

PACS numbers: 07.35.+k, 61.46.Hk, 61.48.De, 62.23.Kn, 81.05.U-, 81.05.uj, 82.60.Nh

## **Особенности строения и формирования наноструктурированных форм углерода (к проблеме генезиса микрополикристаллических агрегатов)**

В. А. Петровский, В. П. Филоненко, В. А. Давыдов, А. Е. Сухарев

*Институт геологии, Уральское отделение РАН,  
ул. Первомайская, 54,  
167982 Сыктывкар, Республика Коми, Россия*

Рассматриваются экспериментальные модели природного синтеза алмазных поликристаллов в системах: металл–графит, углеводород–графит. В рамках теории протекания и симметричного подхода к кристаллогенетическому процессу на основе теории потенциальной энергии объясняется структура и механизмы образования алмазных агрегатов. Различные углеродные образцы нанометрового размера (сферические и коалесцированные, похожие на луковицы, частицы углерода, фасеточные многогранные частицы, графитовые полосы и нанокристаллические алмазы) присутствуют в продуктах конверсии вместе с кристаллитами графита и алмаза микронного размера.

Розглядаються експериментальні моделі природної синтези діамантових полікристалів у системах: метал–графіт, вуглеводень–графіт. У рамках теорії протікання й симетрійного підходу до кристалогенетичного процесу на основі теорії потенціальної енергії пояснюється структура й механізми утворення діамантових агрегатів. Різні вуглецеві зразки нанометрового розміру (сферичні й коалесцовані, схожі на цибулини, частинки вуглецю, фасеточні багатогранні частинки, графітові штаби і нанокристалічні діаманти) присутні в продуктах конверсії разом із кристалітами графіту й діаманту мікронного розміру.

Experimental models of natural synthesis of diamond polycrystals are considered in the following systems: hydrocarbon–graphite, metal–graphite. Within the scope of the theory of percolation and symmetry approach to crystallogenic process on the basis of the theory of potential energy, the structure and mechanisms of diamond-aggregates formation are explained. As revealed, the various nanosized carbon species (spherical and coalesced onion-like carbon particles, faceted polyhedral particles, graphitic ribbons, graphitic folds, and nanocrystalline diamonds) are present in the conversion products together with micron-size crystallites of graphite and diamond.

**Ключевые слова:** теория поверхности потенциальной энергии, наноалмаз.

*(Получено 23 ноября 2007 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–3] высказывались предположения, что природные микрополикристаллические агрегаты, — карбонадо, фразезит, баллас и др., — могут образовываться в ростовой системе углерод–углеводород, в том числе, с металл-катализирующей примесью, т.е. в фазово-гетерогенных флюидизированных системах и их следует относить к непосредственным продуктам мантийного минералообразования. Приведены также данные об аномальном обогащении флюидных включений в карбонадо угарным газом [4, 5].

Как оказалось, размеры зерен (кристаллитов) часто изменяются локально, формы отражают быстрое образование их ядер и последующий рост. Зафиксировано также наноблочное строение алмазных микрокристаллитов. Впервые получены данные о сонахождении алмаза, графита, чаоита и лонсдейлита в исследуемых образцах, а также различных углеродных образований нанометрового размера и кристаллитов графита и алмаза микронного размера с сингенетическими включениями [6]. Возможно, некоторые включения в поликристаллических разновидностях алмазов более адекватно отражают особенности состава среды кристаллизации природных алмазов, поскольку, как было показано экспериментально, при росте монокристаллов алмаза может происходить избирательный захват включений. В связи с этим, актуально вести исследования по установлению ксеноминеральных фаз в природных карбонадо [7, 8], так и экспериментальные исследования в «общем виде», т.е. в термодинамических условиях, при которых образуются те или иные алмазные агрегаты (технологический синтез) [9–12], а также в условиях максимально приближенных к природным, на основе воссоздания состава кристаллообразующей среды по данным изучения сингенетических включений (экспериментальное моделирование) [13]. В задачу наших исследований входило теоретическое и экспериментальное изучение механизмов формирования микрополикристаллических агрегатов с целью выявления реперных признаков совершенствования технологии синтеза, также для объяснения генезиса природных карбонадо.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Механизм фазового превращения графита в алмаз в присутствии различных катализаторов до сих пор не вполне ясен [14]. Отсюда

вытекает задача установления, на примере модельных систем «графит + металл-катализатор» и «графит + углеводород», механизма образования микрополикристаллических агрегатов в зависимости от термодинамических параметров и физико-химического состояния системы [11].

В данной работе используется термин металл-катализатор (МК), так как рассматривается роль металлов-растворителей углерода, активизирующих процесс в более широком понимании: 1) металл участвует в растворении графита с образованием метастабильных комплексов (карбидных комплексов — КК); 2) карбидные комплексы, обладающие элементами симметрии графита, металла и алмаза, способствуют увеличению диффузии углерода сквозь металлическую пленку к кристаллу; 3) в адсорбционном пограничном слое — АПС (седловая точка ППЭ [14, 15]) — КК при взаимодействии с фононами кристалла изменяют свою симметрию, что приводит к разделению углерода и металла и встраиванию углерода в матрицу алмаза, а металл при этом остается в металлической пленке с последующим повтором описанных физико-химических циклов<sup>1</sup>.

Из совокупности многих факторов, влияющих на структуру и свойства алмаза, в том числе карбонадоподобных образований (и балласов), в первую очередь следует выделить *термодинамические и кинетические условия их образования* [9, 10, 14, 17].

