

На правах рукописи

Кидалов Сергей Викторович

**Фазовые переходы графит-алмаз в углеродных наноструктурах
при высоких давлениях и температурах**

Специальность 1.3.8 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург

2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Научный консультант

Вуль Александр Яковлевич,

доктор физико-математических наук, профессор,

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Официальные оппоненты:

Кумзеров Юрий Александрович,

доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник,

заместитель руководителя отделения,

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Окотруб Александр Владимирович,

доктор физико-математических наук,

заведующий лабораторией физикохимии наноматериалов,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Чернозатонский Леонид Александрович,

доктор физико-математических наук, профессор,

лауреат Государственной премии, заслуженный деятель науки РФ,

заведующий отделом новых методов биохимической физики,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» (СПбПУ).

Защита состоится 02 февраля 2023 года в 15:00 на заседании диссертационного совета ФТИ 34.01.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук по адресу: 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук и на сайте <http://www.ioffe.ru>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просьба направлять по адресу: 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26, ученому секретарю диссертационного совета ФТИ 34.01.01.

Автореферат разослан «__» ноября 2022 года

Ученый секретарь диссертационного совета ФТИ 34.01.01

Ph.D. А. М. Калашникова

Общая характеристика работы

Актуальность темы диссертации

Открытие на рубеже веков многообразных аллотропных форм углерода - фуллеренов, нанотрубок, графена и параллельный переход в нанотехнологии от методов «сверху вниз» (top-down) к методу «снизу-вверх» (bottom-up) определило новые направления исследований в физике конденсированных сред.

Как известно, такое многообразие углеродных наноструктур определяется способностью атомов углерода к различному типу гибридизации электронных оболочек – от «чисто графитовой» - sp^2 до «чисто алмазной» sp^3 и смешанной («фуллереновой») sp^{2+x} или sp^{3-x} , впервые введенной в таких обозначениях в классической монографии [1].

Открытие аллотропных форм углерода привело к постановке ряда принципиальных вопросов в физике конденсированных сред, среди которых одними из первых были вопросы об относительной стабильности различных углеродных наноструктур, возможности и механизмах фазовых переходов между ними.

Теоретические результаты этих исследований привели к, казалось, парадоксальному выводу о том, что не графит, а алмаз является термодинамически стабильной формой углерода при размерах менее 30 ангстрем [2,3]. Ярким экспериментальным результатом было обнаружение возможности трансформации луковичной формы углерода (многослойного фуллерена) в алмазную наночастицу под действием электронного или ионного пучков [4].

Первые теоретические [5] и экспериментальные [6, 7] результаты изучения структурных фазовых переходов в фуллеренах при высоких статических давлениях и температурах (НРНТ синтез) привели к неожиданным результатам, говорящим о том, что синтезируемые из фуллеренов C_{60} и C_{70} фазы высокого давления по твердости превосходят алмаз.

В последующие годы результаты этого направления исследований в отечественных и зарубежных работах [8-12] привели к построению модели трансформации фуллеренов в условиях высоких давлений и температур, изучению деталей структуры полимеризованных фаз C_{60} и C_{70} , определили создание современной неравновесной P – T диаграммы состояний фуллеренов, одного из необходимых элементов физического материаловедения.

При этом был синтезирован ряд новых структурных модификаций углерода, например, аморфный алмаз при температуре заметно ниже температуры Дебая алмаза [13]. Было обнаружено, что синтез алмаза из фуллерена C_{60} при статическом давлении 6.7 ГПа и температуре 1200-1850 °C существенно зависит от металла-катализатора, в то время как при тех же условиях фазовый переход графит-алмаз от этого не зависит [14]. Подобные экспериментальные факты привели к постановке вопроса об особенностях фазовых переходов в условиях НРНТ, когда в качестве исходного вещества используется смесь двух углеродных материалов различной кристаллической структуры.

Тот факт, что начальное кристаллическое состояние существенно влияет на механизм, последовательность структурных превращений и кристаллическую фазу углеродных материалов, формирующихся при НРНТ синтезе [15-18], определяет **актуальность** постановки задачи об исследованиях НРНТ фазовых переходов графит-алмаз, происходящих в присутствии других углеродных наноструктур.

В качестве одной из таких наноструктур естественно было выбрать фуллерены C_{60} и C_{70} , в качестве второй – алмазные нанокристаллы детонационного синтеза, единственный углеродный наноматериал, производимый в промышленных масштабах, приоритет открытия которого принадлежит российским исследователям [19].

Представленное исследование сосредоточено на двух группах вопросов: первая связана с изучением влиянием фуллеренов на традиционный НРНТ синтез алмаза из графита, вторая – с изучением формирования кристаллической структуры при НРНТ воздействии на алмазные наночастицы детонационного синтеза.

Актуальность и взаимосвязь этих групп вопросов определяется фундаментальной проблемой, возникшей после открытия новых типов наноструктур, – определением механизмов структурных фазовых переходов при sp^2/sp^3 гибридизации электронных оболочек атомов углерода под действием высоких давлений и температур.

Результаты исследований фазовых переходов графит-алмаз в углеродных наноструктурах при высоких давлениях и температурах, представленные в диссертационной работе, позволили ответить на поставленные вопросы.

Все излагаемые далее результаты были получены в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук при выполнении программы научно-исследовательской деятельности института в 1997-2019 гг.

В диссертации представлены результаты исследований, поддержанных грантами:

- РФФИ 06-08-00944-а, 09-08-01200-а, 12-02-00108-а, 12-08-00174-а, 16-03-01084, 17-03-01217, 18-29-19038,
- Министерства науки и образования Российской Федерации (контракты № 02.513.11.3213, 02.523.11.3003, 16.740.11.0216, 14.740.11.0048, 02.740.11.0108, 02.513.12.3031,
- Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, Шифр заявки «2012-1.1-12-000-2002-001», Соглашение на предоставление гранта от 12.07.2012 г. № 8017 и Шифр заявки «2012-1.2.1-12-000-2012-001», Соглашение на предоставление гранта 13.09.2012 № 8568.
- NEDO International Joint Research Grant Program «Comprehensive Research on Novel Nano/Submicron carbon Particles: Buckyonions and Buckydiamonds» 2004-2006, Japan (Nanocarbon team, Project 04IT4).

Целью диссертационной работы являлось установление фундаментальных закономерностей фазовых переходов графит–алмаз с участием новых типов углеродных наноструктур при высоких давлениях и температурах и развитие модельных представлений о механизме таких переходов.

Для достижения цели работы были поставлены и решены следующие **основные задачи**:

- исследовать механизм, определяющий роль фуллеренов в фазовом переходе графит–алмаз в условиях высоких статических давлений и температур (НРНТ - High Pressure High Temperature);
- изучить возможность и эффективность модификации шихты наноалмазами детонационного синтеза (ДНА) на фазовый переход графит–алмаз при НРНТ синтезе алмазов из графита в присутствии металлов-катализаторов;
- определить механизм изменения теплопроводности композитов, получаемых в условиях НРНТ при спекании порошков природных и синтетических алмазов, в том числе и наноалмазов детонационного синтеза;
- установить возможность роста монокристаллов алмаза из алмазных наночастиц и изучить механизм роста таких монокристаллов;
- изучить влияние параметров НРНТ спекания частиц ДНА на структуру и ансамбль точечных дефектов синтезируемых монокристаллов алмаза.

Научная новизна результатов работы определяется следующим.

Исследования фазовых переходов графит–алмаз впервые проведены с единых позиций, отражающих общие функциональные взаимосвязи состав – внешнее воздействие – механизм преобразования – структура – свойства. Это позволило предложить новые механизмы, выявить ряд новых фактов и закономерностей, разработать адекватные им модельные представления о принципах формирования углеродных наноструктурированных систем, предложить методы их синтеза, что является необходимым шагом для создания новых не имеющих аналогов материалов.

К числу установленных новых экспериментальных фактов и закономерностей, а также модельных представлений относятся следующие.

1. Впервые установлен механизм воздействия модификации графитовой смеси фуллеренами или ДНА на синтез алмаза в условиях НРНТ в присутствии металлических катализаторов.

2. Обнаружено, что спекание наночастиц ДНА в условиях НРНТ может в присутствии углеводородов приводить к формированию совершенных монокристаллов алмаза микронных размеров. Предложена модель роста алмазных кристаллов при спекании по механизму «ориентированного присоединения» без переноса вещества через жидкую фазу.

3. Рассеяние фононов на межзеренных границах при переносе теплового потока в алмазных поликристаллах, полученных спеканием частиц ДНА в условиях НРНТ, объясняет существенно меньшие значения теплопроводности по сравнению с поликристаллами, полученными спеканием микрокристаллических алмазов.

4. Повышение теплопроводности поликристаллов алмаза с увеличением температуры спекания частиц ДНА в условиях НРНТ связано с ростом областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей (размеров кристаллитов) и, соответственно, уменьшением числа межзеренных границ.

5. При спекании частиц ДНА в условиях НРНТ происходит существенная трансформация структуры и элементного состава поверхности микрокристаллических алмазов.

6. Атомы элементов 3d – 4f Gd и Eu могут быть внедрены в объем монокристаллов алмаза при спекании частиц ДНА в условиях НРНТ.

7. Монокристаллические алмазы, полученные спеканием частиц ДНА в условиях НРНТ, демонстрируют интенсивную фотолюминесценцию N-V центров и представляют собой ориентированные системы с высокой когерентностью электронных спинов при комнатной температуре.

8. Формирование высокой концентрации люминесцентных азот-вакансионных N-V центров в монокристаллах алмаза при спекании частиц ДНА в условиях НРНТ происходит без облучения высокоэнергетическими частицами и последующего отжига.

Перечисленные выше **новые научные результаты** изложены в 25 публикациях по теме диссертационной работы [A1-A25] и явились научной основой 5-ти изобретений, защищенных патентами РФ [П1-П5].

Научная и практическая значимость

Полученные результаты исследований дают обширный материал для развития физического материаловедения новых классов углеродных наноструктур. Предложенные модели могут быть использованы при постановке теоретических исследований, направленных на описание фазовых переходов в углеродных наноструктурах при высоких давлениях и температурах.

Полученные в работе экспериментальные результаты вносят вклад в разработку основ получения и применения углеродных наноматериалов. Установленные новые экспериментальные факты и развитые на их основе модельные представления указывают на возможности совершенствования технологий получения алмазных кристаллов.

Результаты могут быть использованы в учебном процессе при преподавании студентам и аспирантам общих курсов по физике конденсированного состояния и спецкурсов по физике наночастиц.

Научная и практическая значимость работы заключается в следующем.

1. Фуллерены являются акселератором синтеза алмазов из графита в присутствии металлических катализаторов. При этом введение фуллеренов увеличивает результативность фазового перехода графита в алмаз до 35 % для синтеза при давлении 4,5 ГПа и до 75 % при 5,5 ГПа, что в 1,7 раза превышает уровень, достигаемый для чистого графита.

2. Прочность и габитус кристаллов алмаза, полученных из шихты, модифицированной фуллеренами, не ухудшаются по сравнению с синтезом алмаза в стандартных условиях НРНТ, при этом постоянная кристаллической решетки близка к параметру решетки природных алмазов.

3. Введение фуллеренов в шихту графит – металл-катализатор при синтезе алмазов в условиях НРНТ позволяет снизить давление и температуру синтеза и увеличивает степень фазового перехода графит–алмаз. Влияние фуллеренов приводит к ускорению спонтанной кристаллизации алмазов благодаря снижению энергии активации фазового перехода графит–алмаз от 160 до 100 КДж/моль без существенного изменения параметров синтезируемых алмазов по размерам и проявляется в увеличении интегрального выхода алмазов по массе.

4. Введение частиц ДНА в шихту при НРНТ синтезе обеспечивает повышение конверсии графита в алмаз в 1,4 раза при давлениях 4,5–5,5 ГПа и температурах 1250–1500 °С и изменяет гранулометрический состав микрокристаллических алмазов, что указывает на роль частиц ДНА как центров кристаллизации.

5. Скорость роста алмазов при введении частиц ДНА в шихту при НРНТ синтезе составляет около 20-30 мкм в минуту, что ниже скорости формирования алмазов при спонтанной кристаллизации около 100 мкм в минуту.

6. Экспериментально показано, что обработка при высоких давлениях 5–7 ГПа и высоких температурах 1300–1800 °С смеси частиц ДНА и насыщенного ациклического углеводорода, частиц ДНА и одно-или двухосновного спирта приводит к образованию монокристаллов алмаза размером до 40-50 мкм с совершенной кристаллической структурой.

7. Получены кристаллы алмаза, содержащие внедренные элементы 3d – 4f (атомы Eu и Gd), при НРНТ спекании частиц ДНА с поверхностью, модифицированной соответствующими ионами, при этом происходит трансформация системы дефектов микрокристаллов алмаза за счет встраивания крупногабаритных элементов 3d – 4f (атомов Eu и Gd) в структуру решетки алмаза.

8. Экспериментально обнаружена гигантская концентрация дефектов типа вакансия-азот (до 0,1 %) в частицах ДНА, спеченных в условиях НРНТ, что открывает перспективы получения алмазов с высокой концентрацией центров окраски.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Механизм, определяющий влияние фуллеренов на фазовый переход графит–алмаз при высоких давлениях и температурах, связан с реакцией циклоприсоединения на краях листов графита, приводящей к образованию адамантаноподобных структур, с последующей перестройкой всей структуры графита с sp^2 -гибридизацией в решетку алмаза с sp^3 -гибридизацией, при этом рост алмазов ускоряется за счет снижения энергии активации фазового перехода графит–алмаз.

2. Модификация шихты графит – металл-катализатор детонационными наноалмазами позволяет создать эффективные центры нуклеации микрокристаллов алмаза при статическом синтезе алмазов из графита в присутствии металла-катализатора.

3. Немонотонная зависимость теплопроводности синтезируемых алмазных поликристаллов от температуры отжига при высоких статических давлениях обусловлена первоначальным возрастанием теплопроводности из-за улучшения межкристаллических границ вследствие взаимной диффузии атомов углерода алмазных микрочастиц и последующим падением теплопроводности при дальнейшем росте температуры спекания из-за графитизации поверхности алмазных микрокристаллов, при этом положение максимума теплопроводности в координатах давление – температура (P-T) соответствует границе фазового равновесия алмаз-графит.

4. При спекании детонационных наноалмазов в условиях высоких статических давлений и температур теплопроводность синтезируемых алмазных нанокомпозитов определяется конкурирующими процессами. Повышение теплопроводности определяется увеличением размера кристаллитов и ростом теплопроводности межкристаллических границ наноалмаз–наноалмаз, а уменьшение – падением теплопроводности межкристаллических границ, связанным с образованием sp^2 -гибридизованного углерода.

5. Механизмом, определяющим рост монокристаллов алмаза микронных размеров в условиях НРНТ спекания наночастиц ДНА в присутствии углеводородов, является ориентированное присоединение алмазных наночастиц.

6. Повышенная концентрация азота в алмазных наночастицах детонационного синтеза является причиной высокой концентрации люминесцентных азот-вакансионных N-V⁻ центров в алмазных монокристаллах, полученных спеканием наноалмазов в условиях НРНТ без облучения высокоэнергетическими частицами и последующего отжига.

Из совокупности сформулированных **положений** следует, что решена крупная научно-техническая проблема физики конденсированного состояния – развиты новые представления о механизмах образования, структуре, свойствах углеродных нанокластеров и материалов на их основе.

Достоверность результатов работы определяется корректной постановкой задач, комплексным характером выполненных исследований, сочетающих экспериментальное изучение индуцируемых давлением и температурой фазовых превращений с анализом возможных моделей процессов.

Достоверность результатов диссертационной работы обеспечивается всесторонним анализом научных результатов последних лет в области физики конденсированного состояния, выбором надежных методик, непротиворечивостью известным научным фактам, учетом позиций других авторов при интерпретации полученных результатов.

Подтверждением достоверности результатов работы является их публикация в высокорейтинговых российских и международных журналах, а также апробация результатов работы на многочисленных научных конференциях в России и за рубежом.

Апробация работы осуществлялась в ходе представлений результатов исследований, вошедших в диссертационную работу, на многочисленных (более 25) международных и российских научных конференциях, в том числе:

Международная конференция «Фуллерены и атомные кластеры» Санкт Петербург, Россия, 1999, 2001, 2005, 2007, 2009; International Conference “Advanced Carbon Nanostructures”, St. Petersburg, Russia, 2011, 2013, 2015, 2017, 2019; Joint International Conference «Second International Nanocarbon Workshop & Second International Symposium Detonation Nanodiamonds: Technology, Properties and Applications», 2006, St Petersburg, Russia; 3rd International Symposium «Detonation Nanodiamond Technology, Properties and Applications», St.-Petersburg, Russia, 2008; III Международная конференция "Фазовые превращения при высоких давлениях" ФВД-2004, 2004 г. Черноголовка; 29th Fullerene Nanotubes General Symposium, Japan, 2005; NEDO Conference, Japan, 2005; Diamond and Carbon Materials 2004, 2005, 2009; New Diamond and Nanocarbon 2006, 2007, 2008, 2017; Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики

твердого тела» ФТТ-2005, Минск, Беларусь; International Conference "Hydrogen Materials Science & Chemistry of Carbon Nanomaterials" Crimea, Ukraine, 2005, 2007; Materials Research Society Fall Meeting, 2007, Boston, USA; CARBON Conference, Nagano, Japan, 2008; European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes & Nitrides, 2008, 2011; Международный форум по нанотехнологиям, РОСНАНО, Москва, 3-5 декабря 2008; Международная конференция по атомарно-контролируемым поверхностям, границам раздела и наноструктурам, ACSIN-10, Granada, Spain, 2009; 3rd International Conference "Nanotechnologies" Nano-2014, Tbilisi, Georgia, 2014.

