

Размерно-зависимое фазовое превращение наноалмаз – графит при 8 ГПа

В. А. Давыдов¹⁾, А. В. Рахманина, В. Н. Агафонов⁺, В. Н. Хабашеску*

Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, 142190 Троицк, Московская обл., Россия

⁺L.E.M.A., UMR CNRS-CEA 6157 – LRC CEA M01, Universite Francois Rabelais, Tours, 37200, France

*Department of Chemistry and Richard E. Smalley Institute for Nanoscale Science and Technology, Houston, TX, 77005-1892, USA

Поступила в редакцию 18 июля 2007 г.

После переработки 6 августа 2007 г.

Размерно-зависимое фазовое превращение алмаз – графит обнаружено в ходе изучения роста наноразмерных частиц алмаза в условиях их термической обработки при давлении 8 ГПа. Показано, что критический размер алмазных наночастиц, по достижению которого они превращаются в графит, при временах обработки 60 с достигается при температуре 1623 К и составляет ~ 18 нм. Определена величина энергии активации твердофазного роста наноразмерных частиц алмаза при 8 ГПа, которая составила 112 ± 8 кДж/моль.

PACS: 62.50.+p, 81.07.–b

Исследования размерной стабильности различных типов углеродных кластеров, содержащих от нескольких единиц до нескольких тысяч атомов [1–8], приведшие недавно к построению первых вариантов размерно-зависимых $d-T$ (размер – температура) фазовых диаграмм углерода, показали, что наличие размерно-зависимых фазовых превращений является характерной особенностью углеродной системы в наноразмерном диапазоне ее существования. В частности, согласно $d-T$ -диаграмме при $P = 0$ ГПа, предложенной в работе [8] и включающей в рассмотрение 4 типа наноразмерных образований углерода (фуллерены, луковичи или онионс, наноразмерные частицы алмаза и графита), каждая из рассматриваемых наночастиц имеет собственную размерную область стабильности на диаграмме. При этом ряд размерной стабильности углеродных кластеров при температуре 0 К имеет следующий вид: фуллерены (0–2.3 нм), онионс (2.3–2.7 нм), алмаз (2.7–13.4 нм), графит (> 13.4 нм). Повышение температуры приводит к резкому изменению положения размерной фазовой границы лишь для превращения алмаз – графит, для которого критический размер алмазной наночастицы, по достижению которого она переходит в графит, уменьшается с 13.4 нм при 0 К до 4.3 нм при 1500 К. В отличие от выполненных ранее исследований, связанных с изучением проблем относительной стабильности различных наночастиц углерода при нулевом или низких давлениях, отвечаю-

щих области термодинамической стабильности объемного графита, в настоящей работе была предпринята попытка экспериментальной проверки возможности существования размерно-зависимого фазового превращения алмаз – графит при высоких давлениях, соответствующих области термодинамической стабильности объемного алмаза.

С методической точки зрения работа представляет собой исследование зависимости скорости роста наноразмерных частиц алмаза от температуры обработки при давлении 8 ГПа. Выбор величины давления при этом определялся условиями подавления термоиндуцируемой графитизации наноразмерных частиц алмаза (или, точнее, онионизации – превращения алмазных частиц в сферические онионо-подобные частицы), которая имеет место в процессах термической обработки этих частиц в вакууме [9–12] и в области давлений ниже 6–7 ГПа [13]. При давлениях выше 7 ГПа термоиндуцируемая графитизация алмаза подавляется полностью, как в микро-, так и в наноразмерном диапазонах [13]. Вследствие этого термическая обработка наноразмерных алмазов при давлениях выше 7 ГПа сопровождается не графитизацией этих частиц, а увеличением их размера [14]. Такая особенность поведения наноразмерных алмазов при высоких (выше 7 ГПа) давлениях и температурах делает возможным изучение размернозависимых превращений в системе.