В термодинамическом подходе используются термодинамические потенциалы Гиббса графита и алмаза [18]. Стандартная процедура расчета энергии Гиббса  $G(p, T)$  при высоком давлении предполагает использование соотношения

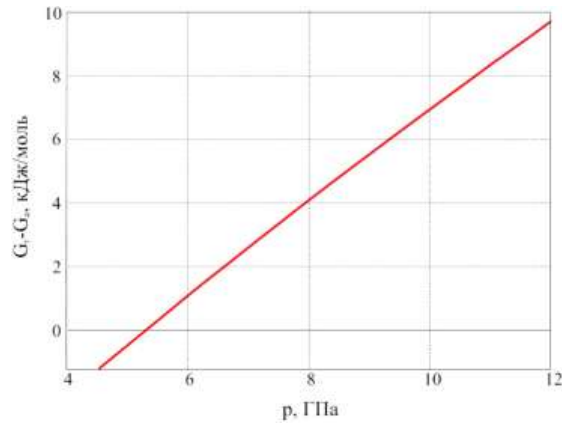
$$G(p, T) = G^0(T) + \int V(p, T) dp, \quad (1)$$

где  $G^0(T)$  — потенциал Гиббса при нормальном атмосферном давлении.

Как правило, энергии Гиббса графита и алмаза вычисляются для определения  $p, T$ -параметров равновесия графит–алмаз:  $G_r(p, T) = G_a(p, T)$ . При анализе процессов, происходящих вдали от равновесия, необходимо знать термодинамическую движущую силу процесса  $-\Delta G = G_r(p, T) - G_a(p, T)$  в широком диапазоне давлений и температур.

С точностью, достаточной для рассматриваемой проблемы, зна-

<sup>1</sup> В рамках симметричного подхода колебательных систем [15] в присутствии МК, рассматривается процесс алмазообразования, основанный на теории поверхности потенциальной энергии и теории протекания [16], в представлении о взаимосвязанности процессов в системе алмаз–МК–графит. При этом учитывались общие топологические свойства поверхности потенциальной энергии (ППЭ) и наличие элементов симметрии нормальных колебаний, которые сохраняются при переходе через метастабильное состояние взаимодействующих атомов и молекул системы кристалл–среда по определенному пути элементарного акта.



**Рис. 1.** Зависимость разности энергий Гиббса графита и алмаза от давления при температуре плавления металла-катализатора [17].

чения энергии Гиббса графита и алмаза при различных  $T$  и  $p$ , приведены в работах [17, 19, 20].

Разность равновесной температуры системы графит–алмаз и температуры плавления МК определяет удаленность от линии равновесия температуры начала синтеза.

Превращение графита в алмаз начинается при температуре плавления МК, которое находится по формуле [21]

$$T_{\text{пл}} \approx 37 \cdot 10^{-9} p + 1663. \quad (2)$$

Определенная при этой температуре разность  $G_r - G_a$  характеризует структуру той части поликристалла, которая образовалась в начале процесса превращения графита в алмаз. В данной работе разность  $G_r(p, T_{\text{пл}}) - G_a(p, T_{\text{пл}})$  вычисляется при температуре плавления МК ( $\text{Ni}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}$ ).

Зависимость от давления движущей силы процесса превращения графита в алмаз в присутствии МК представлена на рис. 1.

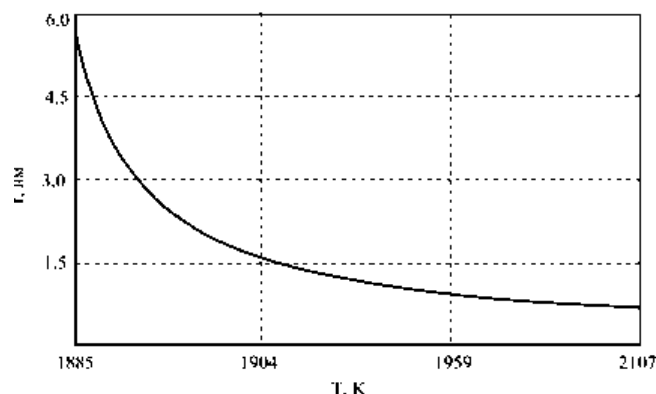
Ограничимся простейшей моделью сферического зародыша, в которой радиус  $r^*$  и энергия  $\delta G$  критического зародыша имеют вид

$$r^* = 2\sigma V_a (G_r - G_a)^{-1}, \quad (3)$$

$$\delta G = \frac{16}{3} \pi V_a^2 \sigma^3 (G_r - G_a)^{-2}, \quad (4)$$

где  $V_a$  — объем моля алмаза;  $\sigma$  — удельная поверхностная энергия на границе графит–алмаз ( $\sigma \approx 1-10$  Дж/м<sup>2</sup> [9]),  $-\Delta G = G_r - G_a$  — мольная разность свободных энергий Гиббса графита и алмаза.

На рисунке 2, в соответствии с выражением (3), представлена за-



**Рис. 2.** Зависимость размера критического зародыша от температуры при различных давлениях [17].

висимость критического радиуса зародыша ( $r$ ) от температуры ( $T \geq T_{\text{пл}}$ ) при различных температурах и различных давлениях, которые определяются из выражения (2).

Таким образом, при определенных  $p$ - $T$ -условиях в результате взаимодействия атомов углерода в графите и МК спонтанно образуются зародыши алмаза. Из графика рис. 2 видно, что с увеличением температуры радиус критического зародыша уменьшается.

