

УДК 548.0

А.А. Шульженко¹, член-корр. НАН Украины; А.Н. Соколов¹, О.П. Черногорова²,
Е. И. Дроздова², кандидаты техн. наук; Н. Н. Белявина³,
В. Н. Ткач¹, кандидаты физ.-мат. наук

¹Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, Россия

³Киевский Национальный Университет имени Тараса Шевченко, г. Киев

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА АЛМАЗА ИЗ ФУЛЛЕРИТА C₆₀ В РОСТОВЫХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ БОР И ДИБОРИД ТИТАНА

Boron-doped diamond were synthesized from fullerite C₆₀ with the use of untraditional solvents of carbon – boron and titanium diboride. The parameters of synthesis were made by pressure 7 GPa and temperature 2000–2050 K.

Введение

Одним из актуальных направлений материаловедения по-прежнему остается исследование особенностей фазовых переходов между аллотропными модификациями углерода, в частности перехода углерод ↔ алмаз.

Наиболее изучен процесс получения алмазов в системах металл – углерод, где металл обычно является растворителем углерода [1]. Кристаллизация алмаза в области высоких статических давлений осуществляется в условиях, когда алмаз – термодинамически стабильная фаза углерода, а графит – термодинамически метастабильная фаза. На основании экспериментальных данных, полученных при изучении зарождения и роста алмазов в системах металл – углерод, разработано большинство промышленных технологий изготовления синтетических алмазов, которые обычно реализуются в специальных аппаратах высокого давления при давлении $p \geq 5$ ГПа и температуре $T \geq 1500$ К [2].

Растворители традиционно выбирают из переходных металлов: железо, кобальт, никель, рутений, родий, палладий, иридий, платина, хром, тантал, марганец и др. Применение сплавов перечисленных металлов позволяет резко снизить p, T -параметры процесса синтеза. Установлено, что каждому растворителю углерода соответствует определенная область образования алмазов, минимальное давление и температура.

Новым направлением в области синтеза алмазов является использование нетрадиционных растворителей: соединений щелочных и щелочноземельных металлов, оксидов ртути, свинца, меди, магния и др. [3–5].

В [6, 7] в качестве растворителя углерода впервые использованы бор и его карбид. Синтез алмазов в этих системах осуществляется при давлении 8–9 ГПа и температуре 2500–2800 К. По всей вероятности, синтез при таких высоких p, T -параметрах происходит с перетектическим превращением $ж + A \leftrightarrow B_4C$ по аналогии с системой, содержащей карбид магния (MgC₂) [8].

В [9] сообщается о получении легированного бором поликристаллического алмаза в результате воздействия на шихту, состоящую из графита и карбида бора, давлением 20 ГПа при температуре 2700 К.

В [10] успешно осуществлен синтез алмазов в системе графит–TiB₂ при давлении 7,7 ГПа и температуре 2000 К.

Характерной особенностью алмазов, полученных в [6, 7, 10], является высокий уровень легирования их бором, благодаря чему они обладают свойством сверхпроводимости.

Существовало мнение, что для синтеза алмаза пригодно любое углеродосодержащее вещество, которое в условиях высоких давлений и температур способно выделять свободный

углерод. Однако Р. Венторф [11] показал, что даже в условиях прямого фазового превращения не все твердые углеводороды способны переходить в алмаз.

В [12] синтез алмаза осуществляли с использованием в качестве углеродосодержащего вещества сажи. Установлена двухстадийность процесса образования алмаза из сажи. Сначала в системе Me–C сажа переходит в высококачественный графит с sp^2 -связями между атомами углерода и только затем в алмаз.

Получение в 1985 г. новой аллотропной формы углерода – фуллеренов [13] и изобретение в 1990 г. способа их производства в макроскопических количествах [14], естественно, повысили научный интерес к изучению особенностей фазового перехода фуллерен ↔ алмаз.