В качестве исходного материала в работе использовался порошок наноразмерного алмаза (НА) со средним размером частиц 4.5 нм и содержанием НА

¹⁾e-mail: vdavydov@hppi.troitsk.ru

~ 95%, производства Nanostructured and Amorphous Materials, Inc. (США). Цилиндрические заготовки диаметром 4.5 мм и высотой 3 мм, полученные холодным прессованием исходного порошка, помещались в нагреватель из графита (марки МГ ОСЧ) и обрабатывались на аппарате высокого давления типа “Торид” [15] при давлении 8 ГПа, различных температурах от 873 до 1673 К и фиксированном времени изотермической выдержки – 60 с. Измерения температуры проводились с помощью хромель-алюмелевых и Pt–Pt/Rh термпар. Точность измерения температурных изменений составляла $\pm 2^\circ$. Однако абсолютная точность измерения температуры выше 1473 К составляла $\pm 50^\circ$. Полученные образцы исследовались затем методами рентгеновской дифракции, сканирующей (СЭМ) и трансмиссионной (ТЭМ) электронной микроскопии. Рентгеновские дифрактограммы снимались с использованием рентгеновского дифрактометра INEL CPS 120 на $\text{Co } K_{\alpha 1}$ -излучении. Микроскопические исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе DSM 982 Gemini (Zeiss) и трансмиссионном электронном микроскопе JEM – 1230 (JEOL) с ускоряющим напряжением 120 кВ.

Рентгеновские дифрактограммы исходного НА и продуктов его обработки при 8 ГПа и различных температурах представлены на рис.1. Согласно приведенным данным, исходный материал наряду с

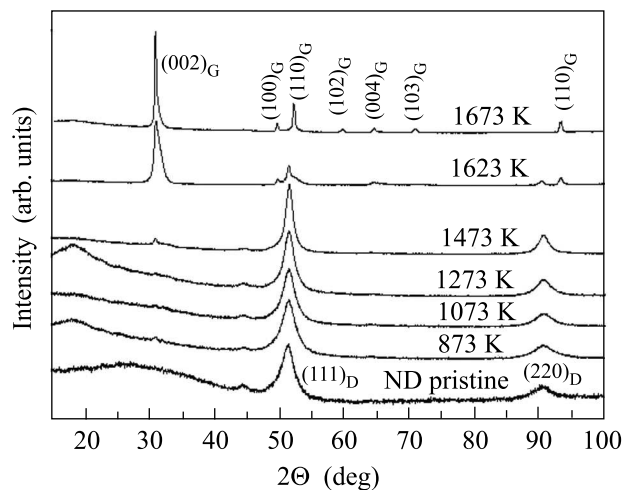


Рис.1. Рентгеновские дифрактограммы исходного порошка НА и продуктов его обработки при 8 ГПа и различных температурах

НА, (111) и (220) рефлексы которого отмечены на рис.1, содержит некоторое количество так называемого аморфного углерода – сложной смеси различных слабоупорядоченных и малоразмерных углерод-

ных кластеров, о чем свидетельствуют широкая полоса на дифрактограмме с положением максимума в районе 26.5° и сопутствующий ей диффузный пик в районе 44.3° . Анализ дифрактограмм образцов, полученных при различных температурах, показывает, что повышение температуры обработки в интервале 873–1473 К сопровождается уменьшением ширины дифракционных пиков алмаза (рис.2), свидетельствующим об увеличении среднего размера алмазных частиц, и постепенным снижением интенсив-

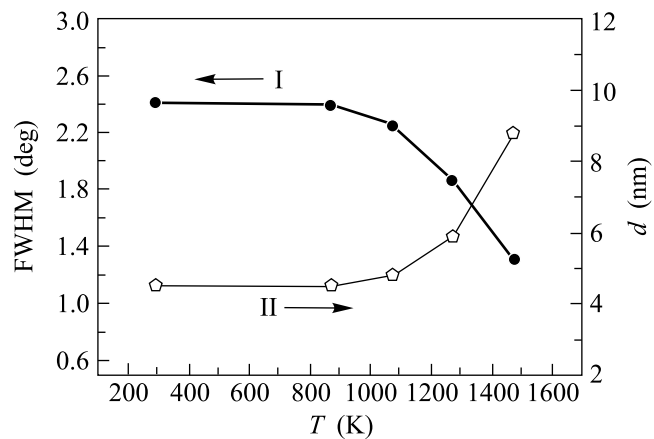


Рис.2. Температурные зависимости ширины дифракционного пика (111) алмаза (I) и среднего размера алмазных частиц (II), полученных в результате обработки исходного порошка НА со средним размером частиц 4.5 нм при 8 ГПа