Отдельные части диссертационной работы отмечены премией и медалью имени Я.И. Френкеля (2019), учрежденной ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Личный вклад диссертанта

В диссертации представлены результаты, выполненные автором лично или под его руководством в период 1997-2019 гг. в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. Автором осуществлен выбор направлений исследований, постановка задач, разработка и постановка экспериментов, обработка, анализ, интерпретация и обобщение полученных результатов.

Благодарности

Автор искренне признателен за плодотворное научное сотрудничество всем своим соавторам и коллегам, в первую очередь своему первому научному руководителю профессору А.Я. Вулю, а также В.А. Яшину, посвятившему автора в мир техники высоких давлений и температур, профессорам П.Г. Баранову, В.В. Леманову, Л.В. Голубеву и профессору E. Osawa (Япония), оказавшим наибольшее влияние на выбор направлений исследований и их успешное выполнение.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 25 статей, входящих в базы данных WoS и Scopus, получено 5 патентов РФ на изобретения.

Структура и объем диссертации

Диссертация включает введение, шесть глав, заключение и библиографию. Работа изложена на 201 странице основного текста, включая 74 рисунка, 8 таблиц и список литературы из 307 наименований.

Основное содержание работы

Во **введении** дается обоснование актуальности исследований, научной и практической значимости работы, сформулированы ее цели, научная новизна и основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава носит обзорный характер и содержит анализ фазовых превращений в углеродных материалах при высоких давлениях и температурах.

Рассмотрены работы по выращиванию синтетических алмазов. Проанализированы проблемы, с которыми сталкиваются исследователи в области синтеза алмаза из графита. Первые свидетельства образования алмаза из графита при высоком давлении (13–16 ГПа) и высокой температуре (>1700 °C) были получены в 1955 г. Затем использование металлических катализаторов (Fe, Co, Ni) позволило снизить условия синтеза по давлению/температуре.

Рассмотрена проблема выращивания высококачественных монокристаллов алмаза в связи с уникальными свойствами алмаза и перспективами его применения. В настоящее время наиболее крупные высококачественные кристаллы синтетического алмаза получают с помощью метода роста в температурном градиенте в металлоуглеродных системах. Рассмотрена проблема синтеза алмазов без дефектов или, наоборот, с заданным комплексом дефектов и примесей.

Обсуждаются фазовые переходы C_{60} в различные сверхтвердые фазы и в алмаз. Рассмотрены условия по давлению и температуре для реализации таких фазовых превращений.

Проанализированы проблемы создания и исследования композиционных материалов на основе алмаза. Важной проблемой, стоящей перед специалистами в области современного материаловедения, является разработка компактных и дешевых в изготовлении теплоотводов для электронных устройств, в первую очередь для компьютерных процессоров, полупроводниковых лазеров, мощных микросхем и электронных компонентов. В настоящее время для теплоотводов таких устройств используются алюминий и медь, теплопроводность которых составляет около 250 Вт/(м·К) и 400 Вт/(м·К)

соответственно. Получение дешевых теплопроводов с теплопроводностью близкой к алмазной было и остается актуальной задачей.

Приведен анализ литературы по спеканию микрокристаллического алмаза, в том числе природных алмазов и синтетических, полученных в условиях НРНТ. Рассмотрено влияние параметров и условий НРНТ на свойства получаемых алмазных композитов, включая их теплопроводность.

Уделено внимание спеканию микрокристаллического алмаза со связующим металлом и неметаллической связкой. Для таких композитов в основном используются карбидообразующие металлы Ti, Cr, Mo, W и неметаллические связки типа SiC, TiC и др.

Кроме того, в первой главе рассмотрены публикации, посвященные основным характеристикам и НРНТ обработке детонационных наноалмазов (ДНА). Рост интереса к наночастицам алмаза, получаемым различными методами, в том числе методом детонационного синтеза, определяется увеличением общей заинтересованности углеродными наноструктурами при развитии нанотехнологий. Основное внимание уделено исследованиям, посвященным сравнению термодинамической стабильности наноалмаза и микрокристаллического алмаза, а также результатам изучения НРНТ спекания частиц ДНА.

Рассмотрены радикальные отличия микрокристаллического алмаза от детонационного наноалмаза как по термодинамическим, так и по кинетическим свойствам. Приведен сравнительный анализ термодинамической стабильности наноалмаза и микрокристаллического алмаза. Графитизация ДНА в вакууме начинается уже при 900 °С, что значительно ниже температуры графитизации объемного монокристаллического алмаза.

Рассмотрены особенности спекания наноалмаза под высоким давлением и свойства получаемых исследователями композитов. Интерес к спеканию детонационного алмаза при высоких давлениях вызван не только ожиданиями получить материал со свойствами, типичными для композитов из объемного алмаза, но и возможностью наблюдать в нем такие явления, как увеличение размера частиц, изменение термодинамической стабильности алмаза в зависимости от размера частиц, влияние модификации поверхности наноалмаза на свойства и параметры изготовления такого композита.

Рассмотрены условия создания специальных дефектов в алмазах с целью получения кристаллов, обладающих интенсивной фотолюминесценцией, определяемой азот-вакансионными N-V⁻ дефектами.

Вторая глава посвящена изложению результатов исследования фазового перехода графит–алмаз при модификации шихты фуллеренами и рассмотрены механизмы роста алмаза в таких условиях. В основу данной главы легли результаты работ [A1, A2, A3, A5, A19, П1].

Глава содержит последовательное изложение экспериментальных результатов обнаруженного влияния фуллеренов C₆₀ и C₇₀ на фазовый переход графит–алмаз при высоких давлениях и температурах, излагается предложенная модель механизма акселерации фуллеренами процесса фазового перехода графит–алмаз в присутствии фуллеренов, приведены экспериментальные результаты, подтверждающие снижение энергии активации фазового перехода графит–алмаз при введении фуллеренов.

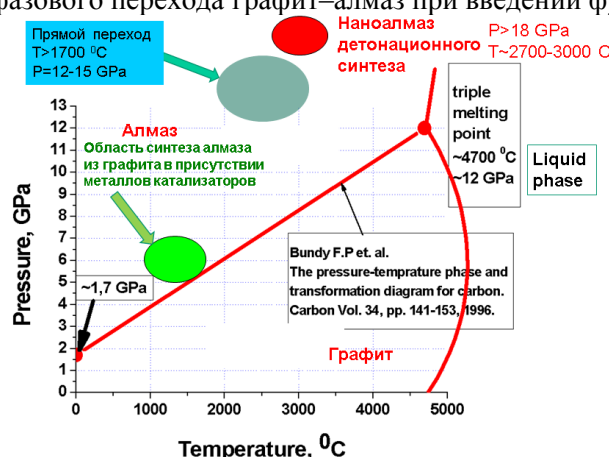


Рис. 1. Фазовая диаграмма углерода в координатах давление-температура. Зеленая область – область синтеза алмаза из графита в присутствии металлов-катализаторов.

Основываясь на результатах первых экспериментов, демонстрирующих влияние фуллеренов на традиционный НРНТ синтез алмаза из графита с металлом-катализатором, можно было предполагать, что растворение фуллерена в металле-катализаторе будет происходить при более низкой температуре, чем температура растворения графита, что должно приводить к снижению параметров синтеза алмазов. Более высокий химический потенциал искривленной поверхности молекулы фуллерена послужил основой

такого предположения. Растворившийся в металле-катализаторе фуллерен мог бы образовывать центры кристаллизации, из которых и происходил бы рост кристаллов алмаза, при этом источником основной массы углерода для синтеза алмаза оставался бы графит. Такой подход позволил бы использовать малые добавки фуллерена в графит для синтеза алмазов. Однако такой подход не нашел подтверждения в эксперименте.

Область исследований по давлению и температуре лежит в области стабильности алмаза на фазовой диаграмме углерода в координатах давление-температура (рис. 1). Давления и температуры, используемые в опытах, представлены зеленой областью в диапазоне 4.5-7.0 ГПа и температурами от 800 до 1600 °С.

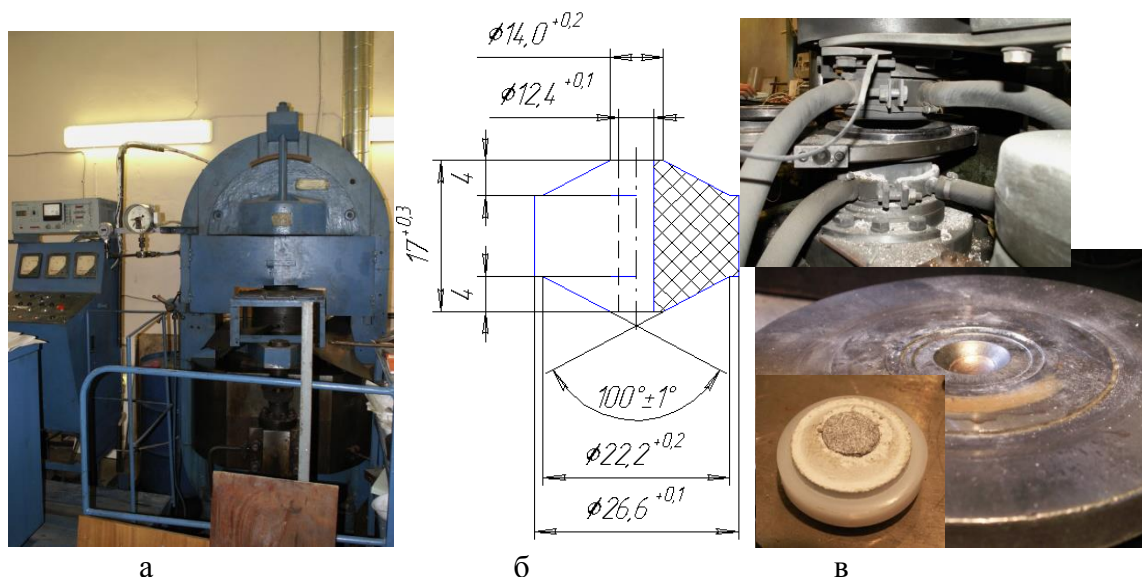


Рис. 2. Пресс усилием 10 МН – а, схема в разрезе контейнера АД «усеченная полусфера», размеры даны в мм - б, вид контейнера АД изготовленного из CaCO_3 и твердосплавная матрица АД для размещения в межплунжерном пространстве прессы – в.

Эксперименты были проведены на прессе усилием 10 МН в типовом аппарате высокого давления (АВД) с камерой, представляющей собой две усеченные полусферы объемом 4.4 см³ (рис. 2).

В качестве исходного материала для синтеза использовался графит в смеси с катализатором никель-марганец. Нагрев камеры высокого давления осуществлялся переменным током частотой 50 Гц в режиме стабилизации электрической мощности с погрешностью 1 %. Давление стабилизировалось с погрешностью не более 1 %. Для анализа полученных синтетических материалов была применена типовая технология химического обогащения продуктов синтеза алмазов с последующей классификацией алмазов по крупности.

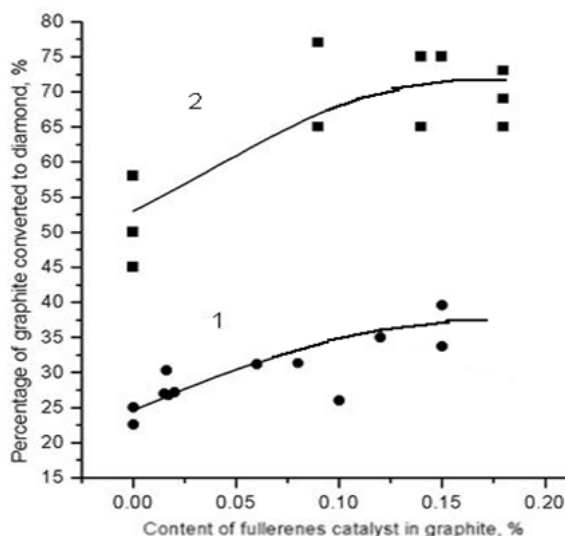


Рис. 3 Зависимость процента перехода графит–алмаз при статическом синтезе из смеси графита с металлом при добавлении фуллеренов. Кривая 1 — при давлении 4.5 ГПа и времени синтеза 10 мин (кружки), кривая 2 — при давлении 5.5 ГПа и времени синтеза 90 с (квадраты). [A1]

На рис. 3. приведены результаты исследования эффективности фазового перехода графит–алмаз при использовании добавки фуллеренов в количестве, лежащем в интервале 10^{-2} – 3×10^{-1} мас. % от массы графита. Фуллерен вводился как в чистом виде, так и в виде фуллеренсодержащей сажи или в виде смеси фуллеренов C_{60} и C_{70} . Процентное содержание фуллеренов в двух последних случаях пересчитано на содержание чистого фуллерена. Из рис. 3 видно, что фуллерен проявляет определенный эффект, и существует оптимальная концентрация фуллеренов в графите в диапазоне от 0.01 до 0.3 мас. %. Как видно, при оптимальных условиях достигается увеличение процента перехода графит–алмаз в 1.7 раза.

Результаты проведенных экспериментов приводят к выводу о том, что фуллерены проявляют акселерирующий эффект при синтезе алмаза из графита в присутствии стандартных металлов-катализаторов.

Таким образом, можно заключить, что экспериментальное исследование влияния фуллеренов на фазовый переход графит–алмаз показало, что использование фуллеренов в качестве акселерирующей добавки к графиту при синтезе искусственных алмазов при сравнительно небольших давлениях (4.5–5.5 ГПа) и температурах (около 1200 °С) позволяет получить более высокий (в 1.7 раза) процент фазового перехода графит–алмаз, чем в случае, когда шихта содержит только графит в качестве исходного материала. Добавление фуллеренов в графит при синтезе позволяет также снизить давление и температуру синтеза.

Для подтверждения эффекта были проведены две серии экспериментов с различным фуллереновым наполнителем. При этом время синтеза при добавлении C_{60} составляло 10 минут, а время синтеза при добавлении C_{70} - 5 минут. Каждая экспериментальная серия включала 40 опытов с 10 контрольными, в которых фуллерен не использовался, и все опыты проводились в одной и той же камере высокого давления. Контрольные серии чередовались с экспериментами с различными концентрациями фуллереновой добавки в следующей последовательности: контрольная серия, затем серии с концентрациями фуллерена 0,09 %, 0,15 % и 0,3 %, затем еще одна контрольная и т.д.

Масса графита составляла $6 \pm 0,3$ г в каждом цикле. Для каждого значения концентрации фуллеренов мы проводили 10 опытов, и общая масса графита составляла около 60 г для каждого значения концентрации фуллеренов.

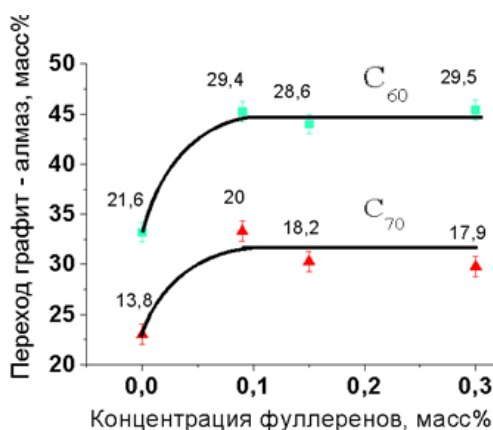


Рис. 4 Процент фазового перехода графит–алмаз в зависимости от концентрации фуллеренов C_{60} и C_{70} в графите; время синтеза 10 мин для C_{60} и 5 мин для C_{70} . Вес алмазов (в граммах) указан рядом с каждой экспериментальной точкой. Каждая точка является результатом 10 синтезов. [A2]

Константы параметра решетки алмаза были измерены методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku с использованием излучения $Cu K\alpha$. Габитус кристаллов изучался с помощью электронного микроскопа SEM ABT-55 Akashi Beam Technology (Япония) и под оптическим микроскопом.

Две серии экспериментов по синтезу алмаза с различными фуллеренами показали, что эффекты от добавления чистых C_{60} и C_{70} аналогичны тем, которые наблюдались в экспериментах, изложенных ранее для смеси $C_{60}+C_{70}$.

На рис. 4 видно, что добавление фуллеренов увеличивает степень фазового перехода графит–алмаз. Следует подчеркнуть, что наблюдаемое относительное увеличение выхода алмазов при добавлении фуллеренов C_{60} и C_{70} близко к тому, что мы наблюдали ранее для смеси фуллеренов. В данных экспериментах фазовое превращение графита в алмаз увеличивается до 1,4 раза. Не было обнаружено существенной разницы между соответствующими эффектами для C_{60} и C_{70} .