Вероятность образования критического зародыша алмаза определяется выражением [22]:

$$W_a \sim \exp(-\delta G/kT)\exp(-E/kT), \quad (5)$$

где  $\delta G$  — изменение свободной энергии системы при образовании зародышей;  $E$  — активационный барьер.

Изменение энергии системы ( $\delta G$ ) при образовании критического зародыша карбонадо меньше, чем балласа примерно в 10–100 раз. В соответствии с (5) относительная вероятность образования зародыша карбонадо существенно больше, чем балласа.

Вероятность образования критического зародыша при  $T_{\text{пл}}$  и фиксированном давлении с ростом температуры резко уменьшается [17]. Это означает, что образование критического зародыша происходит только при плавлении МК.

Спонтанное образование критических зародышей в системе графит–МК подчиняется закономерностям теории протекания [16]. В расплавленной системе МК–углерод каждая ячейка пространственной решетки ( $r \sim r_{\text{кр}}$ ) соответствует образованию критического зародыша с определенной вероятностью.

Вероятность образования критического зародыша при давлениях 8–12 ГПа и соответствующих температурах плавления МК примерно

равна  $\sim 0,1$  [9]. В результате, в расплавной системе МК–углерод согласно (5) происходит массовое зарождение критических зародышей с радиусами  $r \approx 10^{-8}–10^{-9}$  м. При соответствующих вероятностях образования критического зародыша с точки зрения теории протекания возникает массовое зарождение кластеров конечного размера с учетом анизотропии кристалла алмаза, содержащих  $10^2–10^3$  зародышей. Образование кластеров является случайным процессом, поэтому их размеры могут отличаться от среднего, но с меньшей вероятностью [17]. Средняя плотность кластеров составляет  $10^7$  м<sup>-3</sup>. Возникшие кластеры, как и в экспериментальных условиях, так и в природных, при их последующем росте могут объединяться в поликристаллические агрегаты размерами 10–100 мкм и более, между которыми возникают частично замкнутые объемы — поры, т.е. карбонадо приобретает блочное строение.

Рост наноструктурного алмаза из газовой фазы по кластерному механизму экспериментально было показано в работе [23, 24]. Установлены разные уровни формирования кластеров: 1) возникновение зародышей из атомов; 2) объединение зародышей в кластеры; 3) образование кластеров в кристаллах из проросших зародышей и объединение конечных кластеров. «Черные» кластеры являются кластерами пустот (пор), в карбонадо они имеют вид конечных кластеров, не образующих соединяющий кластер [17].

Таким образом, при образовании кластеров и в результате их последующего роста и срастания, появляются поры, заполненные второй сингенетической фазой. В дальнейшем часть расплава МК–углерод, который локализуется в порах, кристаллизуется в виде хорошо ограненных алмазных индивидов. При окислении расплав замещается на оксидные фазы с пустотами, т.к. плотность алмаза больше плотности расплава. В природном алмазообразовании возможно дискретное изменение термодинамических параметров, что сказывается на вероятности зарождения зародышей, размерах кластеров и в конечном итоге на текстурно-структурных особенностях формируемого алмазного агрегата.

Обратимся к некоторым нюансам «наномеханизмов» алмазообразования в присутствии металлов-катализаторов. Кристалл представляет собой источник 3S высокочастотных колебаний, соответствующих симметрии кристалла, с длинами волн порядка параметра кристаллической решетки ( $\omega \sim 10^{12}–10^{13}$  Гц). Эти волны способны распространяться вглубь расплава (раствора) и оказывать организующее влияние на строительный комплекс частиц в адсорбционном пограничном слое (АПС). Глубина проникновения волн (фононный скин-слой  $\delta_{L, T}$ ) в расплав определяется поляризацией волны ( $T, L$ ), ее частотой ( $\omega$ ) и кинематической вязкостью раствора ( $\nu$ ) [15].

Если в качестве  $\omega_L, \omega_T$  взять вышеуказанные частоты и кинематическую вязкость расплава МК + углерод при условиях алмазообразования, то получим  $\langle \delta_{L, T} \rangle \approx 10^{-7}$  см, что соответствует толщине

АПС. Таким образом, механизм и скорость процесса роста алмаза определяются взаимодействиями в системе, состоящей из атомов МК, углерода и кристалла алмаза в области АПС. При этом потенциальная энергия взаимодействий, определяющая нормальные колебания, представляет собой многомерную гиперповерхность (поверхность потенциальной энергии — ППЭ).

Система, содержащая  $N$  атомов, в общем случае имеет  $z = 3N - 6$  внутренних колебательных степеней свободы  $q_i$  ( $i = 1, 2, \dots, z$ ), которые выбирают различными способами, а также шесть вращательных и поступательных степеней свободы движения системы как целого. Потенциал  $U$  ядер атомов (т.е. ППЭ) является функцией колебательных степеней свободы:  $U = U(q_i)$ . Он входит в ядерное уравнение движения (эволюции) системы и наряду с оператором кинетической энергии ядер  $T$  составляет ядерный гамильтониан  $H_{\text{яд}}$ :

$$H_{\text{яд}}(q_i) = T + U(q_i). \quad (6)$$

В квантово-химическом расчете ППЭ  $U_k(q_i)$  для  $k$ -го электронного состояния находят из уравнения Шрёдингера:

$$[H_e(x_n/q_i) - U_k(q_i)]\Psi_k(x_n/q_i) = 0, \quad (7)$$

в котором электронный гамильтониан  $H_e$  и электронная волновая функция  $\Psi_k$  зависят от координат электронов  $x_n$ , а координаты ядер являются параметрами. Уравнение (7) решается многократно для различных совокупностей параметров  $q_i$ , т.е. для различных фиксированных ядерных конфигураций. Получаемая в результате ППЭ  $U_k(q_i)$  называется электронным термом. Соотношения (6, 7) являются математическим выражением адиабатического приближения.