ности полос, связанных с наличием в образцах слабоупорядоченных углеродных фракций. На основании формулы Шеррера [16], устанавливающей взаимосвязь величин уширений дифракционных пиков с размером исследуемых частиц, в работе проведена оценка величин среднего размера наночастиц алмаза исходного порошка и продуктов его обработки при различных температурах (рис.2). При температуре 1623 К интенсивность алмазных линий на дифрактограмме резко понижается и возникает группа рефлексов, положения максимумов которых соответствует положению дифракционных линий графита, то есть в системе происходит фазовое превращение алмаз – графит в p, T -области стабильности объемного алмаза. На дифрактограмме образца, полученного при 1673 К, присутствуют уже только линии графита.

Учитывая то, что обработка исходного НА осуществлялась при одинаковых временах изотермической выдержки – 60 с, полученные зависимости размера алмазных наночастиц от температуры (рис.2) позволяют построить зависимости константы скорос-

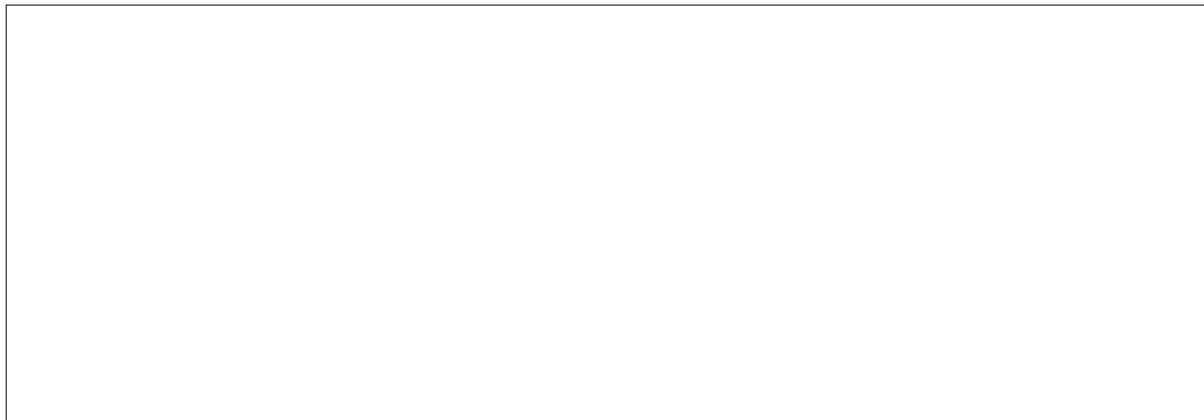


Рис.3. ТЭМ изображения исходного порошка НА (а) и продуктов его обработки при 8 ГПа и температурах 1473 (b) и 1623 (с)

ти роста алмазных частиц от температуры и определить, согласно уравнению Аррениуса, величину энергии активации процесса роста алмазных наночастиц при 8 ГПа, которая составила $E_a = 112 \pm \pm 8$ кДж/моль. Зависимость константы скорости роста наночастиц алмаза от температуры позволяет также оценить величину среднего размера НА при температуре размерно-зависимого фазового превращения. Полагая, что при времени обработки 60 с критический размер НА достигается при 1623 К, получено, что средний размер наночастиц алмаза при этом составляет 11.1 ± 2.0 нм. Поскольку рентгеновские данные представляют усредненные характеристики ансамбля частиц, то очевидно, что полученное значение среднего размера НА при температуре перехода ниже реального значения критического размера НА, отвечающего точке фазового равновесия наноалмаз – графит при 1623 К на d – T -диаграмме.