Распределение алмазов по размерам, представленное на рис. 5 также подтверждает эту гипотезу.

Действительно, количество алмазов практически всех размеров увеличивается при добавлении фуллеренового модификатора.

На рис. 5 показано, что распределение по размерам в опытах с C_{60} смещено в сторону более крупных алмазов, по сравнению с опытами с C_{70} . Это связано с тем, что время синтеза в первом случае (10 минут) было в два раза больше, чем во втором (5 минут). Однако следует подчеркнуть, что эффект добавления фуллеренов – увеличение выхода алмазов по сравнению с контрольным опытом без добавления фуллерена – наблюдался практически для всех диапазонов размеров.

Важным вопросом при обсуждении эффекта добавления фуллеренов является качество получаемых алмазных кристаллов. Существуют, по крайней мере, три фактора, которые указывают на то, что качество кристаллов алмаза не снижается.

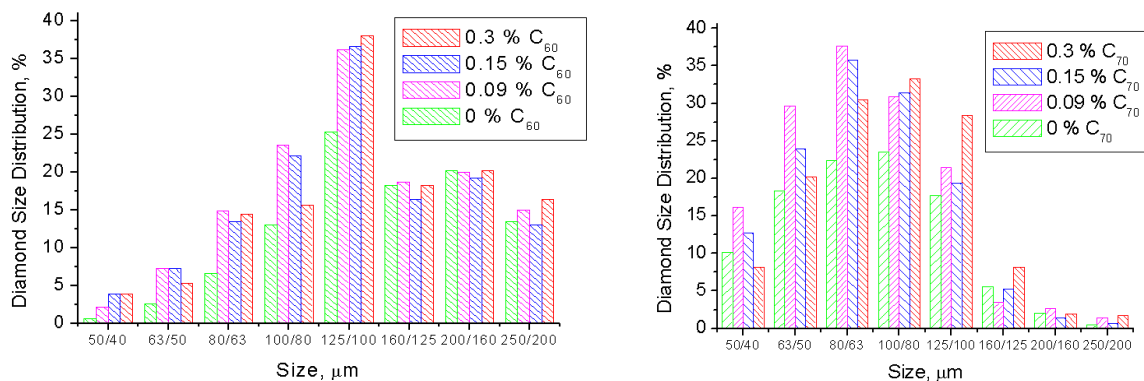


Рис. 5 Распределение алмазов по размерам; вставки показывают концентрацию фуллеренов C_{60} и C_{70} соответственно. [A2]

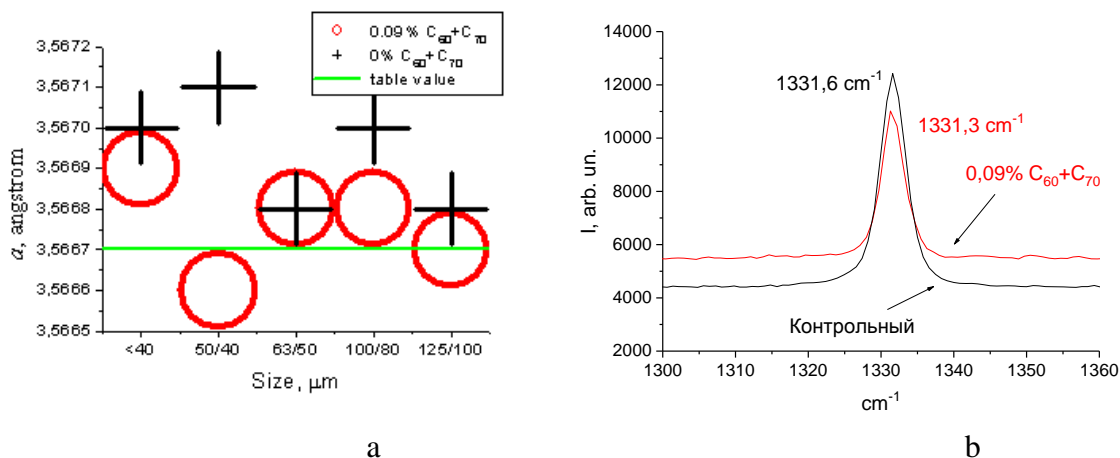


Рис. 6 a - Величины постоянной решетки алмазов различного размера: (черные +) контрольные опыты, (красные O) эксперименты с содержанием экстракта фуллеренов 0,09 % от массы графита. Зеленая линия на рис. 6a – табличное значение постоянной решетки высококачественных природных алмазов. **b** – Рамановские спектры контрольного образца (черная линия) и алмазов, полученных из шихты с содержанием экстракта фуллеренов 0.09 % (красная линия). [A2]

Во-первых, постоянная решетки кристаллов алмазов, полученных при добавлении фуллеренов, практически такая же, как и кристаллов алмазов, полученных без добавления фуллеренов. Однако она имеет тенденцию приближения к величине постоянной решетки близкой к 3,5667 Å, что является типичным справочным значением для классических высококачественных природных алмазов (рис. 6a).

Исследование комбинационного рассеяния света показало практически полное соответствие положения рамановского пика для алмаза величине 1332 cm^{-1} как контрольных, так и алмазов полученных при добавлении фуллеренов (рис. 6b).

Во-вторых, габитус кристаллов, получаемых в экспериментах в среднем одинаков: большее количество кристаллов имеет такую же или лучшую морфологию.

В то же время, лучшая морфология видна только статистически. В любом случае, добавка фуллеренов не ухудшила морфологию (рис. 7).

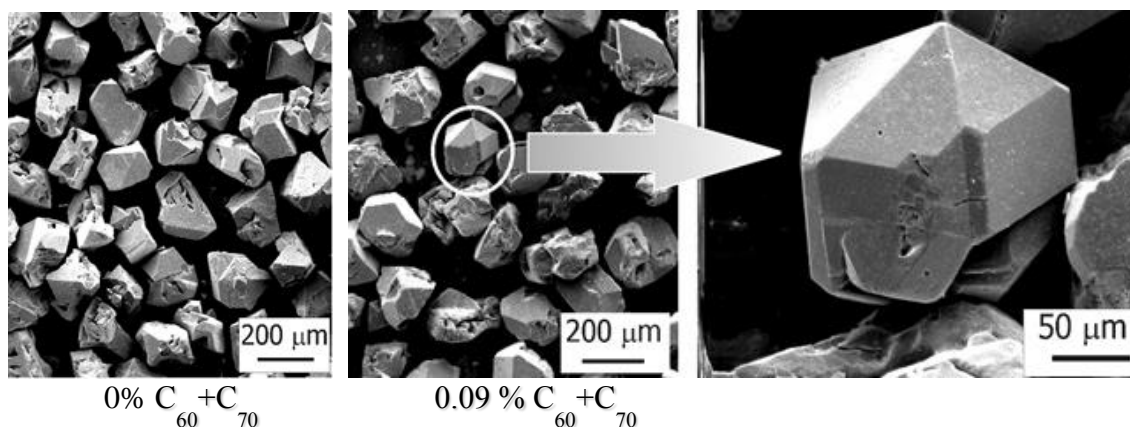


Рис. 7. СЭМ изображение кристаллов алмаза, синтезированных без и с добавкой фуллеренов. Концентрация фуллеренов указана под изображениями. [A2]

Наконец, в-третьих, распределение прочности кристаллов алмазов полученных с добавлением фуллеренов не только не ухудшается по сравнению с прочностью алмазов, полученных в контрольных опытах, а даже увеличивается (рис. 8).

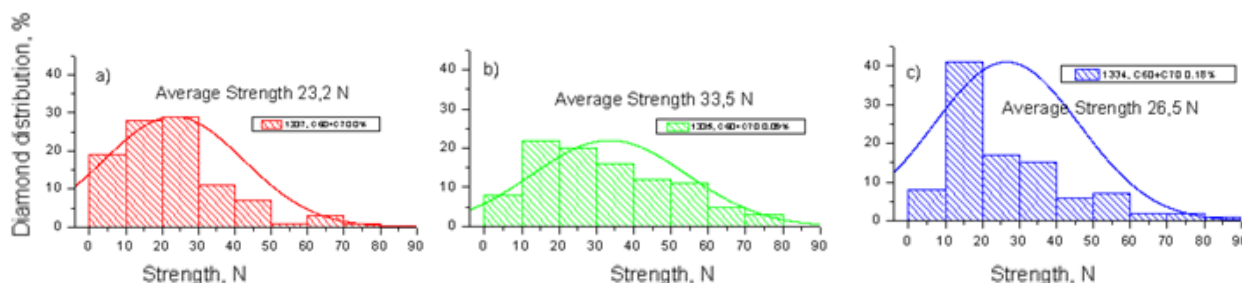


Рис. 8 Распределение прочности алмазов размером 200 мкм – 160 мкм, полученных в экспериментах с использованием смеси фуллеренов $C_{60}+C_{70}$ в качестве добавки. Концентрация фуллеренов в исходной шихте: (a) - контрольный 0 %, (b) - 0,09 %, (c) - 0,18 %. На гистограммах показаны кривые нормального распределения. Для построения каждой гистограммы было разрушено сто кристаллов алмаза. [A2]

Установлено, что добавление C_{60} и C_{70} обеспечивает практически одинаковое увеличение эффективности фазового перехода графит–алмаз. Этот факт позволяет предположить, что эффект обусловлен появлением новых путей для облегчения фазового перехода в процессе роста кристалла алмаза.

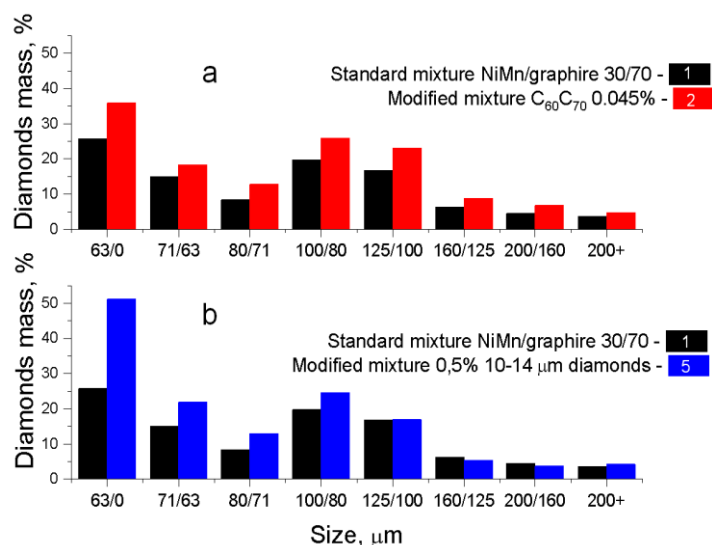


Рис. 9 Массовое распределение по размерам алмазов, полученных при температуре синтеза 1350 °С из шихт составов 1 (контрольный - черный), 2 - красный и 5 - синий. а - модифицирование шихты фуллеренами (0.045 мас. %) и б - шихты, содержащей 0.5 мас. % микроалмазов. Распределение алмазов, полученных из шихты состава 1, принято за 100 %, распределение алмазов, полученных из шихты составов 2 и 5, приведено с учетом большего процента перехода графита в алмаз. [A5]

Прочность и габитус кристаллов алмаза, полученных при добавке фуллеренов, не ухудшаются по сравнению с НРНТ синтезом алмаза без фуллеренов, а тот факт, что постоянная кристаллической решетки приближается к параметру решетки природных алмазов, согласуется с нашей гипотезой.

Эффект добавления фуллеренов может быть использован для улучшения текущей коммерческой технологии синтеза алмазов. Важным является и тот факт, что этот эффект наблюдается при относительно низком давлении 4,5 ГПа и небольших концентрациях фуллеренового модификатора. Это позволяет предположить, что почти полное превращение исходного графита в алмаз может быть достигнуто при более низких давлениях, чем те, которые используются в настоящее время в коммерческих целях.

На рис. 9 приведены гистограммы распределения по размерам алмазов, полученных при температуре синтеза 1350 °С из шихты с содержанием 70 мас. % графита и 30 мас. % NiMn. За 100 % принято распределение алмазов, полученных из контрольной шихты. Распределения алмазов, полученных из модифицированной фуллеренами (0.045 мас. %) шихты (рис. 9a) и шихты, содержащей 0.5 мас. % микроалмазов (рис. 9b), приведены с учетом большего по отношению к контрольному выходу алмазов в 1.3 и 1.4 раза соответственно.

Оказалось, что вид распределения по размерам алмазов, полученных из модифицированной фуллеренами шихты (рис. 9a), не отличается от контрольного распределения, а изменяется лишь интегральный выход алмазов. Это, с нашей точки зрения, может качественно объяснить влияние фуллеренов на синтез. Мы считаем, что оно проявляется в увеличении доли фазового перехода графит–алмаз без существенного изменения параметров получаемых алмазов и проявляется лишь в увеличении интегрального выхода по массе.

Напротив, распределение по размерам алмазов, полученных из шихты с микрокристаллическими алмазами (рис. 9b), сильно смещается в область размеров менее 100 мкм. Так, прирост алмазов с размерами кристаллов от 63 до 80 мкм составляет 67 %, а с размерами менее 63 мкм — до 50 %.

Это позволяет сделать вывод, что при синтезе алмазов из шихты, содержащей микрокристаллические алмазы, происходят два параллельных процесса. Во-первых, обычная спонтанная кристаллизация графита в алмаз и, во-вторых, наращивание алмазов на микрокристаллических затравках.

Рассмотрим возможный механизм этого эффекта. В основу объяснения положена идея о том, что фуллерены акселерируют фазовый переход графит–алмаз и приводят к увеличению объемной доли трансформации графита в алмаз.

Фуллерены принципиально отличаются от других форм углерода тем, что представляют собой семейство индивидуальных трехмерных молекул, замкнутая сферическая или эллипсоидальная поверхность которых состоит из углеродных атомов в sp^2 -гибридизованном состоянии.

Фуллерен имеет двойные связи C=C, напряженные из-за изгиба поверхности и склонные к реакциям циклоприсоединения, которые в ряде случаев обратимы, а полимеризация фуллеренов (фотохимическая или под давлением) происходит по механизму [2 + 2]-циклоприсоединения.

В зависимости от окислительно-восстановительных условий среды на краях графитовых (графеновых) сеток присутствуют связи C-H, C=O и др. (рис. 10). Край графеновой плоскости имеет выпуклости и вогнутости, среди которых по меньшей мере два структурных фрагмента подходят для реакции [4 + 2]-циклоприсоединения – это фенантрен (две связи C=C на вогнутом участке края) и фенантренхинон (две связи C=O на выпуклом участке). Более того, установлено, что линейно аннелированные ареновые углеводороды также могут давать моно- и бис-аддукты с фуллереном.

Все перечисленные выше факты позволяют предложить следующую модель взаимодействия фуллеренов с системой графит-металл при синтезе алмазов. Фуллерен при нагреве до температуры синтеза и приложении давления может располагаться вблизи краев графеновых листов, и при этом может происходить реакция циклоприсоединения с образованием структур, подобных адамантану без водорода. Такие структуры становятся инициаторами роста наноалмазов, так как подобны по строению решетке алмаза. Циклоприсоединение переводит два атома углерода графита из sp^2 - в sp^3 -состояние, осуществляя, таким образом, возмущение участка графенового листа, которое может стать исходным звеном всего процесса. Одновременно такой же переход претерпевают пары атомов фуллеренового каркаса. Здесь важную роль может играть [2 + 2]-циклоприсоединение, хорошо известное для фуллерена, например, димеризация или реакция с дегидробензолом.

Далее следует процесс формирования кристалла наноалмаза, который до определенного времени связан с фуллереном. Край решетки графита перестраивается в sp^3 -гибридизацию и становится адамантаноподобным (алмазоподобным), а далее адамантан вовлекает всю остальную решетку в перестройку. В дальнейшем начинается рост более крупных наноалмазов из объема графита путем участия уже адамантаноподобных структур в реакциях циклоприсоединения. Фуллерен перестает

взаимодействовать с графитом на этом этапе процесса. Поверхность алмаза сама становится участником реакций циклоприсоединения, и весь графит, графеновые листы перестраиваются уже вследствие реакции циклоприсоединения с зародышем алмаза.

Предложенная модель участия молекул фуллеренов в увеличении процента фазового перехода графит–алмаз в присутствии металлов-катализаторов является гипотезой, состоящей в том, что возникающие в процессе синтеза реакции циклоприсоединения фуллеренов на краях графитовых (графеновых) листов приводят к образованию адамантановых без водорода (алмазоподобных) структур.

Это приводит к зародышеобразованию кристаллов наноалмаза, последующий рост которых происходит путем объемной перестройки всей массы графита из-за наличия локальной перестройки sp^2 -решетки графита в алмазную решетку с sp^3 -гибридизацией. Указанная модель позволяет качественно понять наблюдаемое увеличение коэффициента фазового преобразования графит–алмаз при добавлении фуллеренов в смесь графита с металлами-катализаторами.