Поверхность потенциальной энергии представляет собой многомерный геометрический объект. Ее основные элементы, — стационарные точки (минимумы и седловые точки), хребты и долины, — непосредственно связаны с описанием устойчивых состояний молекулярной системы и переходов между ними. Стационарные точки на ППЭ удовлетворяют уравнению:

$$\partial U / \partial q_i = 0. \quad (8)$$

Матрица вторых производных соответствует уравнению

$$\mathbf{F} = \left\| \partial^2 U / \partial q_i \partial q_j \right\| \quad (9)$$

и в минимумах имеет только положительные собственные значения. В седловых (перевальных) точках она имеет одно отрицательное собственное значение и  $(z - 1)$  положительных. Стационарные точки, в которых  $\mathbf{F}$  имеет более одного отрицательного собственного значе-

ния, называются седловыми точками высшего порядка (второго, третьего и т.д.) или, согласно топографической интерпретации, вершинами. Асимптотическая область (дно долины) характеризуется одним нулевым собственным значением матрицы  $F$ . Соответствующий собственный вектор определяет асимптотическое направление долины. Предположим, что для всех  $q_i$ , за исключением одной  $q$  (координата процесса), условие (8) выполняется. Тогда потенциальную энергию системы в качестве функции координаты кристаллогенетического процесса  $q$  можно изобразить так, как это показано на рис. 3. Путь вдоль координаты кристаллогенетического процесса состоит из двух частей. Первая часть — начинается от точки минимума  $A$ , соответствующей дну долины ППЭ и отвечающей состоянию кристалл + углерод×МК (исходному состоянию системы) и заканчивается в седловой точке ( $B$ ), которая отвечает активированному комплексу. Вторая часть пути начинается от седловой точки  $B$  и заканчивается в дне долины (точке  $C$ ), ведущей в состояние кристалл + МК, т.е. в конечное состояние системы. Топология ППЭ в принципе допускает множество путей кристаллогенетического процесса, однако согласно законам квантовой механики и теории групп наиболее вероятен такой путь процесса, при котором сохраняется наибольшее число элементов симметрии, обнаруживаемых в конечном состоянии (структура кристаллической решетки).

Кинетика роста кристалла определяется взаимодействием комплекса углерод×МК с кристаллом в области АПС. Данный комплекс в асимптотических областях имеет свой набор нормальных колебаний, отличающихся от нормальных колебаний решетки. В седловых точках координаты кристаллогенетического процесса (области АПС) при взаимодействии комплекса с фононами, излучаемыми кристаллом, возникает перестройка его конфигурации, изменяется спектр нормальных колебаний комплекса, что приводит к разрыву связей с металлом-катализатором и к последующему встраиванию атомов углерода в грань кристалла. Определенные выше изменения спектра нормальных колебаний требуют преодоления некоторого энергетического барьера (энергии активации), зависящего от всех нормальных колебаний системы. Установление механизма кристаллогенеза в первую очередь связано с выяснением того, как ядра могут перейти из одной долины ППЭ в другую. Возможные направления перестройки ядерной конфигурации определяются правилами отбора допустимой симметрии нормальных колебаний в системе и высотой энергетического барьера.

Сформулируем правила отбора по аналогии с правилами Р. Пирсона, Ф. Басоло [25, 26] для оценки величины энергетического барьера для различных путей кристаллогенетического процесса. Запишем выражение, связывающее энергию системы «кристалл-среда» ( $E$ ) с малым смещением вдоль координаты процесса  $Q = q_0 - q$  и включающее члены, зависящие от симметрии нор-



мальных колебаний. В соответствии с теорией возмущений ядерный гамильтониан системы записываем в виде ряда

$$H = H_0 + \left( \frac{\partial U}{\partial Q} \right) Q + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial Q^2} \right) Q^2 + \dots, \quad (10)$$

где  $H_0$  — исходный невозмущенный гамильтониан в произвольной точке асимптотической долины;  $U$  — энергия ППЭ, а  $Q$  — малое смещение вдоль координаты процесса.

Гамильтониан системы должен быть полносимметричным, т.е. инвариантным по отношению ко всем операциям симметрии системы. Энергия системы запишется в следующем виде

$$E = E_0 + \left\langle \Psi_0 \left| \frac{\partial U}{\partial Q} \right| \Psi_0 \right\rangle Q + \left\langle \Psi_0 \left| \frac{\partial^2 U}{\partial Q^2} \right| \Psi_0 \right\rangle \frac{Q^2}{2} + \sum_r \frac{\left[ \left\langle \Psi_0 \left| \frac{\partial U}{\partial Q} \right| \Psi_r \right\rangle Q \right]^2}{E_0 - E_r}, \quad (11)$$

где  $E_0$ ,  $\Psi_0$  — начальная энергия и волновая функция в точке  $q_0$  (точка А на рис. 3). А волновая функция системы определяется уравнением:

$$\Psi = \Psi_0 + \sum_r \frac{\left\langle \Psi_0 \left| \frac{\partial U}{\partial Q} \right| \Psi_r \right\rangle Q}{E_0 - E_r} \Psi_r. \quad (12)$$

Как известно, интегрирование по всему пространству дает ненулевой результат только тогда, когда подынтегральные выражения полносимметричны. Таким образом, вклад в координату процесса кристаллогенеза могут давать только симметричные перемещения ядер.