С целью прямого наблюдения изменения размерных характеристик исходных наноразмерных частиц алмаза в результате их обработки при высоких давлениях и температурах в работе выполнено микроскопическое исследование полученных образцов. На рис.3а, б представлены ТЭМ изображения исходного порошка НА и образца, полученного в результате его обработки при 8 ГПа и 1473 К, снятые с одинаковым увеличением. Сравнение этих изображений наглядно показывает увеличение среднего размера частиц НА после их термобарической обработки. Согласно рентгеновским данным, увеличение среднего размера наночастиц при температуре обработки 1473 К составляет $8.8 \text{ нм}/4.5 \text{ нм} = 1.96$. При этом анализ микроскопических изображений показывает, что наиболее крупные частицы НА в образце, полученном при 1473 К, могут достигать размеров 13.5–14.5, что примерно в 1.6 раза выше среднего размера НА, опре-

деленного по рентгеновским данным. Полагая, что данное соотношение среднего и максимального по ансамблю размеров НА сохраняется и при 1623 К, можно оценить величину критического размера алмазных частиц, по достижению которого они превращаются в графит при давлении 8 ГПа. По нашим данным, она составляет ~ 18 нм. ТЭМ изображения частиц графита, образующихся при 1623 К, представлены на рис.3с.

Говоря о механизмах термических превращений НА при высоких давлениях, интересно сравнить величину энергии активации твердофазного роста НА при 8 ГПа (112 кДж/моль), полученную в работе, со значением энергии активации графитизации НА под давлением, которая по данным различных авторов составляет от 189 кДж/моль при 6 ГПа [12] до 202 кДж/моль при 2 ГПа [9]. Эти данные позволяют предположить, что приближающееся к двукратному различие энергий активации процессов графитизации и роста НА, судя по всему, является решающим фактором, обеспечивающим преимущественное протекание процессов роста НА в ходе их термической обработки при 8 ГПа по сравнению с процессами графитизации, доминирующими в ходе термических превращений при более низких давлениях. Заметим, что наблюдаемый в работе твердофазный рост НА, в принципе, может происходить как за счет коалесценции алмазных частиц, так и за счет присоединения к ним отдельных атомов углерода или небольших углеродных кластеров, присутствующих в исходном материале в виде примеси. Хотя для того, чтобы сделать однозначное заключение о реальной роли каждого из этих возможных механизмов в процессах роста НА, необходимы дополнительные исследования.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что термическая обработка НА со

средним размером частиц 4.5 нм при давлении 8 ГПа сопровождается не графитизацией НА, как в случае их обработки при более низких давлениях, а ростом частиц НА вплоть до некоторого критического размера, по достижению которого они превращаются в графит. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 06-03-32050) и Американского фонда гражданских исследований и развития (CRDF, грант # RUE2-2659-МО-05).

-
1. P. R. C. Kent, M. D. Towler, R. J. Needs et al., *Phys. Rev. B* **62**, 15394 (2000).
 2. F. Fugaciu, H. Hermann, and G. Seifert, *Phys. Rev. B* **60**, 10711 (1999).
 3. J. A. Nuth III, *Nature* **329**, 589 (1987).
 4. P. Badziag, W. S. Verwoerd, W. P. Ellis et al., *Nature* **343**, 244 (1990).
 5. M. Y. Gamarnik, *NanoStructures Materials* **7**(6), 651 (1996).
 6. F. H. Ree, N. W. Winter, J. N. Glosli et al., *Physica B* **265**, 223 (1999).
 7. A. S. Barnard, S. P. Russo, and I. K. Snook, *Phys. Rev. B* **68**, 073406 (2003).
 8. Q. Jiang and Z. P. Chen, *Carbon* **44**(1), 79 (2006).
 9. V. L. Kuznetsov, A. L. Chuvilin, Yu. V. Butebko et al., *Chem. Phys. Lett.* **222**, 343 (1994).
 10. Yu. Butenko, V. L. Kuznetsov, A. L. Chuvilin et al., *J. Appl. Phys.* **88**(7), 4380 (2000).
 11. S. Tomita, A. Burian, J. C. Dore et al., *Carbon* **40**, 1469 (2002).
 12. Z. Qiao, J. Li, N. Zhao et al., *Scripta Materialia* **54**, 225 (2006).
 13. J. Qian, C. Pantea, J. Huang et al., *Carbon* **42**, 2691 (2004).
 14. G. N. Yushin, S. Osswald, V. I. Padalko et al., *Diamond Related Mater.* **14**, 1721 (2005).
 15. L. G. Khvostantsev, L. F. Vereshchagin, and A. P. Novikov, *High Temp.-High Press.* **9**, 637 (1977).
 16. K. Kinoshita, in *Carbon: electrochemical and physicochemical properties*, New York, John Wiley and Sons, 1988.