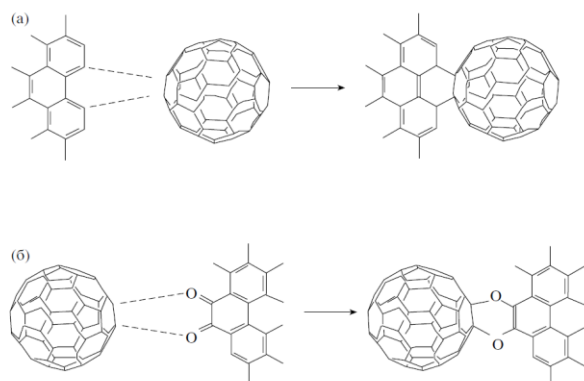


Рис. 10 Возможные реакции циклоприсоединения фуллерена к краю графеновой плоскости с последующим образованием адамантаноподобных структур: а, б - фрагменты графеновой плоскости, аналогичные фенантрену (а) и фенантренхинону (б). [A3]

Снижение энергии активации процесса фазового перехода графит–алмаз может служить подтверждением указанной модели. Далее изложены результаты экспериментального исследования кинетики кристаллизации алмазов из графита, модифицированного фуллеренами, в присутствии металл-катализатора. На основе модельных представлений определяются константы скорости реакции и энергии активации фазового перехода графита и графита, модифицированного фуллеренами, в алмаз.

Массовая доля графита, перешедшего в алмаз, определяется как отношение массы алмаза m_D к массе графита m_{Gr}

$$\alpha(t) = \frac{m_D}{m_{Gr}} \quad (1)$$

На рис. 11 показана временная зависимость доли графита, перешедшего в алмаз, в шихте, состоящей из 50 мас. % Ni–Mn и 50 мас. % графита, при давлении синтеза 5 ГПа и температуре 1670 К.

Синтез алмазов в реакционной шихте происходит лишь при расплавлении металла-катализатора, о чем можно судить по изменению тока нагрева реакционной шихты. В данном случае алмазы появляются лишь на 18 секунде синтеза из-за конечной скорости нагрева реакционного объема (рис. 11).

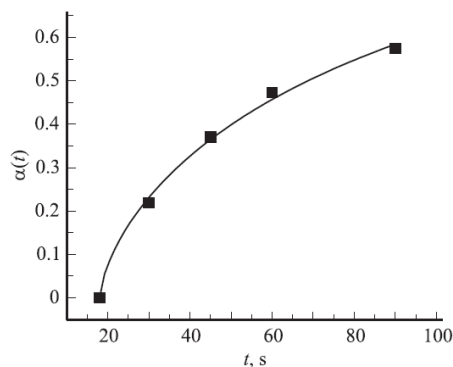


Рис. 11 Доля графита, перешедшего в алмаз за время синтеза t в шихте, состоящей из 50 мас. % Ni–Mn и 50 мас. % графита. Параметры синтеза: $P = 5$ ГПа, $T = 1670$ К. Точками показаны экспериментальные значения, кривая построена с помощью уравнения (2) с параметрами $k_r = 0.011$ s^{-1} , $m = 0.67$. [A19]

Приведенные на рис. 11 экспериментальные данные позволяют определить константу скорости реакции k_r [с^{-1}] фазового перехода графит–алмаз в расплаве–растворе никель–марганцевого катализатора с помощью уравнения Аврами.

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-(k_r t)^m), \quad (2)$$

где m — подгоночный параметр, характеризующий параметры роста кристалла.

Это уравнение описывает фазовый переход в твердом теле. В этой модели предполагается, что реакция начинается с образования конечного количества центров превращения, которые произвольно распределены в объеме. Образование новой фазы происходит равномерно и изотропно. Кроме того, по мере образования новой фазы происходит формирование новых центров превращения, а объединения этих центров не возникает.

По экспериментальным данным, представленным на рис. 11, методом наименьших квадратов определены константа скорости реакции $k_r = 0.011 \text{ с}^{-1}$ и параметр $m = 0.67$. Степень фазового перехода графит–алмаз зависит от числа центров, возникающих в единицу времени в единицу объема, т.е. от скорости зарождения центров, и от линейной скорости роста кристаллов из этих центров.

Константа скорости реакции связана с температурой синтеза уравнением Аррениуса

$$\ln k_r = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}, \quad (3)$$

где A — предэкспоненциальный множитель, E_a — энергия активации и R — универсальная газовая постоянная. Для нахождения предэкспоненциального множителя A в уравнении Аррениуса необходимо определить температурную зависимость константы скорости реакции k_r .

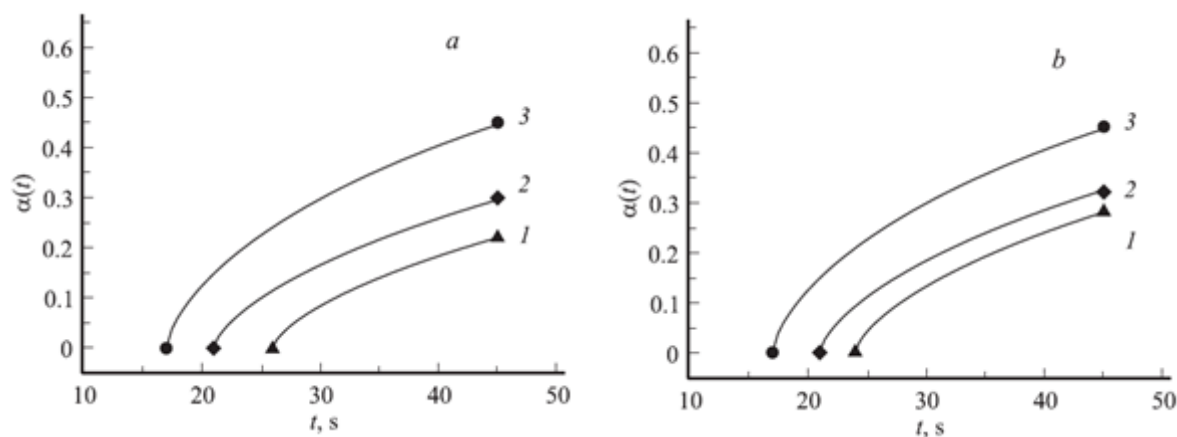


Рис. 12 Зависимость массовой доли графита, перешедшего в алмаз при различных температурах, от времени синтеза t . 1 — 1620 K, 2 — 1690 K, 3 — 1750 K. Все кривые построены с помощью уравнения (2) при $m = 0.67$. а) — состав № 1, б) — состав № 2. Составы указаны в таблице 2. [A19]

Для этого используем данные, представленные на рис. 12. Зафиксировав параметр реакции m , полученный по данным рис. 11, равным 0.67, можно однозначно определить константы скорости реакции k_r для различных температур синтеза по уравнению Аррениуса (3). Экспериментальные значения доли графита, перешедшего в алмаз, от времени синтеза и описывающие эти данные кривые представлены на рис. 12.

Таблица 1 Экспериментальные данные: массовая доля графита, перешедшего в алмаз, и время начала фазового перехода для составов № 1 и № 2 при различных температурах синтеза. Вычислены константы скорости реакции фазового перехода.

T, K	Состав № 1 (рис. 2, а и 3, а)			Состав № 2 (0.045 wt.% C ₆₀ + C ₇₀) (рис. 2, б и 3, б)		
	α , %	Время начала синтеза, s	$k_r \cdot 10^3$, s ⁻¹	α , %	Время начала синтеза, s	$k_r \cdot 10^3$, s ⁻¹
1620	22	26	6.6	28	24	9.1
1690	30	21	8.8	32	21	10.0
1750	45	17	16.0	45	17	16.0

В таблице 1 приведены расчетные значения константы скорости реакции фазовых переходов

графит–алмаз (состав № 1, таб. 1) и графит–алмаз при модификации исходной смеси фуллеренами (состав № 2, таб. 1), происходящих при различных температурах, приведены экспериментальные данные по массовой доле графита, перешедшего в алмаз, время начала фазового перехода графит–алмаз для различных составов исходной шихты.

На рис. 13 построены зависимости константы скорости реакции фазовых переходов графит–алмаз (состав № 1, таб.1) и графит–алмаз при модификации фуллеренами (состав № 2, таб. 1). Для состава № 1: $\ln(A)=6.95\pm 2.99$, $E_a/R = (1.95\pm 0.50)\times 10^4$ К (рис. 13a), откуда $E_a = 160 \pm 40$ КДж/моль. Для состава № 2: $\ln(A)=2.83\pm 3.26$, $E_a/R = (1.23\pm 0.54)\times 10^4$ К (рис. 13b), откуда $E_a = 100 \pm 40$ КДж/моль.

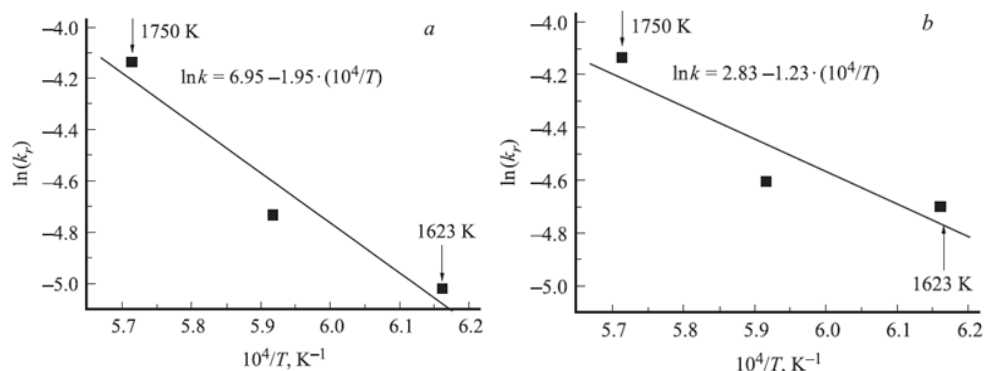


Рис. 13 Зависимость константы скорости реакции от температуры для фазового перехода графит–алмаз. а) — состав № 1 таб. 1, б) — состав № 2 таб. 1. [A19]

Определена энергия активации фазового перехода графит–алмаз для случая, когда фазовый переход происходит при давлении 5 ГПа из графита марки ЭГ15 (70 мас. %) в присутствии металла-катализатора (30 мас. %) — эвтектического сплава Ni–Mn, которая оказалась равной 160 ± 40 КДж/моль. Энергия активации фазового перехода графит–алмаз из аналогичной исходной шихты, модифицированной 0.045 мас. % экстракта фуллеренов $C_{60}+C_{70}$, составляет 100 ± 40 КДж/моль. Показано, что при определенных условиях синтеза модификация стандартной шихты, состоящей из графита и металла-катализатора, малыми концентрациями фуллеренов понижает энергию активации фазового перехода графит–алмаз. Данный вывод позволяет утверждать, что рост выхода алмазов (более чем в 1.3 раза) при модификации шихты фуллеренами происходит именно из-за понижения энергии активации фазового перехода.

Третья глава посвящена исследованию фазового перехода графит–алмаз в присутствии наноалмазов детонационного синтеза (результаты включены в публикации [A6, A5] и положены в основу патента [П1]).

Синтез алмазов проводился в камере высокого давления типа наковальня с лункой (рабочий объем 1.7 cm^3) при давлении 5.5 ГПа и температуре 1350 и 1420 °С по методике, описанной в главе 2, параграфы 2.1-2.3. В качестве исходной шихты для синтеза использовалась смесь NiMn-катализатора (соотношение по массе 50/50) игольчатого типа (диаметр < 1 мм, длина 1-3 мм) и графита марки ЭГ15 (крупность 100 – 800 мкм). В шихту добавлялись различные концентрации порошка ДНА или порошка ДНА, интеркалированного Ni (ДНА:Ni). Идея модификации поверхности ДНА никелем состояла в проверке возможного влияния никеля как дополнительного катализатора фазового перехода графит–алмаз.

Таблица 2 Состав шихты для синтеза. Процент фазового перехода графит–алмаз для каждого из составов и различных температурах синтеза.

Состав №	NiMn, wt. %	Графит, wt. %	ДНА, wt. %	ДНА : Ni, wt. %	Переход (%) при T	
					1350°С	1420°С
1	50	50	–	–	22	37
2	50	50	0.5	–	31	49
3	50	50	0.05	–	29	41
4	50	50	–	0.05	29	42

Процент фазового перехода графит–алмаз в шихте, содержащей 0.05 масс. % ДНА (состав № 3) и 0.05 масс. % ДНА:Ni (состав № 4), практически не отличается (см. таблицу 2 и рис. 14). По-видимому, при термическом воздействии во время синтеза происходит агломерация введенных в ДНА атомов никеля в кластеры макроскопического размера. При этом влияние ДНА:Ni на фазовый переход графит–алмаз практически не отличается от влияния чистых ДНА, поскольку введенный никель ведет себя подобно никель-марганцевому катализатору.

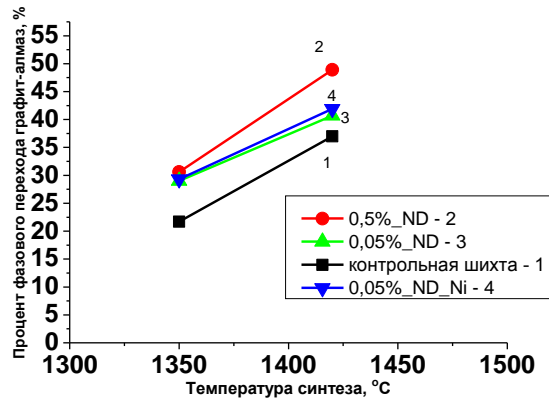


Рис. 14 Переход графит–алмаз при различных температурах синтеза. 1 — состав 1 (контрольный) 2 — состав 2, 3 — состав 3, 4 — состав 4. Составы указаны в таб. 2. [А6]

В экспериментах с ДНА при температуре 1350 °С (рис. 14) процент фазового перехода графит–алмаз зависит незначительно от концентрации ДНА в шихте. Так, для концентрации ДНА 0.05 % (состав № 3, таб. 2) и 0.5 % (состав № 2, таб. 2) процент фазового перехода графит–алмаз составляет 30 %, в то время как для контрольного состава (состав № 1 таб. 3.1) он равен 22 %. Выход алмазов из шихты состава № 2 (таб. 2) при температуре 1350 °С не увеличивается по сравнению с выходом алмазов из шихты состава № 3 и 4, вероятно, из-за недостаточного количества углерода в расплаве металла для кристаллизации алмаза на всех затравках, которых в 10 раз больше при таких концентрациях добавки ДНА. По-видимому, при этой температуре увеличение количества центров кристаллизации не приводит к существенному увеличению выхода алмазов из-за недостатка количества раствора-расплава углерода в металле.

По мере роста температуры синтеза до 1420 °С, когда существенно возрастает спонтанная кристаллизация, процент фазового перехода графит–алмаз для контрольного опыта достигает 35 %, увеличение выхода алмазов за счет ДНА становится заметным по сравнению с контрольным только при добавлении 0.5 мас. % ДНА в исходную шихту. При такой температуре малые добавки 0.05 мас. % ДНА практически не влияют на выход алмазов. Выход алмазов увеличивается более чем в 1.4 раза при добавлении 0.5 мас. % ДНА (рис. 14).

Исследование рассева по крупности алмазов синтезированных при температуре 1350 °С (а) и 1420 °С (b) с добавлением ДНА (см. рисунок 15) показало, что в основном происходит увеличение массы алмазов крупностью менее < 71 мкм более чем в 1.5-1.6 раза. Это свидетельствует о существенном вкладе в интегральный выход алмазов, выросших на центрах кристаллизации ДНА.

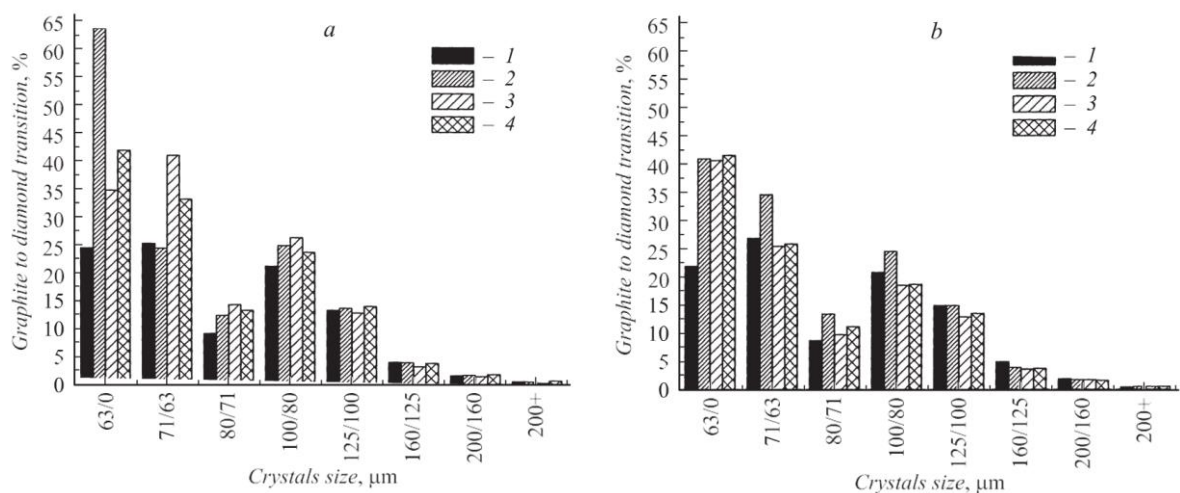


Рис. 15 Распределение синтезированных алмазов, по крупности при температуре: а — 1350 °С, b — 1420 °С. Составы № 1-4 приведены в таблице 2. Интегральное распределение для состава № 1 составляет 100 %. Распределения для других составов приведены с учетом большего процента фазового перехода графит–алмаз. [А6]

Распределение алмазов по крупности для составов № 3 и № 4 (см. состав в таб. 2) имеет одинаковый характер (см. рисунок 15, а, b), т. е. наблюдается увеличение массы синтезированных алмазов с

крупностью < 63 и 63-71 мкм (см. рисунок 15a) и < 63 мкм (см. рисунок 15b) почти в 2 раза по сравнению с массой алмазов, полученных в контрольном опыте (состав № 1, таб. 2).