В результате анализа экспериментальных данных по структурным превращениям в фуллерите C_{60} в широком интервале температур и давлений [15–17] была выявлена одна из главных тенденций в структурном превращении фуллерита при высоких давлениях, которая заключается в трансформации последнего при высоких давлениях и температурах в более стабильный графит или алмаз через промежуточные молекулярно-полимеризованные и разупорядоченные фазы. Как подчеркивается в [17], воздействуя на C_{60} высоким давлением и температурой удается, в частности, изменять такие структурные характеристики фаз, как тип ковалентной связи, пространственную размерность структуры, тип структуры ближнего и среднего порядка в разупорядоченных фазах, а также степень фазовой однородности в нанокристаллических композитах графит-алмаз.

В [18] отмечается, что при давлении более 9 ГПа с повышением температуры различные полимеризованные фазы переходят в аморфное состояние углерода с различной долей sp^3 -конфигураций в зависимости от давления, которые, в свою очередь, кристаллизуются в алмаз и графит.

Прямым переходом алмаз из фуллеренов был получен при давлении 16 ГПа и температуре ~ 650 К [19].

Было установлено, что добавки фуллеренов в ростовую систему графит – Ni–Mn способствует увеличению степени превращения графита в алмаз [20, 21]. Указанный эффект, по мнению авторов, достигается за счет реакции циклоприсоединения фуллерена к краям графитовых плоскостей с последующим переводом sp^2 -связей графитовой решетки в sp^3 -связи [22]. В результате введения в шихту фуллеренов в количестве 0,045–0,3 % массы графита выход алмазов увеличивается 1,3–1,4 раза.

Целью данной работы является рассмотрение двух вопросов: могут ли фуллерены в ростовых системах, содержащих бор, переходить в алмаз и при каком давлении и температуре, а также какой механизм перехода фуллерен ↔ алмаз в присутствии растворителей углерода.

Исходные материалы и методика эксперимента

В качестве исходных материалов использовали порошок фуллерита чистотой не менее 99,5 %, и в качестве добавок порошки аморфного бора (ТУ 2112-001-49534204-2003) и диборида титана (ТУ 6-09-03-7-75).

Содержание добавки в шихте составляло 5–15 % (по массе).

Подготовленную смесь активировали в соответствии со схемой, описанной в [23].

Синтез проводили в аппарате высокого давления типа тороид [24] при давлении 7 ГПа в интервале температур 2000–2200 К; продолжительность синтеза – 10–60 с. Давление и температуру в реакционном объеме определяли по известным методикам [25, 26].

Рентгеновские исследования по определению фазового состава продукта синтеза выполнили на дифрактометре ДРОН-3 в медном фильтрованном излучении. Фазовый анализ проводили с использованием специального комплекса программ, разработанных лабораторией физики металлов физического факультета Киевского национального университета имени Тараса Шевченко

Элементный анализ продукта синтеза выполнили на растровом электронном микроскопе ZEISS EVO 50XVP фирмы «ZEISS», укомплектованного энергодисперсионным анали-

затормозит рентгеновских спектров INCA450 с детектором INCAPentaFETx3 с рабочей площадью Si(Li) детектора 30 мм² и системой HKL CHANNEL-5 для дифракции отраженных электронов фирмы «OXFORD» [27].

Экспериментальные результаты

Синтез алмазов из фуллерита проводили с использованием добавки бора (5 % (по массе)) и диборида титана (15 % (по массе)). Для сравнения были проведены также эксперименты по синтезу алмазов из графита в присутствии диборида титана согласно [10] и обработка давлением и температурой шихты из фуллерита C₆₀ без добавок.

Фрагменты рентгеновских спектров продуктов синтеза, их изображения во вторичных электронах и распределение элементов показаны на рис. 1–3. а в таблице – параметры синтеза и периоды решетки алмазов, выращенных в различных ростовых системах.

Как следует из таблицы, синтез алмазов в системах, содержащих фуллерит и бор или диборид титана, осуществляется при более низких баротермических параметрах, чем в системе графит–TiB₂. При отсутствии добавок превращение фуллерит→алмаз при этих *p, T*-параметрах не происходит (рис. 1, а). И только при повышении температуры и давления начинается превращение фуллерита в алмазную модификацию (см. п. 1 табл.), благодаря попаданию в реакционную зону расплавленного материала ячейки высокого давления (CaCO₃), выступающего в качестве растворителя углерода [28].