Третий член уравнения (11) всегда повышает величину  $E$ , а последний член приводит к ее уменьшению. Однако отличие интеграла (12) от нуля возможно только в случаях, если выполняется условие

$$\Gamma_{\Psi_0} \times \Gamma_{\Psi_r} \subset \Gamma_Q, \quad (13)$$

т.е. эффективными могут быть лишь те возбужденные состояния системы «кристалл–среда», симметрия которых соответствует симметрии основных состояний и координате кристаллогенетического процесса.

Изменение симметрии нормальных колебаний возможно благодаря тому, что в седловых точках координаты кристаллогенетического процесса всегда выполняется условие (8), т.е. конфигурация ядер допускает произвольную симметрию, а, следовательно, и ее перестройку в конечное состояние, соответствующее спектру колебаний кристалла (фононов). В точках максимума или минимума координа-

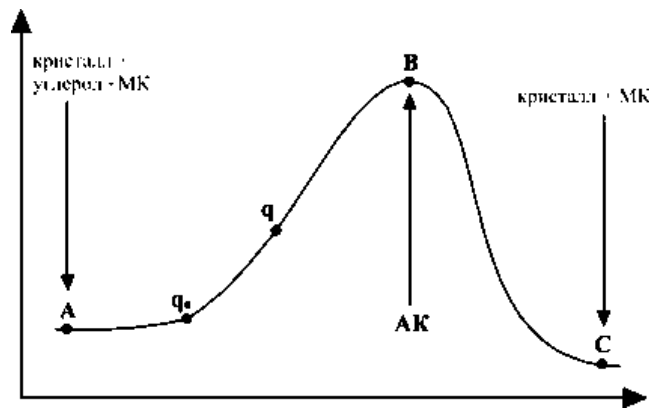


Рис. 3. Изменение потенциальной энергии вдоль координаты кристаллогенетического процесса.

ты процесса (седловых точках) движения ядер могут стать несимметричными, но в восходящих или нисходящих ветвях (рис. 3) вновь обретут симметричность. Это может произойти лишь потому, происходит уменьшение симметрии и меняется точечная группа. Это свойство несимметричного колебания.

Особая роль в процессе алмазообразования принадлежит структуре и степени упорядочения расплава [9, 27, 28]. Установлено влияние металла-катализатора на деформацию (гофрирование [20]) решетки графита, при котором графит становится таким же сопряженным с ГЦК-решеткой катализатора, как и алмаз [29]. При определенных термобарических условиях в результате взаимодействия атомов углерода в графите и с атомами металлов ( $Me$ ), — переходных металлов VIII группы периодической системы элементов, — образуются различные карбидные комплексы (КК):  $Me-C$ ,  $Me-MeC$ ,  $MeC-C$ . Образование данных комплексов становится возможным только в случае, если колебательные симметрии  $Me$ , карбидных комплексов и алмаза имеют схожие элементы. Потенциальная энергия КК связана с хаотически расположенными атомами МК и графита в расплаве и является случайной функцией координат. Если энергия КК невелика, он может совершать движение, лишь в ограниченной области пространства. При достаточно большой энергии он получает возможность двигаться, огибая области, в которых движение энергетически запрещено. Отсюда видно, что движение КК в металлической пленке соответствует задаче об определении уровня протекания [16]. Необходимо найти уровень протекания  $E_{ККс}$ , поскольку только те КК, которые имеют энергию больше, чем  $E_{ККс}$ , могут принимать участие в диффузионном процессе. Потенциальные барьеры в силу соответствия элементов симметрии КК графита и металла понижаются [11]. Соответственно, увеличивается скорость переноса КК сквозь

металлическую пленку, что объясняет противоречие между скоростью роста кристалла и диффузионными процессами (расчетная величина скорости роста кристалла, определяемая только диффузией углерода, значительно ниже реальной).

Согласно модели ППЭ, на границе алмаз–металлическая пленка (АПС) за счет фононного взаимодействия между кристаллом и расплавом происходит изменение топологии ППЭ в соответствии с симметрией алмаза, что приводит к уменьшению энергии активации [11, 12] и растворимости алмаза. Изменение симметрии нормальных колебаний КК происходит в седловой точке (АК) пути кристаллогенетического процесса, в которой в результате перестройки происходит разделение атомов МК и углерода. Атом углерода в результате взаимодействия с фононным скин-слоем кристалла встраивается в матрицу алмаза, а МК остается в области металлической пленки. С течением времени толщина металлической пленки вокруг растущего кристалла алмаза увеличивается [9]. Состав металлической пленки гетерогенен. Так, по данным экспериментального наблюдения [28] имеются области, состоящие из Mn, Ni, Ca, Si, а также с переменным содержанием Mn, Ni. Пленка со стороны графитовой фазы более размыта. Энергия активации ППЭ на этой границе больше энергии активации в АПС. Таким образом, при определенных параметрах давления и температуры растворимость алмаза на границе кристалл–металлическая пленка меньше, чем у графита, тем самым создается пересыщение расплава к алмазу.