Увеличение процента фазового перехода графит–алмаз при синтезе из шихты с ДНА в течение 45 с происходит в основном за счет увеличения массы алмазов с размером менее 71 мкм. Особенно заметно увеличение массы алмазов менее 63 мкм по сравнению с контрольными образцами. Это свидетельствует о том, что ДНА являются центрами кристаллизации, и дополнительный рост алмазов происходит по механизму роста на затравках.

В четвертой главе рассмотрены вопросы теплопроводности алмазных и наноалмазных поликристаллов, получаемых спеканием при высоких давлениях и температурах. В главе представлены результаты публикаций [A4, A7, A9, A13].

Спекание проводили в камере высокого давления тороидального типа объемом 0,1 см³ на прессе с осевым усилием 5 МН. Переменный ток частотой 50 Гц в режиме стабилизации мощности нагревал исходную смесь в графитовом цилиндре. Спеченные образцы представляли собой цилиндры диаметром ~ 4,0 мм и высотой ~ 6,0 мм. Давление в камере поддерживалось в диапазоне от 6,0 до 6,5 ГПа, температура спекания составляла от 1000 до 2000 °С, а время спекания варьировалось от 6 до 20 с.

Эксперименты были проведены на прессе усилием 5 МН в типовом аппарате высокого давления (АВД) с камерой типа «тороид», объем образца соответствовал величине порядка 0.1 см³ (рис. 16).

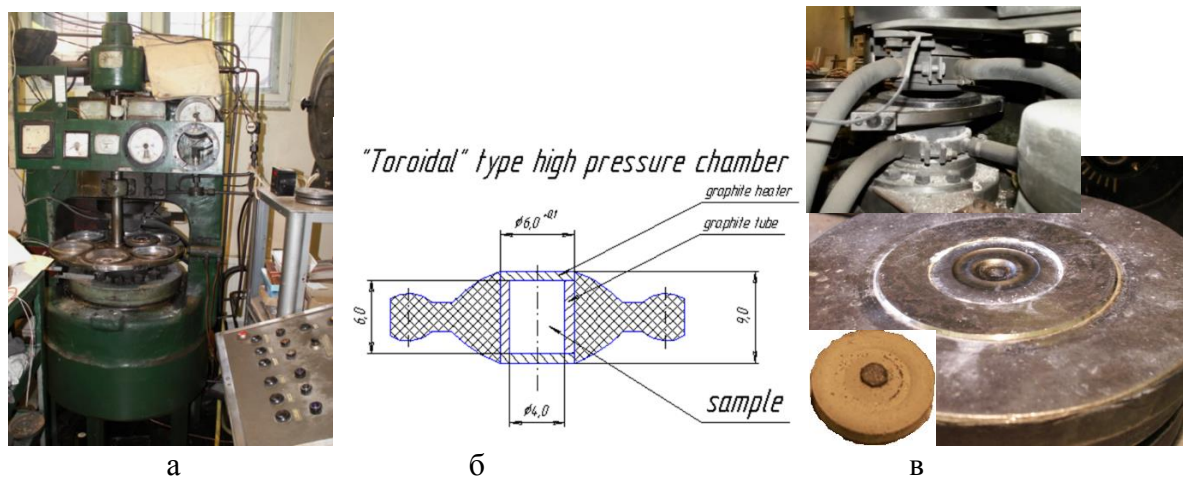


Рис. 16 Пресс усилием 5 МН – а, схема в разрезе контейнера АВД «тороид», размеры даны в мм - б, вид контейнера АВД «тороид» изготовленного из CaCO₃ и твердосплавная матрица АВД для размещения в междвунжерном пространстве пресса – в.

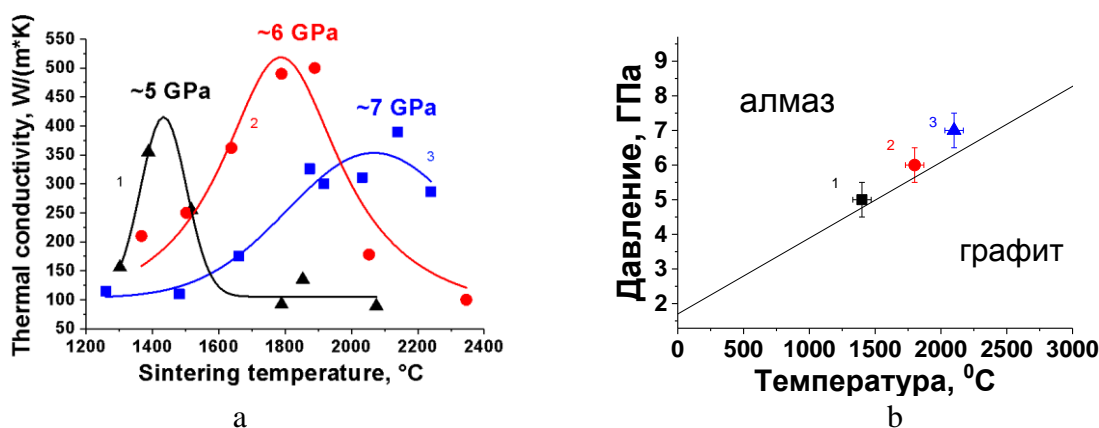


Рис. 17 а - Теплопроводность образцов поликристаллов микроалмазов, полученных при различных температурах и давлениях спекания: 1- 5,0 ГПа, 2- 6,0 ГПа, 3- 7,0 ГПа. б - Положение точек максимума теплопроводности (рис. 17а) относительно линии фазового равновесия графит–алмаз при тех же температурах и давлениях спекания: 1- 5,0 ГПа, 2- 6,0 ГПа, 3- 7,0 ГПа. [A7]

На рис. 17а представлены данные по теплопроводности для образцов, полученных спеканием при различных температурах и давлении от 5,0 до 7,0 ГПа. Время спекания природных алмазов составляло 11 с. Видно, что увеличение давления требует использования более высоких температур для получения максимальной теплопроводности компакта. В интересующих нас диапазонах давления и температуры

процесс спекания начинался при 1200 °С. Теплопроводность этих алмазов увеличивалась по мере приближения температуры спекания к условиям фазового равновесия алмаз–графит (рис. 17b) в диапазоне давлений 5,0–7,0 ГПа. Мы полагаем, что это связано с взаимной диффузией атомов углерода.

В то же время при повышении температуры спекания проявляется графитизация поверхности микроалмазов. Это подтверждается данными по электропроводности образцов микроалмазов.

На рис. 18 представлены данные по исследованию удельного электросопротивления при комнатной температуре образцов, спеченных при температурах 1200–2200 °С и давлении 7,0 ГПа. Поверхность образцов, полученных при давлении 7,0 ГПа, была очищена для удаления графита, оставшегося от нагревательного цилиндра, после чего было проведено измерение их электропроводности.

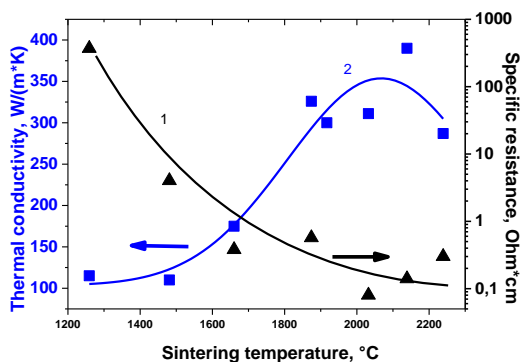


Рис. 18 Удельное электросопротивление при комнатной температуре (1) и теплопроводность (2) образцов поликристаллов микроалмазов, спеченных при температурах 1200–2200 °С и давлении 7,0 ГПа. [A7]

Образцы с теплопроводностью менее ~ 150 Вт/(м·К) (при температуре спекания ниже 1500 °С) имели молочно-белый цвет, тогда как образцы с теплопроводностью более 150 Вт/(м·К) были серо-черными. Видно, что удельное сопротивление уменьшается, начиная с 1500 °С, что, вероятно, свидетельствует о начале графитизации поверхности и появлении каналов проводимости, связанных с графитом. Удельное сопротивление этих образцов падает до 0,1 Ω·см. Теплопроводность возрастает в значительной степени, а электропроводность падает на три порядка с увеличением температуры спекания. Небольшое количество фазы sp^2 (графита) значительно изменяет электропроводность из-за поверхностной графитизации каждой частицы микронного размера и возникающих перколяционных каналов электрической проводимости.

Шлифовка черных образцов от поверхности внутрь объёма показала, что цвет и удельное сопротивление не изменились. Этот факт свидетельствует о внутренней однородности образцов.

Из рис. 18 видно, что теплопроводность достигает 500 Вт/(м·К) для спеченных микроалмазов. При температурах, близких или превышающих температуру равновесия графит–алмаз, наблюдается снижение теплопроводности из-за объемной графитизации. Этот вывод подтверждается тем фактом, что объем образца увеличился на 40%, что соответствует соотношению плотности графита и алмаза, а также снижением сопротивления шлифованию. Объемная графитизация – очень быстрый процесс при температурах выше, чем температура линии равновесия фазовой диаграммы алмаз–графит. Поэтому получить образцы в широком диапазоне соотношения графит/алмаз не удалось. Два образца, полученные при температурах, превышающих температуру равновесия фазовой диаграммы алмаз–графит (см. рис. 17, кривая 1 при 1500 °С и кривая 2 при 2070 °С), имеют массовое отношение алмаз/графит ~ 0,44. Все остальные образцы, спеченные в подобных условиях, были практически на 100 % графитизированы, а их теплопроводность составляла около 100 Вт/(м·К).

Не удалось обнаружить корреляции между плотностью и теплопроводностью для образцов спеченного природного микрокристаллического алмаза. Плотность образцов, спеченных при температурах ниже температуры спекания, при которой теплопроводность достигает максимума, практически не зависит от температуры спекания и составляет 93–97 % от плотности монокристаллического алмаза (3,52 г/см³). Плотность образцов, спеченных при температурах выше температуры спекания, при которой теплопроводность достигает максимума, падает до плотности графита.

Следует отметить, что максимальная теплопроводность 500 Вт/(м·К) достигается только при температуре спекания около 1800 °С и соответствующем давлении 6,0 ГПа. Вероятно, это связано с оптимальным соотношением диффузии атомов углерода на границах микроалмазов и их объемной графитизации, заметно влияющей на теплопроводность. Из этих экспериментальных данных можно

сделать вывод, что увеличение теплопроводности образцов, полученных спеканием микроалмазов при давлениях и температурах, близких к равновесным для алмаза и графита, происходит за счет взаимной диффузии атомов углерода на границе кристаллитов алмаза. При повышении температуры происходит переход от поверхностной к объемной графитизации, в результате чего теплопроводность и плотность композита становятся ниже.

Эти утверждения подтверждаются исследованием прочности получаемых поликристаллов на сжатие. Методика определения прочности на сжатие достаточно проста. Образец помещается между двумя наковальнями и прикладывается осевая нагрузка к образцу с усилием F от 300 до 3000 кг (рис. 20а). При разрушении образца фиксируется сила и по площади образца определяется прочность на сжатие, измеряемая в МПа.

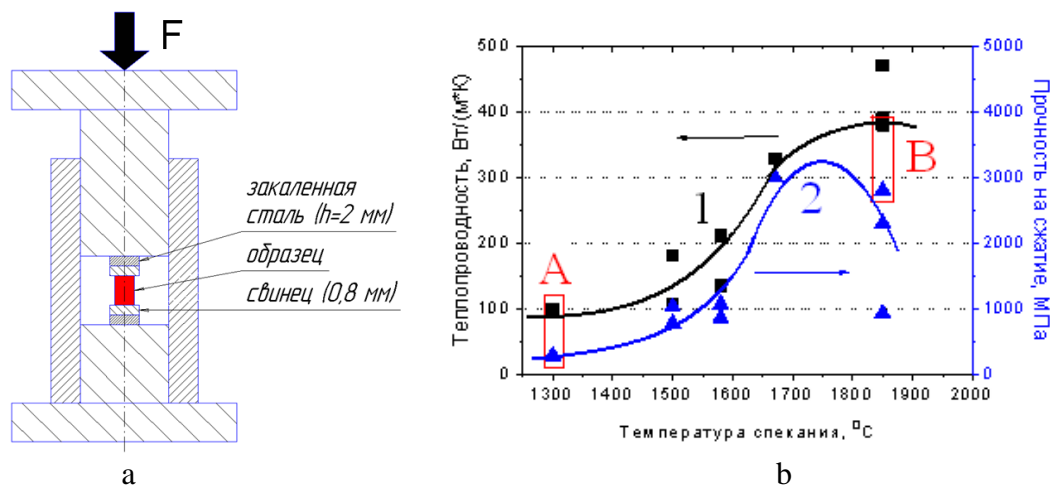


Рис. 19 а – Схема установки для измерения прочности на сжатие, б – Зависимости прочности на сжатие (2) и теплопроводности (1) образцов микроалмазов, спекенных при температурах 1300–1900 °С и давлении 7,0 ГПа.

Полученные значения порядка 3000 МПа согласуются с литературными данными. Важно отметить, что падение прочности на сжатие с увеличением температуры спекания начинается немного ранее, чем падение теплопроводности. С нашей точки зрения это связано с тем, что графитизация поверхности микрокристаллов алмазов ухудшает прочностные характеристики в большей степени, чем теплопроводность, которая еще может продолжать даже расти из-за улучшения теплового контакта на границах.

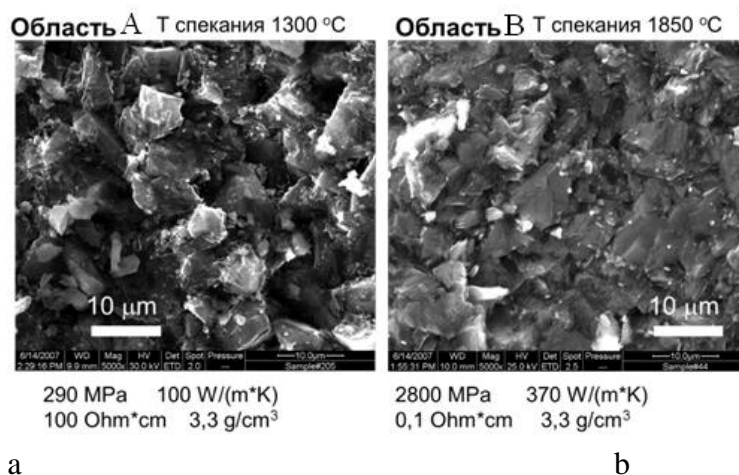


Рис. 20 а -СЭМ изображение скола образца, полученного в условиях А, б – в условиях В. Области условий спекания А и В указаны на рис. 19 красными прямоугольниками.

На рис. 20 представлена совокупность СЭМ изображений образцов, полученных в условиях по давлению и температуре в областях 1 и 2 (красные прямоугольники) на рис. 19б.

Из рис. 20 можно видеть, что при незначительных отличиях СЭМ изображений (вида скола поверхности) образцов, получаемых спеканием, можно видеть, что прочность на сжатие возрастает в 10 раз с 290 МПа до 2800 МПа, теплопроводность возрастает почти в 4 раза со 100 Вт/м К до 370 Вт/м К, электрическое сопротивление падает на три порядка со 100 Ом см до 0,1 Ом см, при этом плотность образцов не изменяется – 3,3 г/см³.

Это можно объяснить тем, что на каждый из перечисленных параметров появление различного содержания sp^2 -фазы в образце, т.е. различной степени фазового перехода алмаз–графит в образцах, влияет на эти параметры существенно по-разному.

Результаты спекания детонационных наноалмазов в условиях высоких давлений и температур представлены на рис. 21, где приведены данные по теплопроводности чистого ДНА, спеченного при различных давлениях 5,5 и 6,0 ГПа и при различных температурах. Видно, что спекание при 6,0 ГПа (рис. 21, кривая 1) приводит к существенному повышению теплопроводности в узком диапазоне температур вблизи 1900 °С. Интересно отметить, что нагрев до температуры выше 1900 °С повреждает образец настолько, что часть материала выбрасывается из камеры, происходит разрыв камеры высокого давления. Это свидетельствует о значительном увеличении объема образца.