По данным рентгеновского фазового анализа образец, полученный без добавок (рис. 1, а), содержит графит и рентгеноаморфное вещество, дающее гало в интервале углов $2\theta = (15-5)^\circ$ ($d \approx 4,25 \text{ \AA}$). Алмаз является основной фазовой составляющей образцов, полученных в системах C₆₀–B (рис. 1, б) и C₆₀–TiB₂ (рис. 1, в) (периоды кристаллической решетки $a = 0,35744(2) \text{ нм}$ и $a = 0,35690(2) \text{ нм}$, соответственно). Помимо алмаза первый образец содержит B₄C, а второй образец – TiB₂ и TiC. Это указывает на то, что в обоих случаях синтез происходит с перетектическим превращением $ж + A \leftrightarrow B_4C$ и $ж + A \leftrightarrow TiC$. Оба образца содержат также и рентгеноаморфные составляющие с гало, которым отвечают межплоскостные расстояния $d \approx 4,34 \text{ \AA}$ и $d \approx 4,38 \text{ \AA}$.

Таким образом, полученные экспериментальные данные подтверждают представления о структурных превращениях фуллерита при высоких давлениях и температурах, сформулированные в работах [15–18]. Как и в случае прямых структурных превращений в C₆₀, при использовании нетрадиционных растворителей углерода – бора и диборида титана – при высоких давлениях с повышением температуры происходит аморфизация фуллерита с образованием от графитоподобных (*sp*²) до преимущественно *sp*³ аморфных фаз [17] и последующим их превращением в зависимости от того, какая аллотропная модификация углерода является стабильной при данных баротермических параметрах, в графит или алмаз.

Присутствие в реакционной шихте бора или диборида титана способствует превращению фуллерита в алмаз при существенно более низких давлениях (7 ГПа), чем в случае прямого перехода (выше 12 ГПа [18]). Источником образования центров кристаллизации являются кластеры, содержащие преимущественно *sp*³-связи. Углеродные кластеры, являющиеся строительным материалом для растущего кристалла, поступают из жидкой фазы, окружающей кристалл, что подтверждается данными элементного анализа (см. распределение элементов на рис. 2, в, г).

Из рис. 3 видно, что при отсутствии добавок в исходной шихте в продукте синтеза образуется графит с характерной слоистой структурой. В случае же введения в исходную шихту дополнительно бора (рис. 3, б) или диборида титана (рис. 3, в) в продукте синтеза мы видим образовавшиеся кристаллы алмазов и их сростки. Это же подтверждают и результаты элементного анализа продуктов синтеза (рис. 2).

