superconductivity in diamond // Nature. — 2004. — **428**, N 4. — P. 542—545.
15. 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.
16. Пат. 35809, МПК С 30 В 29/04, С 30 В 31/00. Спосіб синтезу надпровідних алмазів / О. О. Шульженко, О. М. Соколов, О. Г. Гонтар. — Заявл. 03.04.2008; Опубл. 10.10.08, Бюл. № 19.
17. Pat. 3906082 USA, IC C 01 B 031/06. Method of making diamonds synthetically / A. A. Shulzhenko, A. F. Getman. — Publ. 16.09.75.
18. Akaiishi M., Kanda H., Yamaoka Sh. Synthesis of diamond from graphite—carbonate systems under very high temperature and pressure // J. Cryst. Growth. — 1990. — **104**, N 2. — P. 578—581.
19. Tat'yanin E. V., Lyapin A. G., Mukchamadiarov V. V. et al. Mechanism of formation of the superhard disordered graphite-like phase from fullerite C₆₀ under pressure // J. Phys.: Condens. Matter. — 2005. — **17**. — P. 249—256.
20. Бражкин В. В., Ляпин А. Г., Попова С. В. и др. Взаимосвязь структуры и свойств для новых метастабильных углеродных фаз, полученных при высоких давлениях из фуллерита C₆₀ и карбина // Письма в ЖЭТФ. — 2002. — **76**, № 11. — С. 805—817.
21. Воронов О. А. Параметр кубической ячейки алмаза, легированного бором // Неорган. материалы. — 1993. — **29**, № 5. — С. 623—626.
22. Мазуренко А. М., Гатальский Г. В., Ракицкий Э. Б. и др. Алмазообразование и взаимодействие в системе углерод—бор при высоких давлениях и температурах // Там же. — 1995. — **31**, № 1. — С. 51—54.

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

Поступила 18.03.09