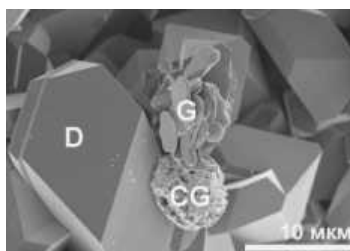
Таким образом, повышение температуры открывает новые колебательные моды в системе и увеличивает вероятность перехода карбидного комплекса через энергетический барьер координаты кристаллогенетического процесса. Это объясняет зависимость скорости роста алмаза от термобарических параметров. Каждая грань кристалла имеет свою топологию ППЭ, что приводит к различию скоростей их роста. Примеси, находящиеся в расплаве, изменяют топологию ППЭ, симметрию нормальных колебаний в системе и, следовательно, влияют на скорость роста и дефектность кристалла. В некоторых случаях примеси могут модифицировать ППЭ с образованием нескольких седловин координаты процесса, изменяя тем самым не только скорость процесса роста, но и форму кристалла. Карбидные комплексы ( $\text{Fe}(\text{Fe}_3\text{C}_2)$ ,  $\text{Mn}(\text{Mn}_3\text{C}_2)$ ,  $\text{Cr}(\text{Cr}_3\text{C}_2)$  и др.), имеющие гранецентрированную кубическую решетку (их группа симметрии соответствует симметрии кристалла алмаза), могут встраиваться в матрицу кристалла в виде включений. Алмазообразующие процессы в системах в присутствии других катализаторов (например, углеводороды, водород) можно также объяснить в рамках рассматриваемой модели. Водород в данном случае образует водородно-углеродные комплексы по аналогии с карбидными комплексами металлов.

При изучении *поведения углеводородов в условиях высоких давле-*

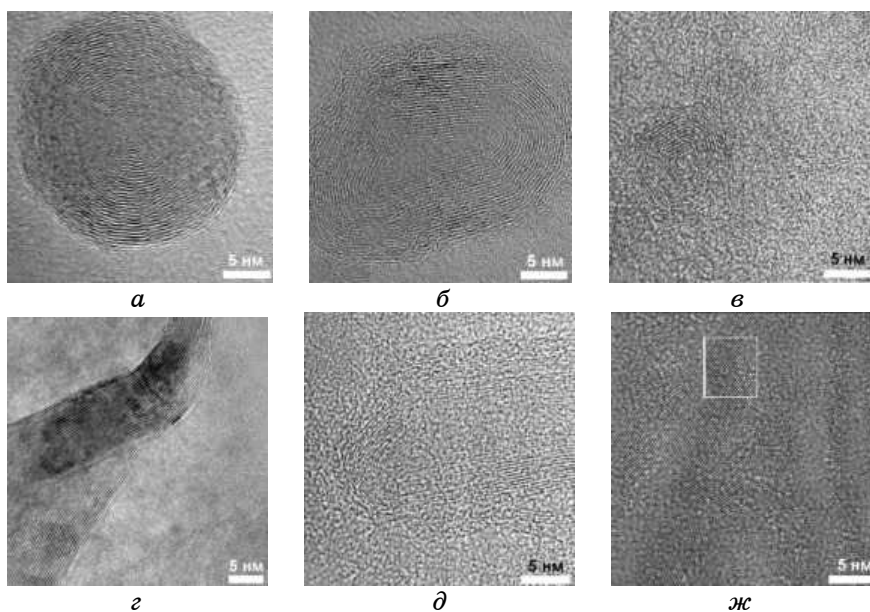
ний и температур были синтезированы поликристаллические алмазные агрегаты как из чистых ароматических углеводородов (нафталина, антрацена, пентацена, корогена) так и из их смесей с графитом [11, 30–33]<sup>2</sup>. Параметры термобарического воздействия для реализации этого процесса должны быть не ниже 8,0 ГПа и 1300°C. При этом алмазные поликристаллы состоят из частиц с размерами от единиц до десятков микрометров (5–40 мкм). Графитовые пластинки с закругленными краями составляют графитовую фракцию (3–30 мкм). Главное объяснение одновременного присутствия в образцах двух основных состояний углерода — это наличие выявленных осевых и радиальных (лучевых) градиентов температуры в использованных аппаратах высокого давления. По этой причине чистая алмазная фракция концентрировалась в самой горячей части зоны реакции, где температура достигала своей номинальной величины — 1280°C. Более углубленное изучение получаемых поликристаллов методами электронной микроскопии высокого разрешения показало [34, 35], что кроме микронных кристаллитов алмаза в агрегатах присутствуют различные формы наноуглерода (отдельные сферические лукоподобные углеродные — ЛПУ, коалесцированные двухядерные онионоподобные и полиэдральные частицы, графеновые ленты, графитовые складки и нанокристаллические алмазы), проявляющие себя на микроуровне в виде отдельных глобул и агрегатов (рис. 4, 5). Фракционный состав наблюдаемых алмазных наночастиц (3–8 нм) практически соответствует теоретически предсказанному фракционному составу (2–13 нм) устойчивости этих наночастиц при температурном интервале 0–1500 по Кельвину к нулевому давлению [36–41].

Тем не менее, размеры наблюдаемых ЛПУ-частиц (15–30 нм) в значительной степени выше, чем теоретически предсказанный верхний предельный размер (2 нм) для существования ЛПУ-частиц [40, 41]. Возможно, что это расхождение ассоциируется с несколькими структурными отличительными особенностями действительных и модельных ЛПУ-частиц, так как в отличие от идеальной ЛПУ-частицы, рассматриваемой в теории, действительная ЛПУ-частица может быть дефектной структурой. К тому же в этом экспе-

<sup>2</sup> Выбор именно нафталина в качестве углеводорода в экспериментах не принципиален. Это могут быть углеводороды с  $sp^2$  связью, как у нафталина и антрацена ( $C_{14}H_{10}$ ); со связью  $sp^3$ , как у адамантана ( $C_{10}H_{16}$ ) и алканов; со смешанными  $sp^2$  и  $sp^3$  связями, как у дифинила ( $C_{12}H_{10}$ ) и др. Со всеми этими углеводородами, но при различных соотношениях в смеси, можно получить поликристаллы, с той же структурой и свойствами, как и из смеси графит–нафталин. Это замечание сделано в связи с тем, что в бразильских карбонадо были обнаружены алканы [43], а часть модельных экспериментов проводилась с нафталином. При работе с полиэтиленом ( $C_nH_{2n+2}$ ) и парафином наблюдались частые взрывы при максимальной скорости нагрева — 75 град/сек. При уменьшении скорости нагрева до 25 град/сек взрывы, практически прекращались. Уменьшение объема реакционной зоны также способствует устранению взрывов.