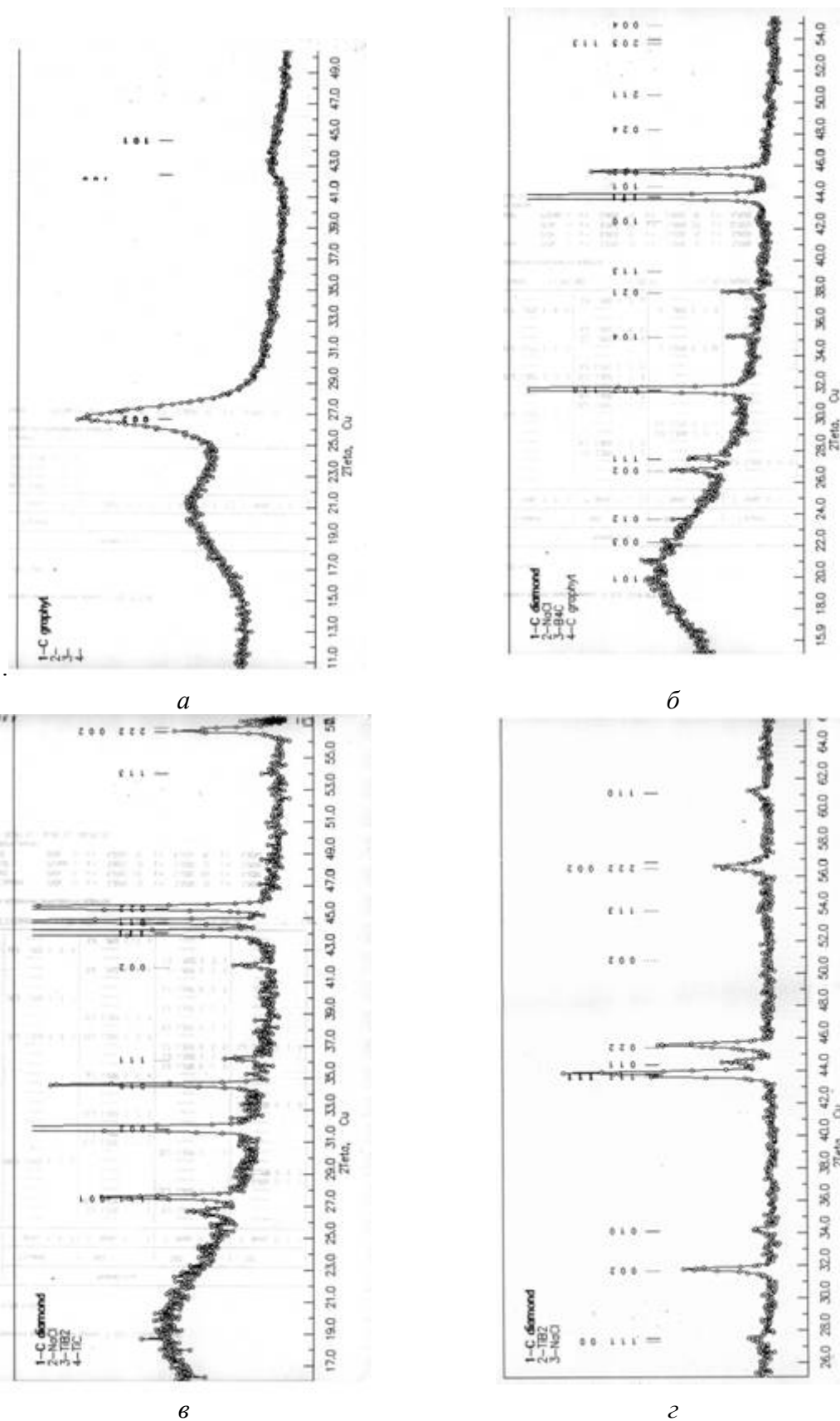


Рис. 1. Фрагменты рентгеновских спектров продуктов синтеза, полученных в ростовых системах: а – C_{60} ; б – $C_{60}-B$; в – $C_{60}-TiB_2$; г – графит– TiB_2