При увеличении времени спекания с 11 до 25 с с одновременным снижением давления до 5,5 ГПа (рис. 21, кривая 2) наблюдается заметный рост теплопроводности и расширение температурного диапазона, в котором она значительно превышает 10 Вт/(м·К). При этих условиях спекания достижимые значения теплопроводности могут быть выше 50 Вт/(м·К) при полном сохранении ДНА. Цвет образцов ДНА всегда серый и не зависит от температуры спекания и плотности, поскольку его поверхность, возможно, покрыта незначительным количеством фазы sp^2 .

Исследование спекания в условиях добавления фуллеренов C_{60} (5 мас. %) к чистому ДНА показало существенное изменение зависимости теплопроводности от температуры спекания по сравнению со спеканием чистых ДНА (рис. 22).

На рис. 22 (кривая 1) показано, что теплопроводность начинает расти даже при 1500 °С при давлении 5,5 ГПа. Образцы, полученные при температуре выше 1600 °С, демонстрировали значительную объемную графитизацию, что проявлялось в виде увеличения объема образца по сравнению с чистым ДНА и в виде низкого сопротивления шлифованию. Было установлено, что теплопроводность таких образцов близка к 50 Вт/(м·К).

При давлении спекания 6,0 ГПа (кривая 2 на рис. 22) начало графитизации сдвигается в сторону более высоких температур примерно до 1800 °С, при этом максимальная теплопроводность составляет ~ 120 Вт/(м·К), что сравнимо с теплопроводностью графита ~ 100 Вт/(м·К). При этом разрушения образца из-за интенсивной графитизации, как было указано выше, не происходит.

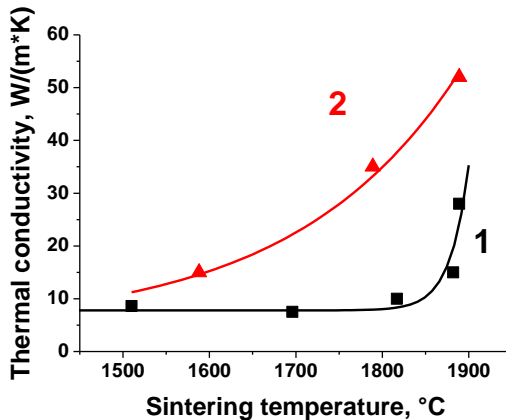


Рис. 21 Теплопроводность чистого ДНА, спеченного при различных температурах. 1 - 6,0 ГПа, 11 с; 2 - 5,5 ГПа, 25 с. [A7]

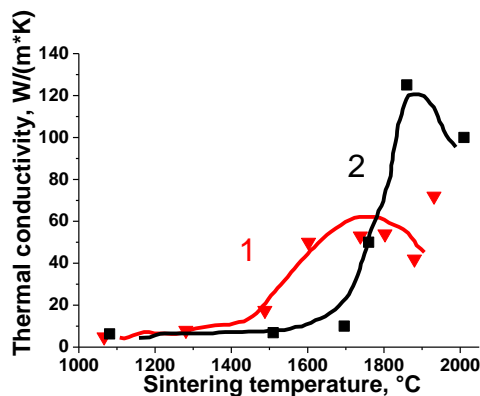


Рис. 22 Теплопроводность чистого ДНА с добавками фуллеренов C_{60} (5 мас. %), спеченного при различных температурах. 1-5,5 ГПа, 25 с; 2-6,0 ГПа, 25 с. [A7]

Из этих результатов можно сделать вывод, что фуллерены замедляют фазовый переход наноалмаз–графит, что позволяет синтезировать образцы с некоторым объёмом алмазной и графитовой фаз, аналогично спеканию микрокристаллических алмазов. При этом спекённые композиты состоят из ДНА и графита (нанографита) в различных пропорциях при спекании в диапазоне температур 1200–1900 °С. Следовательно, примесь фуллерена существенно влияет на фазовый переход наноалмаз–графит, замедляя процесс графитизации объёма наноалмаза. Механизм этого воздействия остался неясным.

Исследования рентгенофазового анализа спекённых при высоких давлениях и температурах образцов ДНА позволили согласовать эти данные с наблюдаемыми зависимостями теплопроводности получаемых образцов спекённых ДНА.

В таблице 3 приведены параметры спекания, состав, измеренная теплопроводность и расчетные размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) в ДНА после спекания, а также расчетная теплопроводность границ зерен в композитах.

Размер ОКР, определенный из данных рентгенофазового анализа (рис. 23а) по уравнению Шеррера, показал увеличение размера ОКР с увеличением температуры спекания от 5,5 до 11 нм (рис. 23б).

Как видно из рис. 23а, с увеличением температуры спекания дифракционные пики сужаются, что может быть связано только с увеличением размеров кристаллитов.

Данные, сведенные в таблицу 3, показывают, что теплопроводность образца спекённого ДНА увеличивается с повышением температуры спекания почти на порядок.

Такое изменение теплопроводности может быть связано как с различной степенью графитизации ДНА, так и, как будет показано ниже, с изменением размера ОКР ДНА.

Используя модель теплового сопротивления образца, представляющего собой систему алмазных сфер диаметром D_d с теплопроводностью ядра λ_D и теплопроводностью границ зерен G [Вт/(м²·К)] между сферами, можно заключить, что теплопроводность λ [Вт/(м·К)] такой системы выражается

$$\lambda = \frac{\lambda_D}{1 + \frac{\lambda_D}{G \cdot D_d}}.$$

Величина, обратная G – граничное термическое сопротивление R_T [К/Вт] $R_T =$

$\frac{1}{G \cdot S}$ единицы площади S .

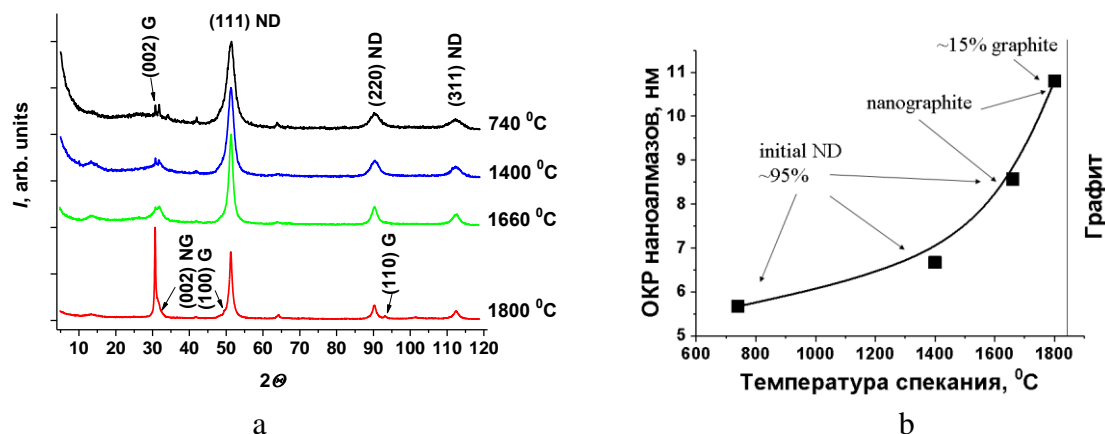


Рис. 23 а - Рентгенофазовый анализ детонационных наноалмазов, спекённых в условиях НРНТ при различных температурах. б – Рассчитанная по уравнению Шеррера ОКР ДНА. Рентгеновское излучение Co , $K\alpha = 1,789 \text{ \AA}$. [A13]

Таблица 3. Параметры образцов и условия спекания

Температура спекания T , °С	Время спекания t , с	λ , Вт/(м·К)	G , МВт/(м ² ·К)	Содержание (отн. %)		ОКР ДНА, нм
				sp^2 -углерод	Алмаз	
740	11	5	1200	1–3	94	5,67
1400	11	15	2300	1–3	94	6,67
1660	11	35	4200	1–3	94	8,57
1800	11	52	3800	+ нанографит 20 графит	76	10,8

Рассмотрим имеющиеся экспериментальные данные по теплопроводности ДНА, спекённого при

различных температурах (табл. 3). Из таблицы можно заметить, что увеличение температуры спекания приводит к увеличению размера ОКР в спекенном ДНА, а также к увеличению теплопроводности образца.

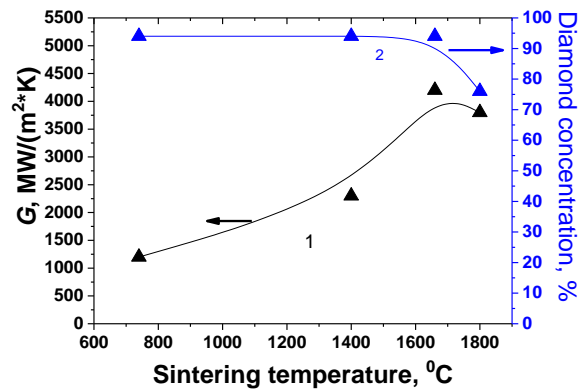


Рис. 24 Зависимость теплопроводности границ ДНА–ДНА (1) и содержания алмазной фазы (2) в образце от температуры спекания. [A13]

На рис. 24 показаны теплопроводности границ зерен ДНА–ДНА, полученные из экспериментальных данных по λ и D_d с использованием уравнения $\lambda = \frac{\lambda_D}{1 + \frac{\lambda_D}{G \cdot D_d}}$ для $\lambda_D = 2000$ Вт/(м·К) и степени графитизации ДНА, полученной из дифрактограмм образцов в зависимости от температуры спекания. При увеличении температуры спекания наблюдается рост теплопроводности границ зерен ДНА–ДНА и последующее падение. Мы считаем, что рост теплопроводности границ зерен ДНА–ДНА G следует отнести на счет улучшения теплового контакта между ДНА. При температуре спекания выше 1660 °С теплопроводность границ зерен ДНА–ДНА снижается в результате частичной графитизации ДНА с образованием трех-четырёх графитовых слоев. Доля неалмазной фазы достигает 24 %, и именно этим объясняется высокая теплопроводность образца в целом, сравнимая с теплопроводностью объемного графита.

Таким образом, спекание порошка ДНА при высоком давлении 7 ГПа и температуре 700–2000 °С инициирует повышение теплопроводности композитов за счет увеличения размеров кристаллитов и повышения теплопроводности границ ДНА–ДНА. Падение теплопроводности композитов можно объяснить образованием объемного sp^2 -гибридизированного углерода, что приводит к увеличению теплового сопротивления границ ДНА–ДНА. Рентгенодифракционные измерения подтвердили, что спекание ДНА, проводимое в условиях высоких давлений и температур, приводит к росту ОКР ДНА от 4 до 12 нм.

Пятая глава посвящена изучению спекания наноалмазов при высоких давлениях и температурах, получаемых при этом монокристаллов алмаза и их роста по механизму ориентированного присоединения. В главе представлены результаты, изложенные в публикациях [A13, A16, A21, A22] и двух патентах [П4, П5].

По данным рентгенофазового анализа была предпринята попытка определить распределение частиц спекенных ДНА по размерам. Функции распределения по размерам из рентгеновских спектров были получены из экспериментальных профилей отражения без использования каких-либо подгоночных профильных функций. Численные распределения кристаллитов по размерам представлены на рис. 25а, а распределения по массе (объему) - на рис. 25б.

На рис. 25 показаны средние размеры кристаллитов, рассчитанные по интегральным полуширинам отражений с использованием соотношения Шеррера, а также из распределений по весу.

Существенно, что в случае профиля отражения, описываемого функцией Гаусса, средние размеры кристаллитов, полученные из полуширины отражения, должны практически совпадать с размерами, полученными из весового распределения. То, что графики средних значений функций распределения по размерам ниже, чем средние значения, рассчитанные по полуширине отражения I_{111} на рис. 26, формально можно объяснить большим вкладом лоренцевской составляющей в профильную функцию, которая уменьшает рассчитанный средний размер по сравнению с гауссовским профилем с той же полушириной. На самом деле, это означает, что функции распределения по размерам в исследуемых системах по своей сути являются широкими, а не приближаются к одномодовым распределениям.

Однако в направлениях [220] и [311] преобладают противоположные соотношения. В этом случае

тот факт, что значения, усредненные по распределению, больше, чем средние значения, полученные из полуширины для I_{220} и I_{311} , следует объяснить тем, что база этих двух измерений слишком узкая. Это исключает адекватный учет вклада малых размеров в распределение и, следовательно, в усредненные по распределению значения, что приводит к завышенным усредненным по распределению значениям по сравнению с истинными.

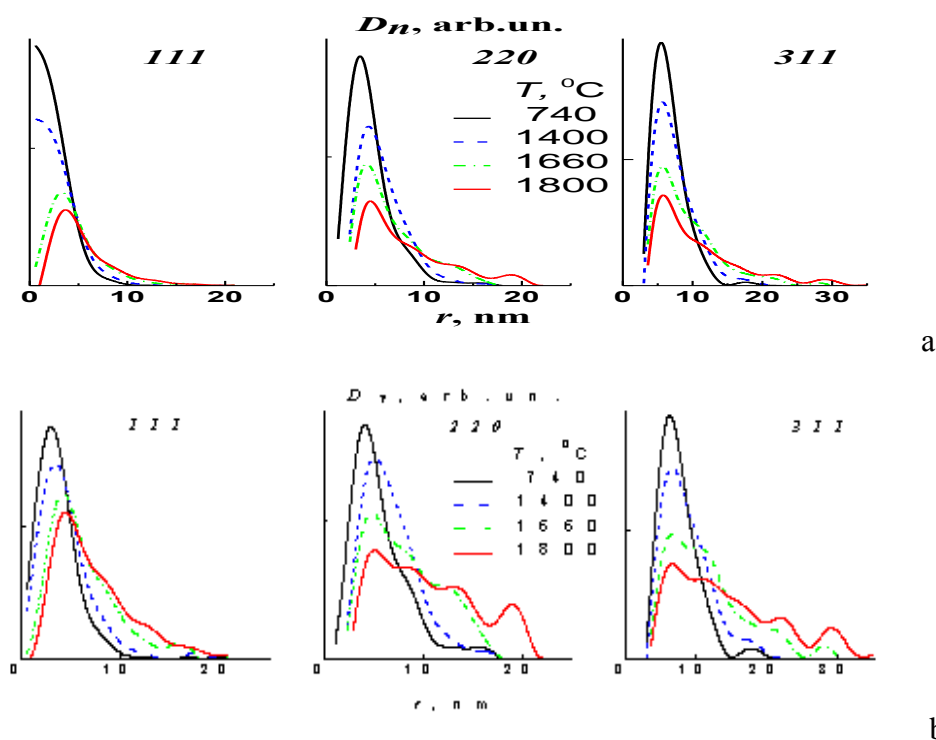


Рис. 25 а - Численные функции распределения кристаллитов в образцах ДНА по размерам, нормированные на площадь, ограниченную профилями. б - Функции распределения кристаллитов в образцах ДНА по размерам, отнесенные к массе (объему) и нормированные относительно площади, ограниченной профилями. [A13]

Однако есть еще один аспект проблемы, который представляется более существенным в данном контексте.

Используемый нами метод расчета функций распределения по размерам восстанавливает функцию распределения по экспериментальному профилю отражения без сохранения каких-либо априорных предположений о его форме. Например, широко распространенный подход задает логарифмически нормальное распределение, что делает невозможным с самого начала реконструировать бимодальную функцию распределения. В этом случае нам придется признать, что функция распределения по размерам на рис. 25 происходит из непрерывных, а не бимодальных распределений.

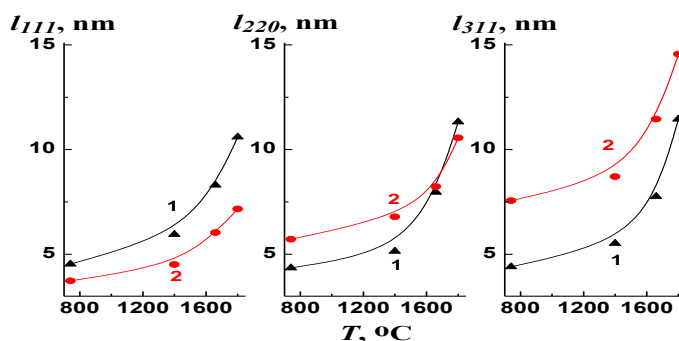


Рис. 26 Средний размер кристаллитов при различных температурах спекания. 1 — средние размеры кристаллитов по интегральной полуширине отражения; 2 — средние значения функций распределения по размерам, отнесенных к массе. [A13]

Более того, в случае двух высокодисперсных распределений вряд ли возможно отличить бимодальное распределение от непрерывного; поэтому представляется разумным принять более простую

трактовку такой рентгеновской картины функций распределения по размерам как происходящей из непрерывного распределения. Такой подход не требует независимого доказательства.