**Рис. 4.** Микрофотография образца, полученного из нафталина при 8 ГПа и 1280°C: D — алмаз; G — графит; CG — глобула углерода.

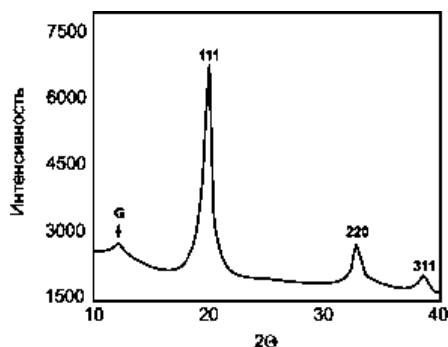


**Рис. 5.** Изображения просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения углеродистых структур нанометрового размера, наблюдаемых в образце, полученном из нафталина при 8 ГПа и 1280°C: сферический лукоподобный (а) и коалесцированные двухядерные онионоподобные (б) углеродистые частицы, полиэдральные частицы (в), графитовые складки (г), графеновые ленты (д), и нанокристаллические алмазы (е).

риментальном изучении образование наноструктур происходит при давлении намного выше, чем 0 ГПа, используемом в теоретических обсуждениях.

Наиболее вероятным механизмами образования наночастиц являются твердофазный (с малым диапазоном) или комбинированный паро-твердо-фазный механизмы (с большим радиусом действия).

По нашему мнению, основание для появления *различных угле-*



**Рис. 6.** Дифрактограмма образца, полученного при термобарической обработке меламина (8 ГПа и 900°C).

*родных наночастиц* лежит в усложнённом фракционном составе углеродного остатка, образованного во время последних стадий углеводородной карбонизации. Анализы карбонизации продуктов показали, что они представляют сложные смещения упорядоченных и неупорядоченных углеродных фракций с различным соотношением изолированных фрагментов графеновых пластов, миниатюрных выкладок из нескольких графеновых пластов и неорганизованной углерод. При 8 ГПа и температуре обработки свыше 1000°C углеродные фракции, содержащие графеновые фрагменты, обнаруживают вблизи образование графитовых частиц микронного размера, которые преобразуются (превращаются) в алмаз при температуре свыше 1280°C [42].

По этим условиям большая часть неорганизованного углерода используется для образования *кускового графита и алмаза*. Но часть неорганизованного углерода может стать промежуточной ступенью для образования разных наноструктур. Снижение температуры до 800–1000°C приводит к тому, что при разложении углеводородов образуются наноалмазы с размерами кристаллитов порядка 50 нм. Такие же результаты получены и при термобарической обработке меламина, в состав которого кроме углерода и водорода входит также азот ( $C_3N_6H_6$ ). Дифрактограмма образца, полученного разложением меламина, показывает, что содержание гексагональных фаз в образце не превышает 10–15%, а его основу составляет наноалмаз (рис. 6).

Вероятно, в условиях проводимых экспериментов наноалмазы, образующиеся уже при 1150°C, не становятся зародышами для роста объёмных алмазов. Возможной причиной этого явления являются размерно-зависимые фазовые превращения в углеродной системе [41].

Отсюда, алмазные частицы микронных размеров не могут быть получены путем укрупнения наноалмазов, поскольку те при увеличении размеров теряют устойчивость и переходят в графитоподоб-

ные фазы. Это означает, что в зависимости от  $p$ ,  $T$  параметров образования поликристаллический алмаз должен быть либо микрокристаллическим, либо нанокристаллическим. Причем наличие наноалмазов в микрокристаллическом образовании более вероятно, чем наличие кристаллов микронного диапазона в нанокристаллическом агрегате, что подтверждается изучением природных образований.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты №№ 05-05-64615, 08-05-00169).