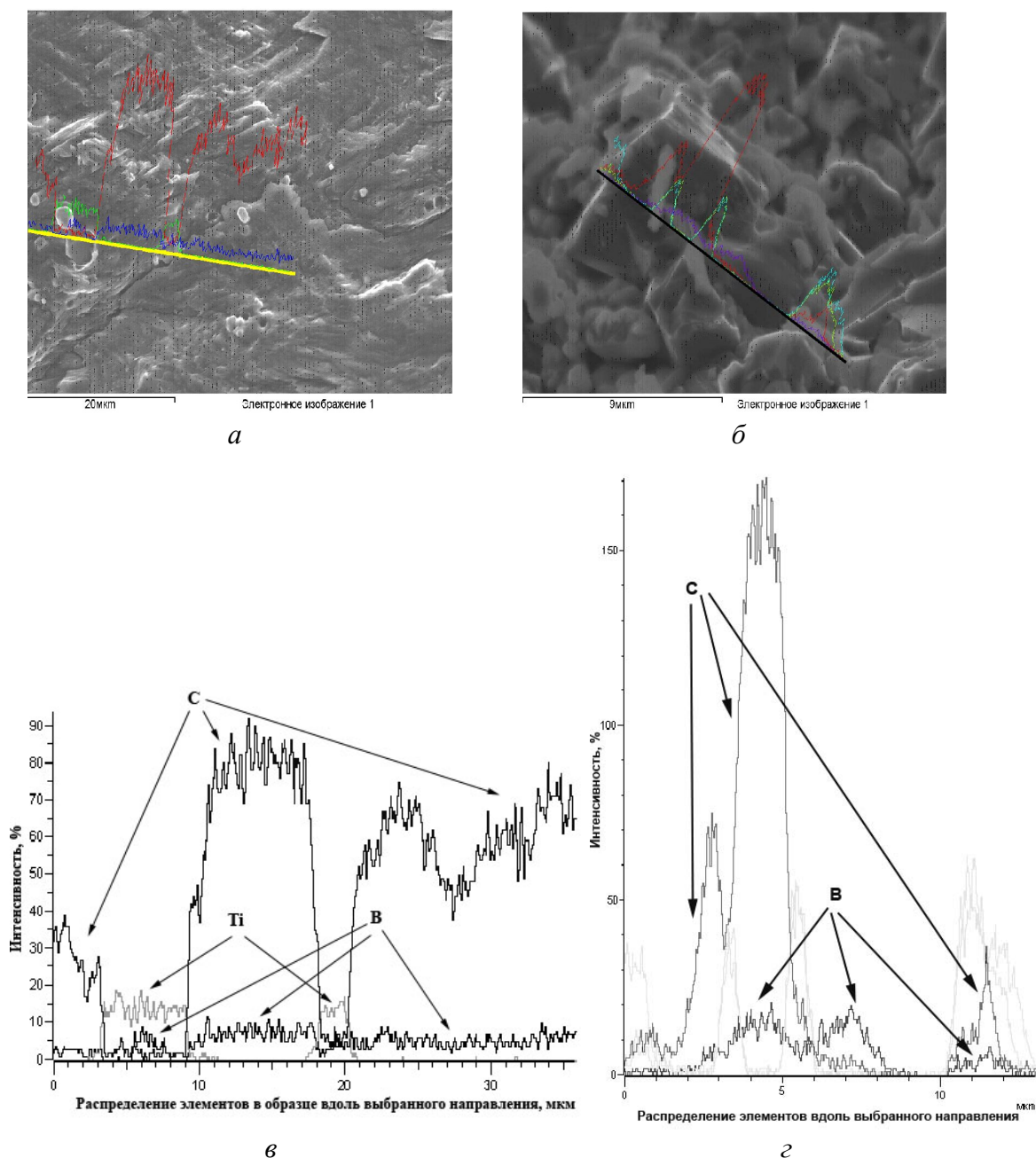


Рис. 2. Изображение во вторичных электронах продукта синтеза и распределение элементов вдоль выбранного направления: а, в – ростовая система C_{60} -В; б, з – ростовая система C_{60} - TiB_2

Анализ изображений кристаллов (рис. 3) дает возможность также сделать следующее заключение. Наличие в продукте синтеза, полученного в системе C_{60} – TiB_2 , кристаллов кубического габитуса (рис. 3, в) указывает на то, что в данной системе синтез алмазов идет при более высоких пересыщениях, чем в случае системы C_{60} – В. Если сравнить алмазы, образующиеся в системах с источником углерода фуллерита C_{60} и системой графит- TiB_2 , то видим, что в первом случае, в продукте синтеза присутствуют монокристаллы и сростки монокристаллов. Это указывает на то, что синтез идет при меньших пересыщениях и с меньшими скоростями роста кристаллов, чем в случае, когда в качестве источника углерода используется графит. Известно, что при уменьшении степени превращения в алмаз существенно возрастает количество бора, захватываемого кристаллической решеткой [29]. Это дает основание предположить, что синтез алмазов с использованием в качестве источника углерода фуллерита может способствовать получению кристаллов с бóльшим содержанием примеси бора в решетке.