Известно, что функции распределения по размерам поликристаллических материалов, рекристаллизующихся при термической обработке ниже температуры плавления (т.е. при спекании), трансформируются по сценариям "непрерывного сдвига" (I) или "переноса мод" (II) (рис. 27 а, б). В первом случае функция распределения по размерам и ее максимум непрерывно смещаются в сторону больших размеров, а во втором - одна мода (мелкая) исчезает, питая другую (большую).

Таким образом, распределения по размерам поликристаллов, полученных спеканием ДНА в условиях высоких давлений и температур, определенные с помощью рентгенофазового анализа (рис. 25 а,б), лучше соответствуют сценарию II (рис. 27б), чем сценарию I (рис. 27а).

Сценарий I наблюдался, например, при рекристаллизации поликристаллических полимеров в процессе спекания: кристаллиты увеличиваются в размерах в результате непрерывного движения диффузной (дефектной) границы.

Сценарий II может реализоваться при увеличении размеров кристаллитов, например, в ходе навязанного фазового превращения по типу индуцированного спеканием перехода орторомбической в гексагональную фазу полиэтилена под высоким гидростатическим давлением с образованием прямоцепочечных кристаллов или роста коллоидных частиц по механизму созревания Оствальда, при котором мелкие частицы исчезают, а крупные увеличиваются в размерах.

Этот механизм вряд ли может работать при спекании ДНА из-за отсутствия транспорта через жидкую фазу (дисперсия с последующей эпитаксией). В нашем случае скорее можно говорить о реализации процесса ориентированного присоединения.

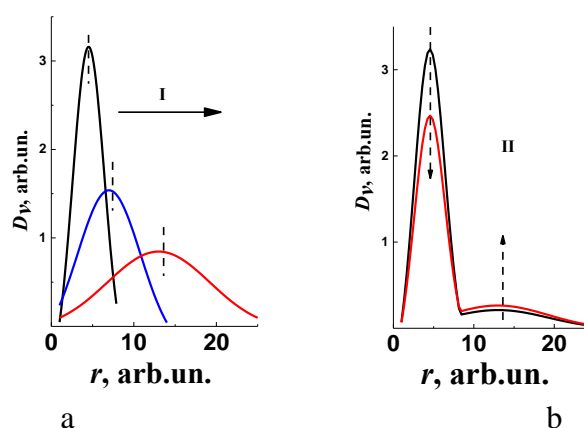


Рис. 27 Изменение функции распределения по размерам по сценариям "непрерывного сдвига" I (а) или "переноса мод" (б). [A13]

Для проверки высказанных предположений с целью улучшения условий спекания к порошку ДНА до спекания добавлялся один из предельных ациклических углеводородов, в том числе гексан и парафин. Было изучено также влияние одно- и/или многоосновных спиртов, в том числе этилового или изопропилового спирта, этиленгликоля, глицерина, пентаэритрита и ксилита. Во всех случаях добавка углеводородов производилась в концентрации от 5 до 60 мас. %.

Массовый выход получаемых порошков микрокристаллов составлял от 90 до 100 мас. % от массы порошка ДНА, загруженного в контейнер высокого давления. Этот факт является очень важным и говорит о росте микрокристаллов алмаза из исходного порошка ДНА без участия какого-либо значительного количества других компонентов.

На рис. 28а представлено полученное методом DLS объемное распределение частиц для верхней (неоседающей) части гидрозольа, а на рис. 28б — для нижней части гидрозольа. Видно, что при спекании удается получать частицы с размерами от 70 нм до 15 мкм, при этом в объеме золя преобладают частицы размером более 4 мкм.

Рентгеновский дифракционный анализ (дифрактометр D2 Phaser, $\text{CuK}\alpha$) подтвердил образование алмазных кристаллов с размерами, существенно превышающими размер ОКР исходного ДНА (рис. 29). Получены рефлексы с очень узкими линиями, соответствующими монокристаллическому алмазу. В образцах иногда обнаруживалось присутствие двух сторонних фаз — SiO_2 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в количестве не более 2 мас. %. Источник SiO_2 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, по всей видимости, связан с материалом используемого контейнера из CaCO_3 , в который помещался порошок ДНА для спекания.

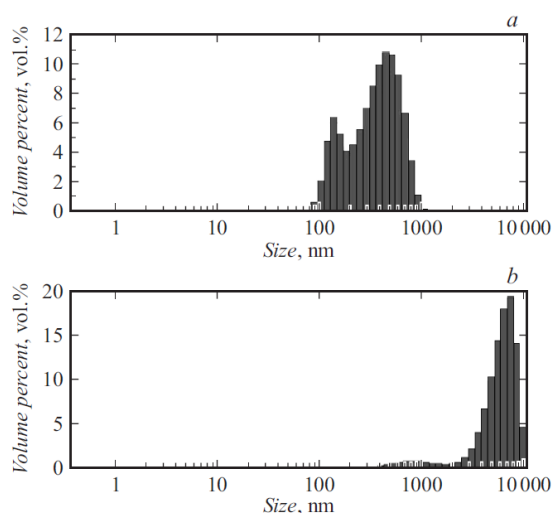


Рис. 28 Объемное распределение частиц по размеру: *a* — для верхней (неоседающей) части гидрозоля, *b* — для оседающей части гидрозоля. [A22]

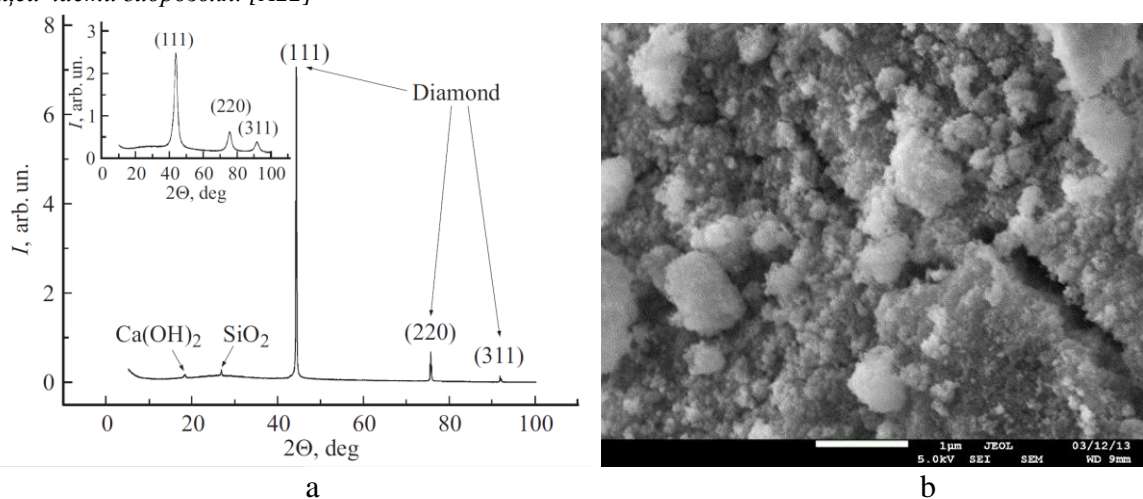


Рис. 29 *a* - Рентгенофазовый анализ синтезированных микрокристаллов алмазов. На вставке показана дифрактограмма исходного ДНА. *b* - СЭМ изображение исходного порошка ДНА до спекания. Масштабная линейка 1 мкм. [A22]

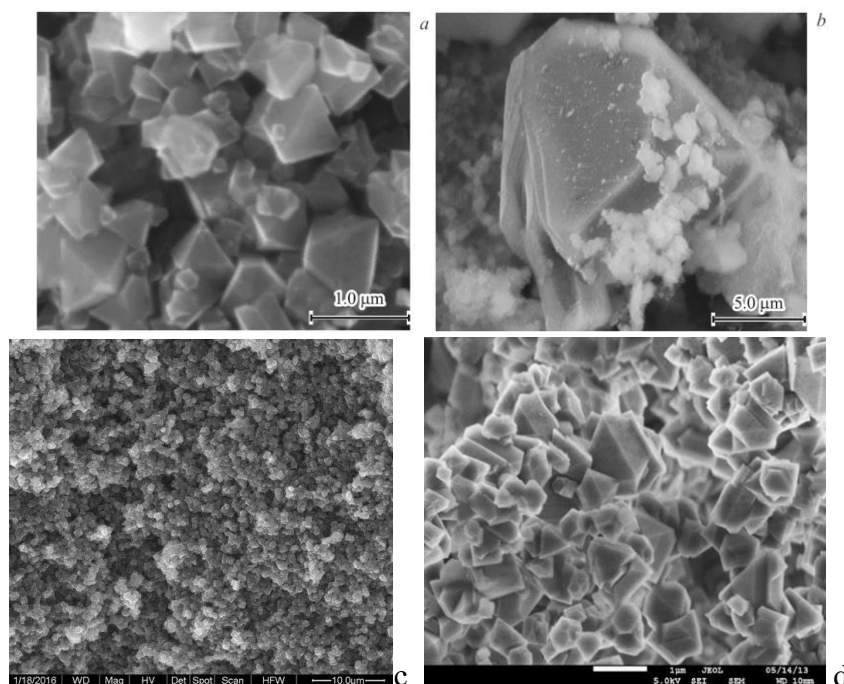


Рис. 30 СЭМ-изображения синтезированных алмазов (*a-d*). Масштабная линейка: *a* — 10 мкм, *b* — 5 мкм, *c* - 10 мкм, *d* — 1 мкм. *b* — большой кристалл алмаза размером около 15 мкм. [A22]

Как видно из рис. 30 *a-d*, кристаллы синтезированного алмаза представляют собой ограниченные монокристаллы с размерами до 15 мкм. При определенных условиях спекания большая часть кристаллов может иметь форму октаэдров (рис. 30а).

Хорошо видно, что отдельные частицы имеют форму ограниченных кристаллов во всем поле зрения. По результатам анализа элементного состава они состоят на 95-97 мас. % из углерода. Вторым обнаруженным элементом является кислород, очевидно адсорбированный на поверхности частиц. Средний размер кристаллов на рис. 30 составляет около 1 мкм.

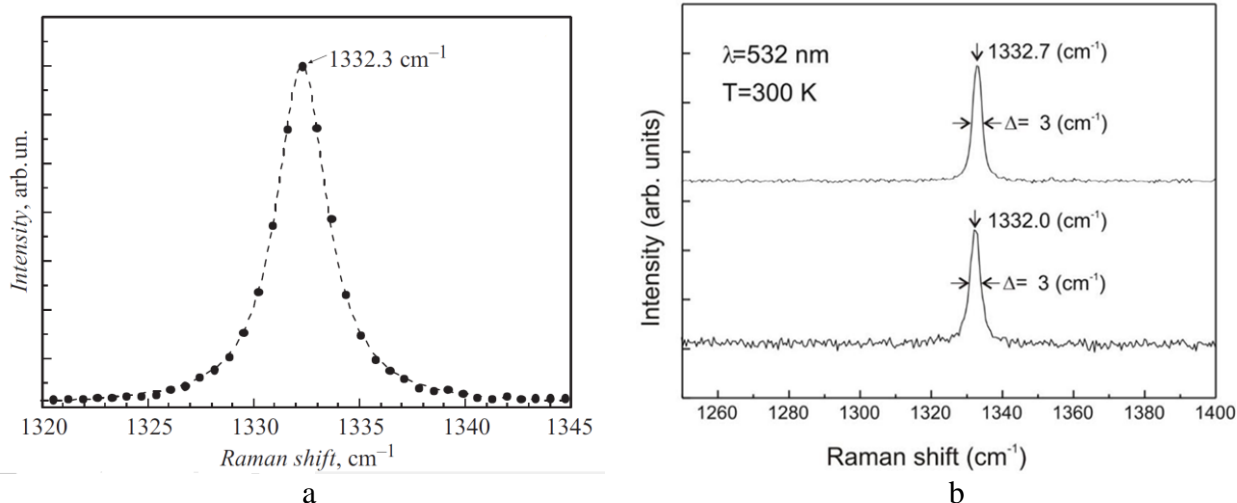


Рис. 31 *a* - Спектр КР света синтезированного кристалла алмаза, полученный при возбуждении Ar^+ -лазером ($\lambda_{\text{ex}} = 476 \text{ нм}$) (символы). Пунктирная линия — аппроксимация контура фоновой линии (1332.3 см^{-1}) функцией Лоренца; ширина этой линии на половине высоты составляет 2.9 см^{-1} . *b* - Рамановские спектры типичного синтезированного кристалла алмаза (вверху) и монокристаллического алмаза, предоставленного компанией Element6 (внизу). Условия возбуждения ($\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ нм}$) одинаковы для обоих образцов на рис. 32b. Ширина КР линий на половине высоты составляет 3.0 см^{-1} . [A21, A22]

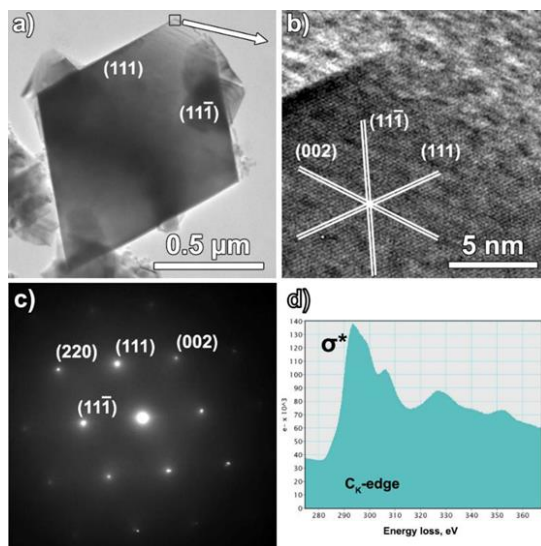


Рис. 32 ТЭМ-изображение алмазной частицы размером около 1 мкм (*a*). Стрелкой показан увеличенный фрагмент структуры (*b*), картина дифракции электронов (*c*) и спектр EELS (*d*). [A21]

То, что синтезированный порошок состоит из монокристаллических частиц алмаза, подтверждается и данными комбинационного рассеяния (рис. 31). Хорошо видно, что рамановский спектр содержит единственный узкий симметричный пик на длине волны порядка 1332 см^{-1} , характерный для решетки алмаза и соответствующий поперечным фононам. При этом рамановские спектры порошка ДНА до спекания, который мы использовали для НРНТ спекания, не имеют заметных отличий от рамановских спектров ДНА, представленных в многочисленных публикациях.

Спектр комбинационного рассеяния (КР) света получен при возбуждении Ar^+ -лазером ($\lambda_{\text{ex}} = 476 \text{ нм}$) и твердотельным DPSS лазером с длиной волны возбуждения ($\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ нм}$). Полуширина полосы КР алмаза 1332.3 см^{-1} составляет 2.9 см^{-1} (рис. 31а), а полуширина полосы КР алмаза (1332.7 см^{-1}) составляет

3.0 см^{-1} (рис. 31b). Этот параметр соответствует высококачественным как синтетическим алмазам, получаемым НРНТ-синтезом из графита с металлами-катализаторами (как правило, менее 3 см^{-1}), так и природным и указывает на достаточно высокое совершенство кристаллической решетки синтезированных спеканием ДНА алмазов.

С помощью нескольких аналитических методов была идентифицирована кристаллическая решетка частиц в синтезированном порошке, полученном спеканием ДНА, как решетка частиц монокристаллического алмаза. ТЭМ изображение одиночной частицы размером около 1 мкм с выраженной огранкой на (111) плоскостях (рис. 32a) хорошо согласуется с четко выраженной картиной атомной структуры решетки алмаза (рис. 32b), дифракционной картиной электронов (рис. 32c) и спектром EELS (рис. 32d).

Важным аспектом возможности достижения роста алмазов из наночастиц ДНА по механизму ориентированного присоединения является их форма. Было показано, что частицы ДНА представляют собой в основной массе частицы, имеющие форму усеченного октаэдра (рис. 33a, b), а не кубическую, не усеченного куба, не кубоктаэдра, не просто шаро- эллипсообразные и не октаэдры (рис. 33c).

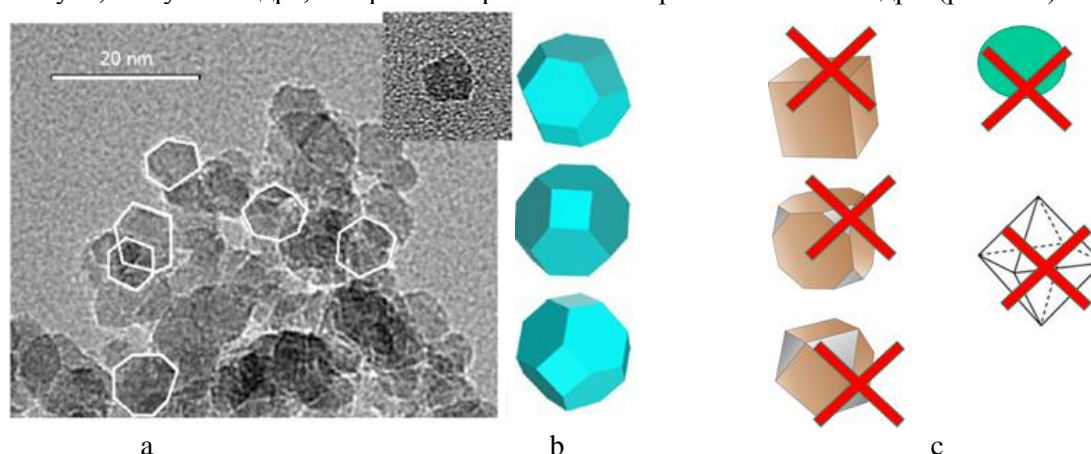


Рис. 33 a – ТЭМ изображение исходных частиц ДНА до спекания. b – Модель частиц ДНА в форме усеченного октаэдра. c – не соответствующие формы для частиц ДНА. [20]

Благодаря своей форме в виде усеченных октаэдров частицы ДНА могут собираться в бесполостные образования. Усеченный октаэдр один из немногих многогранников, дающих 100 % заполнение объема без полости. (рис. 34).