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Рахманина, Е. Н. Яковлев, *Геохимия*, № 7: 763 (1999).
2. В. А. Петровский, М. Мартинс, В. П. Лютоев и др., *Сыктывкарский минералогический сборник*, **33**: 41 (2003).
3. В. А. Петровский, Е. Н. Яковлев, В. П. Филоненко и др., *Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН*, № 3: 9 (2004).
4. В. А. Петровский, В. И. Силаев, А. Е. Сухарев, С. Н. Шанина, М. Мартинс, *Труды XII Международной конференции по термобарогеохимии* (Александров: ВНИИСИМС: 2005), с. 32.
5. В. А. Петровский, В. И. Силаев, А. Е. Сухарев, С. Н. Шанина, М. Мартинс, И. Карфункель, *Материалы 12-й Международной научно-технической конференции «Высокие технологии в промышленности России»* (Москва: 2006), с. 434.
6. А. Е. Сухарев, В. А. Петровский, *Минералогия карбонадо и экспериментальные модели их образования* (Екатеринбург: УрО РАН: 2007).
7. В. И. Силаев, В. А. Петровский, А. Е. Сухарев, М. Мартинс, *Материалы конференции «Геология алмаза — настоящее и будущее (геологи к 50-летию юбилею г. Мирный и алмазодобывающей промышленности России)* (Воронеж: 2005), с. 695.
8. А. Е. Сухарев, В. А. Петровский, В. И. Силаев, В. Н. Филиппов, *Сыктывкарский минералогический сборник*, **35**, вып. 122: (2007).
9. *Синтез минералов* (Александров: ВНИИСИМС: 2000), т. 3.
10. Е. Н. Яковлев, В. П. Филоненко, Н. Ф. Боровиков и др., *Сверхтвердые материалы*, № 6: 9 (2001).
11. В. А. Петровский, А. Е. Сухарев, *Микрополикристаллические алмазные агрегаты: природные, экспериментальные и теоретические данные* (Сыктывкар: Геопринт: 2006).
12. В. А. Петровский, М. И. Самойлович, А. Ф. Белянин, А. Е. Сухарев, *Наноструктурирование алмазных и алмазоподобных систем* (Сыктывкар: Геопринт: 2007).
13. Ю. А. Литвин, *Материалы Междунар. конференции «Углерод: минералогия, геохимия и космохимия»* (Сыктывкар: Геопринт: 2003), с. 69.
14. В. А. Петровский, С. А. Трошев, А. Е. Сухарев, *Доклады РАН*, **397**, № 1: 93 (2004).
15. В. А. Петровский, А. С. Мальцев, С. А. Трошев, *Роль колебательной симметрии в процессах самоорганизации системы «кристалл–среда»* (Сыктывкар: 1996).
16. S. R. Broadbent and J. H. Hammersley, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **53**: 6292 (1957).

17. В. А. Петровский, А. Е. Сухарев, В. П. Филоненко, Е. Н. Яковлев, *Сыктывкарский минералогический сборник*, **34**, вып. 115: 37 (2005).
18. О. И. Лейпунский, *Успехи химии*, **10**, № 8: 40 (1939).
19. Л. Ф. Верещагин, Е. Н. Яковлев, Л. М. Бучнев, Б. К. Дымов, *Теплофизика высоких температур*, **15**, № 2: 316 (1977).
20. А. В. Курдюмов, В. Г. Малоголовец, Н. В. Новиков и др., *Полиморфные модификации углерода и нитрида бора* (Москва: Металлургия: 1994).
21. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова, *Физические величины* (Москва: Энергоиздат: 1991).
22. Б. Чалмерс, *Теория затвердевания* (Москва: Металлургия: 1968).
23. V. Melnikova, *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials* (Kluwer Academic Publ.: 2004), p. 557.
24. В. А. Петровский, М. И. Самойлович, А. Ф. Белянин, А. Е. Сухарев, *Материалы 10-й Международной научно-технической конференции «Высокие технологии в промышленности России»* (Москва: 2004), с. 188.
25. Р. Пирсон, Ф. Басоло, *Механизмы неорганических реакций* (Москва: Мир: 1971).
26. Р. Пирсон, *Правила симметрии в химических реакциях* (Москва: Мир: 1979).
27. А. С. Семенова-Тян-Шанская, Д. В. Федосеев, *ДАН СССР*, **274**, № 1: 320 (1984).
28. В. А. Петровский, М. И. Самойлович, В. Н. Филиппов и др., *Сыктывкарский минералогический сборник*, **30**, вып. 107: 50 (2001).
29. Н. Н. Кузин, *Неорган. материалы*, **32**, № 2: 173 (1996).
30. Е. Н. Яковлев, О. А. Воронов, *Алмазы и сверхтвердые материалы*, № 7: 1 (1982).
31. Е. Н. Яковлев, О. А. Воронов, А. В. Рахманина, *Сверхтвердые материалы*, № 2: 3 (1987).
32. А. А. Антанович, В. А. Петровский, А. Е. Сухарев и др., *Материалы Международной конференции по проблемам физики твердого тела* (Минск: 2003), с. 240.
33. В. А. Петровский, А. Е. Сухарев, Е. Н. Яковлев, В. П. Филоненко, *Материалы XV Российского совещания по экспериментальной минералогии* (Сыктывкар: Геопринт: 2005), с. 98.
34. V. A. Davydov, A. V. Rakhmanina, J. P. Boudou et al., *Carbon*, **45** (2006).
35. А. Е. Сухарев, В. А. Петровский, В. П. Филоненко, В. А. Давыдов, *Материалы 16-й научной конференции молодых ученых «Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента»* (Сыктывкар: 2007).
36. E. F. Chaykovsky and G. Kh. Rosenberg, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **279**, No. 6: 1372 (1984).
37. P. Badziag, W. S. Verwoerd, W. P. Ellis, and N. R. Greiner, *Nature*, **343**, No. 6254: 244 (1990).
38. H. Terrones and M. Terrones, *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, No. 11: 1789 (1997).
39. F. Fugaciu, H. Hermann, and G. Seifert, *Phys. Rev. B*, **60**, No. 15: 10711 (1999).
40. A. S. Barnard, S. P. Russo, and I. K. Snook, *Phys. Rev. B*, **68**, No. 7: 073406 (2003).
41. Q. Jiang and Z. P. Chen, *Carbon*, **44**, No. 1: 79 (2005).
42. V. A. Davydov, A. V. Rakhmanina, V. Agafonov et al., *Carbon*, **42**, No. 2: 261 (2004).
43. Е. Н. Яковлев, О. А. Воронов, А. В. Рахманина, *Сверхтвердые материалы*, № 4: 8 (1984).