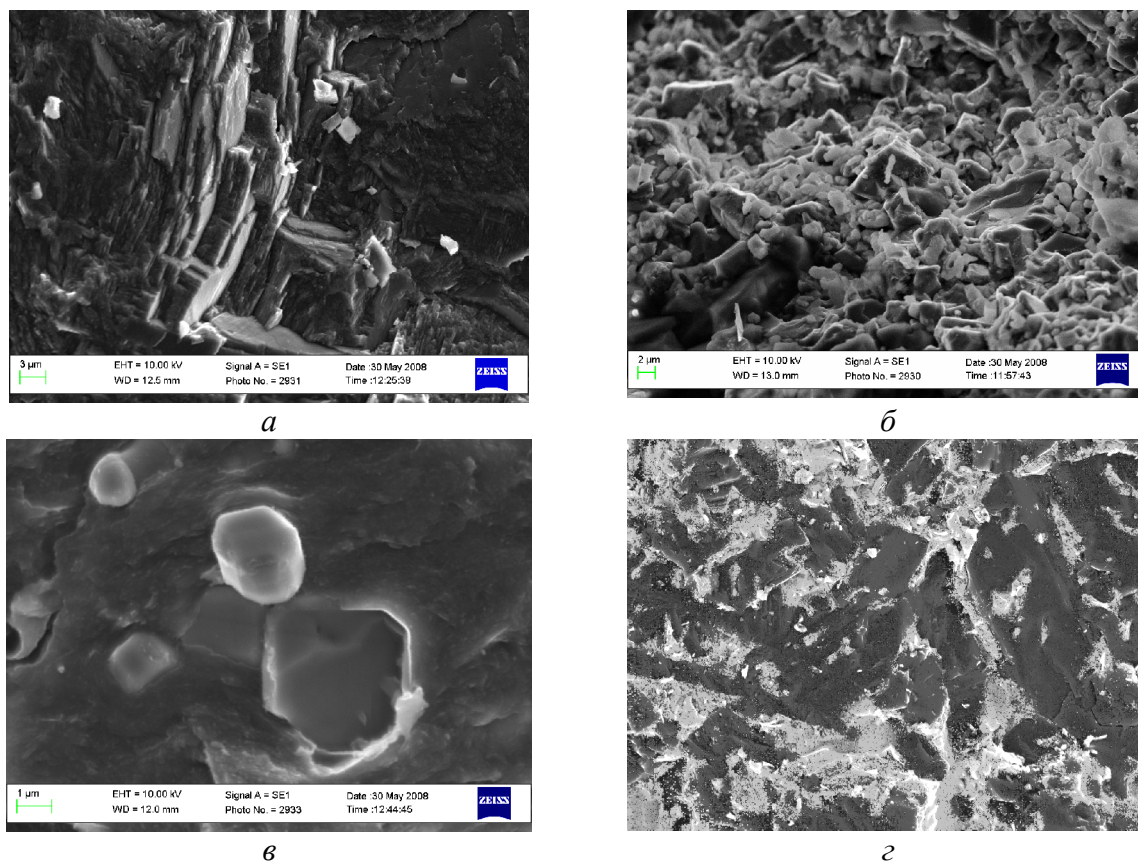


Рис. 3. Изображения во вторичных электронах продуктов синтеза, полученных в ростовых системах: а – C_{60} ; б – C_{60} -В; в – C_{60} - TiB_2 ; г – графит- TiB_2

Параметры синтеза и периоды решетки алмазов, выращенных в различных ростовых средах

Источник углерода	Тип растворителя	Параметры синтеза		Период решетки алмаза a , нм
		p , ГПа	T , К	
C_{60}	$CaCO_3$	7,7	2100	0,35525(3)
C_{60}	В	7	2050	0,35744(2)
C_{60}	TiB_2	7	2000	0,35690(2)
Графит	TiB_2	7	2200	0,35745(7)
Графит	V_4C	8–9	2500–2800	0,35755(5) [6, 7]
Графит	V_4C	20	2700	0,35739(2) [9]

Хорошо известно, что основным, экспериментально реализованным способом получения алмазов с высокой электропроводностью является его легирование бором [30]. При превышении предельной концентрации бора в решетке, вытекающей из эмпирической формулы Мотта [31], возможно получение алмазов как с металлической проводимостью [32], так и переходящих при определенных условиях в сверхпроводящее состояние [6, 7, 9, 10]. С ростом концентрации примеси бора в решетке алмаза происходит деформация последней, что, в частности, проявляется в увеличении периода решетки. Если сравнить данные по периоду решетки алмазов полученных при 8–9 ГПа и температуре 2500–2800 К [6, 7] и поликристаллических алмазов полученных при 20 ГПа (см. табл.), то видим, что в последнем случае, алмазы, полученные при существенно более высоких скоростях роста имеют меньший период решетки. По данным авторов [9] концентрация бора в решетке составляет $(2,4–2,7) \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$, а температура перехода в сверхпроводящее состояние составляет 1,4–2,4 К, в то же время

концентрация бора в решетке алмазов, полученных в работе [6] достигает $4,6 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$ и температура перехода в сверхпроводящее состояние составляет 4 К. Учитывая изложенное выше, можно предположить, что температура перехода в сверхпроводящее состояние алмазов, выращенных в среде кристаллизации с нетрадиционными растворителями углерода – бора и диборида титана – и фуллеритом C_{60} в качестве источника углерода, может составлять 2,5–3,5 К.

Выводы

1. Использование нетрадиционных растворителей углерода – бора и диборида титана – способствует аллотропному превращению фуллерит (C_{60}) \leftrightarrow алмаз при существенно более низких баротермических параметрах, чем в случае прямого превращения фуллерита в алмаз.

2. Синтез алмазов в системе C_{60} – В идет при более низких пересыщениях и, соответственно, скоростях роста кристаллов, чем в случае системы C_{60} – TiB_2 , что способствует захвату кристаллической решеткой большего количества примеси бора.

3. Синтез алмазов с использованием в качестве источника углерода фуллерита может способствовать получению кристаллов с большим содержанием примеси бора в решетке и, как следствие, получению алмазов с металлической проводимостью и сверхпроводящих алмазов.

Литература

1. Синтетические сверхтвердые материалы: В 3 т. Т. 1. Синтез сверхтвердых материалов / Редкол. Н.В. Новиков (отв. ред.) и др. – К.: Наук. думка, 1986. – 280 с.
2. Синтез алмазов / Н.В. Новиков, Д.В. Федосеев, А.А. Шульженко, Г.П. Богатырева; под ред. Н.В. Новикова – К.: Наук. думка, 1987. – 160 с.
3. Пат. 1315778 Великобритания, Int. C1.C 01 B 31/06. Improvements in and relating to the synthesis of diamond / А.А. Шульженко, А.Ф. Гетьман – Опубл. 12.08. 71.
4. Пат. 1284663 Великобритания, Int. C1.C 01 B 31/06. Production of synthetic diamonds / А.А. Шульженко, А.Ф. Гетьман – Опубл. 26.08.70.
5. Пат. 954019 Канада, Int. C1.C 01 B 31/06. Methodn of synthesis of diamond / А.А. Шульженко, А.Ф. Гетьман – Опубл. 03.09. 74.
6. Superconductivity in diamond / Е.А. Ekimov, V.A. Sidorov, E.D. Bauer, et al. // Nature. – 2004. – 428, N 4. – P. 542–545.
7. Superconductivity in boron-doped diamond / V.A. Sidorov, E.A. Ekimov, E.D. Bauer et al. // Diamond and related materials. – 2005. – 14. – P. 335–339.
8. Шульженко А.А., Игнатъева И.Ю., Белявина Н.Н, Белоусов И.С. Диаграмма состояния системы Mg–C при давлении 7,7 ГПа // Сверхтв. материалы. – 1988. – № 3. – С. 47–49.
9. 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.
10. Заявка на корисну модель № U200804207 Україна, МПК C30B29/04 C30B31/20. Спосіб синтезу надпровідних алмазів / О.О. Шульженко, О.М. Соколов, О.Г. Гонтар. – 03.04.08. – Рішення про видачу деклараційного патенту на корисну модель 13.06.08.
11. 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.
12. Shulzhenko A.A. Synthesis of diamond crystals at high static pressures // High Purity Materials in Science and Technology: 5th Internat. Sympos., Dresden, May 5–9 1980: Proceeding I. – Dresden: VEB Kongreß- und Werbedruck, 1980. – P. 122–128.
13. C_{60} : Buckminsterfullerene / H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, et al. // Nature. – 1985. – 318, N 6042. – P. 162–163.

14. Krätshmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. Solid C₆₀: a new form of carbon // Nature. – 1990. – 347, N 6291. – P. 354–358.
15. Бражкин В.В., Ляпин А.Г., Антонов Ю.В. и др. Аморфизация фуллерита (C₆₀) при высоких давлениях // Письма в ЖЭТФ. – 1995. – 62, № 4. – С. 328–333.
16. Бражкин В.В., Ляпин А.Г. Превращения фуллерита C₆₀ при высоких давлениях и температурах // УФН. – 1996. – 166, № 8. – С. 893–897.
17. Бражкин В.В., Ляпин А.Г. Корреляция физических свойств углеродных фаз, полученных из фуллерита C₆₀ при высоком давлении // Физика твердого тела. – 2002. – 44, № 3. – С. 393–397.
18. Новые кристаллические и аморфные модификации углерода, полученные из фуллерита при высоком давлении / В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин, С.Г. Ляпин и др. // УФН. – 1997. – 167, № 9. – С. 1019–1022.
19. 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.
20. Фуллерены – катализатор фазового перехода графит – алмаз / А.Я. Вуль, В.М. Давиденко, С.В. Кидалов и др. // Письма в ЖТФ. – 2001. – 27, № 9. – С. 72–78.
21. Кидалов С. В., Шахов Ф. М., Давиденко В. М. Влияние углеродных материалов на фазовый переход графит – алмаз при высоких давлениях и температурах // Физика твердого тела. – 2008. – 50, № 5. – С. 940–944.
22. Кидалов С.В., Соколов В.И., Шахов Ф.М., Вуль А.Я. Механизм каталитического влияния фуллеренов на фазовый переход графит-алмаз при высоких давлениях и температурах // ДАН. – 2005. – 404, № 2. – С. 205 – 207.
23. Шульженко А.А., Соколов А.Н., Олейник Г.С., Гаргин В.Г. Исследование влияния условий спекания на формирование структуры и свойства наноструктурных алмазных композитов // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения. Вып. 8. – К. Изд-во ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2005. - С. 149–155.
24. Khvostantsev L.G., Vereshchagin L.F. & Novikov, A.P. Device of toroid type for high pressure generation. // High Temp. High Press. – 1977. – 9. – P. 637–639.
25. М88 УССР ИСМ 25-79. Методика определения давления для спекания «карбонита» в камере высокого давления. – К.: Изд-во ИСМ АН УССР, 1979. – 11 с.
26. Методика измерения температуры в камере высокого давления типа «наковален» с углублениями. – К.: Изд-во ИСМ АН УССР, 1974. – 36 с.
27. Центр колективного користування науковими приладами (ЦККП) „Скануюча електронна мікроскопія і мікроаналіз (СЕММА).– <http://www.ism.kiev.ua/site/tools/russ/center2.html>.
28. Akaishi 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.
29. Кацай М.Я., Сакович Ю.Н. Влияние условий роста на вхождение бора в кристаллы при спонтанном алмазообразовании // Сверхтвердые материалы – 1997. – № 4. – С.6–15.
30. Tsay F.Y., Ananthanarayanan K.P., Giellisse P.J., Mitra S.S. Electrical conductivity of heavily doped diamond // J. Appl. Phys. – 1972. – 43, N 9. – P. 3677-3682.
31. Mott N.F., Conduction in Non-Crystalline Materials. – N. Y.: Oxford Univ. Press, 1987. – 186 p.
32. Вишневский А.С., Гонтарь А.Г., Торишний В.И., Шульженко А.А. Электропроводность сильно легированного алмаза p-типа. // ФТП. – 1981. – 15, № 6. – С. 1145 – 1149.

Поступила 05.06.08