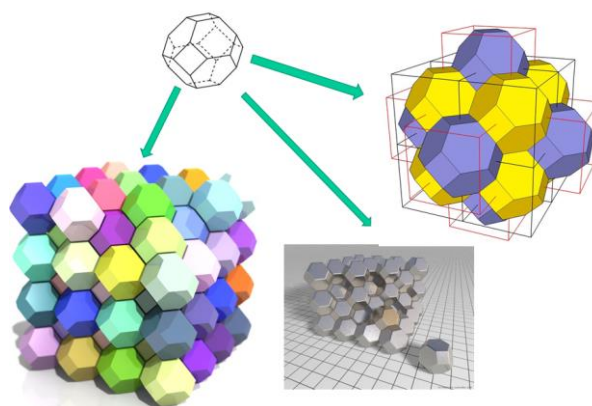


Рис. 34 Способность усеченного октаэдра заполнять пространство без полостей при присоединении одного к другому.

Основная идея возможности роста монокристаллов алмаза из ДНА состоит в том, чтобы облегчить вращение и присоединение наночастиц ДНА в процессе спекания к растущему монокристаллу алмаза. Для этого были использованы смеси частиц ДНА и насыщенного ациклического углеводорода, одно- или двухосновного спирта. Благодаря наличию таких добавок в аппарат высокого давления в условиях высоких давлений и температур удастся облегчить ориентированное присоединение наночастиц ДНА друг к другу при росте монокристаллов алмаза.

Эти вещества также могут играть роль поставщиков незначительного количества углерода для зарождения нанодетектов, возникающих между частицами из-за неидеальной формы ДНА.

Такое усовершенствование условий спекания позволило получать монокристаллы алмаза размером

до 40-100 мкм с совершенной кристаллической структурой (рис. 35) без металлов-катализаторов.

Таким образом, результаты нескольких экспериментальных методов подтверждают, что НРНТ-спекание порошка частиц ДНА без металлического катализатора с добавлением углеводородов дает алмазные монокристаллические частицы микронного размера.

Следует отметить два важных экспериментальных факта: во-первых, нет заметных различий между кристаллами алмаза, полученными из агломерированного ДНА и деагломерированного ДНА, использованного в качестве исходного материала, во-вторых, формирование микроразмерного монокристалла без добавления углеводородов не наблюдалось. Не было обнаружено достаточной разницы в монокристаллах алмаза, полученных с использованием различных типов углеводородов.

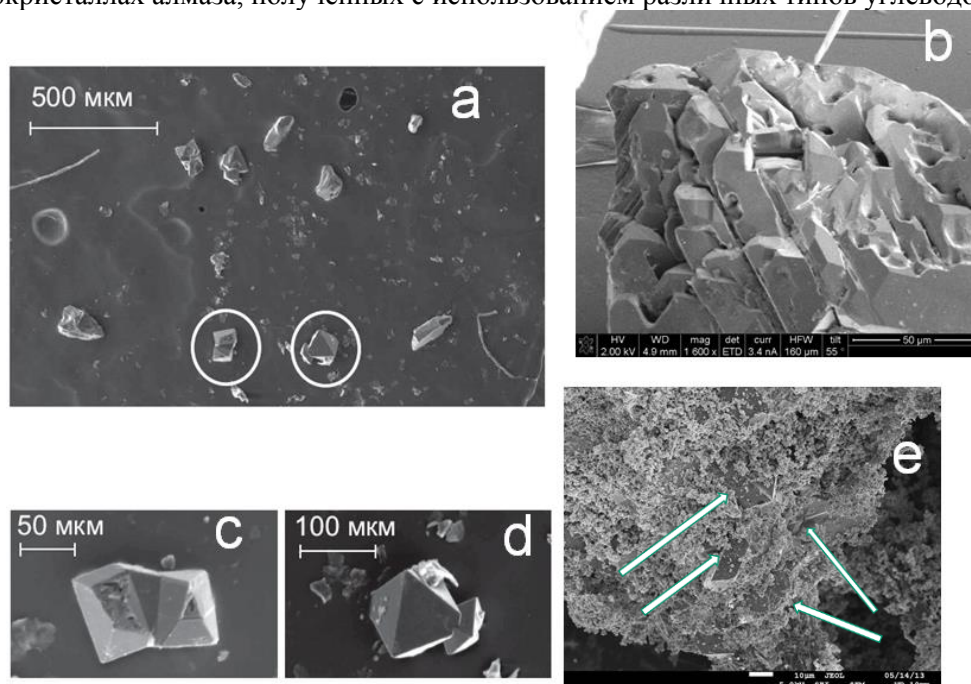


Рис. 35 а – СЭМ изображения крупных монокристаллов алмаза. б – поверхность алмазной частицы, подтверждающая рост кристалла по механизму ориентированного присоединения. Масштабная линейка 50 мкм. с, d – частицы алмазов размером порядка 100 мкм, e – алмазосодержащий образец после спекания до очистки. Стрелками показаны кристаллы алмазов размером 20-30 мкм в массе алмазных частиц размером около 1-2 мкм. Масштабная линейка 10 мкм.

В **шестой главе** рассмотрены результаты изучения свойств монокристаллов алмаза, получаемых спеканием ДНА, и изучены излучательные центры в решетке алмаза методом ЭПР и фотолюминесценции. В главе обобщены результаты, изложенные в публикациях [А8, А10-12, А14-15, А17-18, А20, А23-25] и двух патентах [П2, П3].

Типичное СЭМ-изображение микроалмазных частиц, полученных в результате НРНТ-спекания ДНА, представлено на рис. 36а. Соответствующие XPS спектры исходных ДНА и синтезированных микрокристаллов алмаза представлены на рис. 36б.

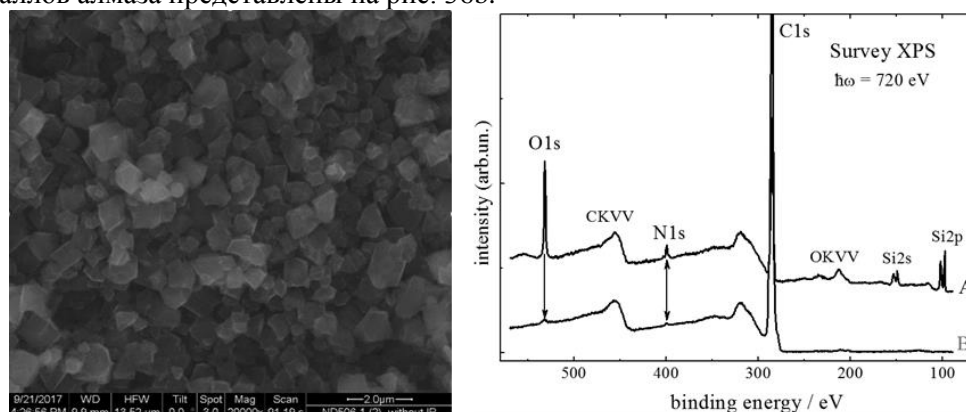


Рис. 36 а) СЭМ-изображение синтезированных микрокристаллов алмаза, полученных спеканием ДНА в условиях НРНТ. Масштабная линейка - 2 мкм. Средний размер кристаллов – 0.5-1 мкм. б) Обзорные XPS-спектры ДНА (кривая А) и синтезированных микрокристаллов алмаза (кривая В), записанные при энергии монохроматического синхротронного излучения равной 720 эВ. [А23]

Рисунок 36a подтверждает вышеупомянутый диапазон размеров синтезированных микрокристаллов алмаза и дает доказательство их монокристаллической природы. На рис. 36b ожидаемо показано, что исходные ДНА и синтезированные микрокристаллы алмаза имеют практически одинаковый химический состав, включающий три элемента: углерод, кислород и азот. Однако полученные XPS спектры ясно показывают, что, в отличие от исходных ДНА, химический состав синтезированных микрокристаллов алмаза не содержит заметных следов азота: пик уровня ядра N1s (BE ~ 401 эВ) полностью отсутствует в XPS спектрах синтезированных микрокристаллов алмаза. Отсюда следует вывод, что процесс НРНТ-спекания ДНА сопровождается удалением азота из приповерхностных слоев получаемых монокристаллов алмаза.

На рис. 37 представлены XAS спектры СК-края тех же алмазных частиц, измеренные, соответственно, на необработанных образцах (спектры 1), на образцах, сначала облученных ионами азота с энергией 227 кэВ и дозой $2.6 \cdot 10^{15}$ ионов/см² (спектры 2), и затем на тех же образцах, отожженных в течение 1 ч при температуре 750 °С в высоком вакууме (спектры 3).

Анализ спектров XAS ясно показывает, что помимо удаления азота спекание ДНА сопровождается существенной трансформацией их объемной электронной структуры и химии поверхности. Доказательством этого служит ряд новых спектральных особенностей, которые отсутствовали в XAS исходных ДНА (спектр 1А), но появляются в соответствующих спектрах (спектр 1В) синтезированных микрокристаллов алмаза. Речь идет о следующих посткраевых особенностях ($h\nu > 289$ эВ): очень узкий (~ 0.3 эВ) пик экситона ядра C1s при ~ 289.3 эВ, широкие объемные σ^* -резонансы при ~290.8, ~295.3 и отчетливое плечо при ~ 303.3 эВ. Все эти особенности обычно считаются признаками высокого структурного совершенства алмаза и указывают на то, что НРНТ-спекание превращает ДНА в монокристаллические алмазы, объемная электронная структура и степень структурного совершенства которых очень похожи на качественные синтетические алмазы.

Заметное различие в форме предкраевых областей ($h\nu < 289$ эВ) указывает на различие в химии поверхности исходных ДНА и синтезированных микрокристаллов алмаза. Это может быть связано с сильной функционализацией поверхности синтезированных микрокристаллов алмаза группами С–Н, проявляющейся в высокой интенсивности $\sigma^*(\text{C–H})$ -резонанса при 287.3 эВ.

Другие XAS спектры, также представленные на рис. 37 (спектры 2 и 3), показывают, что облучение нано- и микроалмазов ионами азота с энергией 227 кэВ и дозой $2.6 \cdot 10^{15}$ ионов/см² может привести лишь к умеренной и обратимой трансформации их объемной электронной структуры. Заметное уменьшение пика экситона ядра C1s (289.3 эВ) свидетельствует о соответствующем снижении структурного совершенства микроалмазов. Некоторое увеличение интенсивности $\pi^*(\text{C=C})$ резонансов (285.1 эВ) и соответствующее уменьшение интенсивности σ^* -резонансов можно рассматривать как формирование поверхностного слоя sp^2 -координированных атомов углерода.

Сравнение спектров 2 и 3 показывает, что 1-часовой отжиг при 750 °С обеспечивает лишь частичное восстановление объемного структурного совершенства, но неизбежно приводит к необратимому увеличению степени графитизации поверхности как нано-, так и микроалмазных частиц.

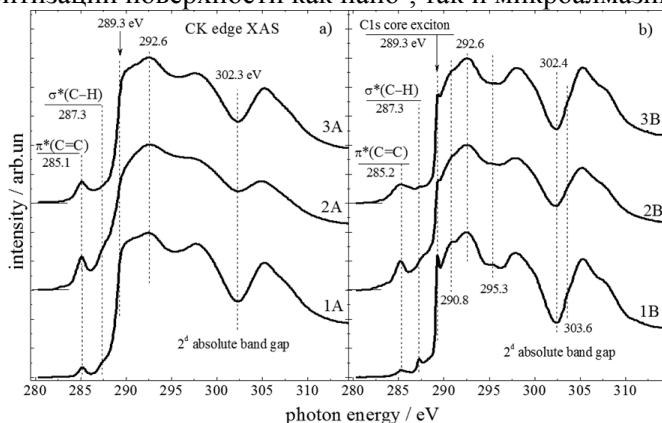


Рис. 37. XAS спектры на СК-крае поглощения образцов, приготовленных из деагломерированного ДНА (а) и синтезированных микрокристаллов алмаза (б). Спектры 1А, 1В соответствуют необработанным образцам алмаза. Спектры 2А, 2В - тем же образцам, облученным ионами азота с энергией 227 кэВ и дозой $2.6 \cdot 10^{15}$ ионов/см². Спектры 3А, 3В - облученным образцам после их 1-часового отжига в условиях высокого вакуума при температуре 750 °С. [A23]

На рисунке 38а представлены типичные спектры ФЛ исходного порошка ДНА (спектр 1А) и высококачественного монокристалла алмаза типа Ib, который был изготовлен компанией Element6 с

использованием НРНТ синтеза и первоначально содержал 200 ppm азота. Образец был облучен нейтронами с энергией 3-5 МэВ при температуре близкой к комнатной до общей дозы 10^{18} см⁻², затем отожжен при температуре $T = 800$ °С в течение 2 ч в присутствии формирующего газа (H_2) для достижения высокой плотности NV⁻ центров (рис. 38а, спектр 2А). Спектр 1А характеризуется широкой полосой фотолюминесценции с максимумом при длине волны 570 нм, а спектр 2А - широкой полосой фотолюминесценции с максимумом при длине волны 680 нм.

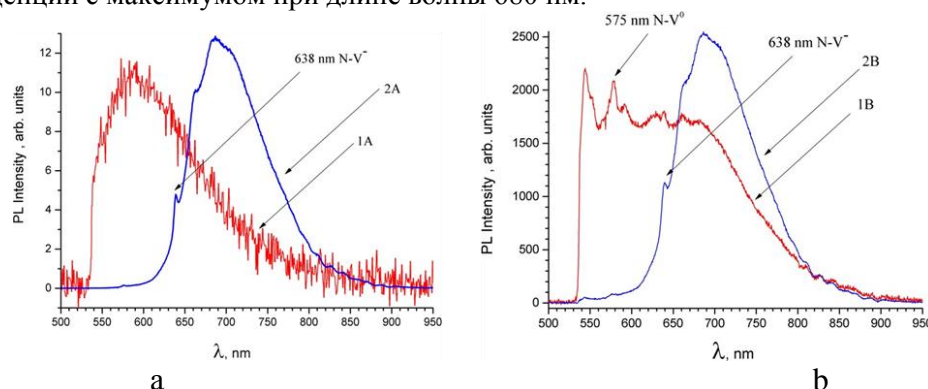


Рис. 38. а) кривая 1А - типичный спектр ФЛ исходных порошков ДНА, кривая 2А - спектр ФЛ высококачественного синтетического алмаза от Element6. б) кривая 1В - типичный спектр ФЛ микрокристаллов алмаза, полученных спеканием ДНА, кривая 2В - ФЛ-спектр того же микроалмаза после ионного облучения и отжига. [A23]

Рисунок 38б (кривая 1В) демонстрирует спектр ФЛ монокристаллических алмазов, полученных спеканием ДНА. Он характеризуется широкой полосой фотолюминесценции между 540 и 800 нм. Яркая полоса на длине волны 575 нм может быть отнесена к эмиссии дефектов N-V⁰, что указывает на их значительную концентрацию в микрокристаллах алмаза, спеченных из ДНА.

Между тем, синтезированные микрокристаллы алмаза, подвергнутые ионному облучению и последующему отжигу, демонстрируют заметную трансформацию спектра ФЛ (рис. 38б, кривая 2В), приближающуюся к спектру идеального монокристаллического алмаза (рис. 38а, кривая 2А). Максимум спектра ФЛ синтезированных микрокристаллов алмаза, подвергнутых ионному облучению и последующему отжигу, составляет 680 нм по сравнению с широкой полосой ФЛ от 540 нм до 900 нм необлученных синтезированных микрокристаллов алмаза, т.е. спектр ФЛ претерпевает существенные изменения.

Выраженная линия ФЛ при 638 нм указывает на эффективное образование люминесцирующих N-V⁻ центров в процессах ионного облучения и последующего отжига.

Спекание в условиях НРНТ частиц ДНА размером 4–5 нм обеспечивает эффективное формирование монокристаллических алмазов размером 0.5–2 мкм с объемной электронной структурой и структурным совершенством, присущим макроскопическим высококачественным монокристаллам. Используя XPS, XAS и фотолюминесцентную спектроскопию, мы обнаружили, что химический состав поверхности и дефектная структура микрокристаллических алмазов значительно отличаются от исходных детонационных наноалмазов. Это свидетельствует о существенной трансформации структуры и состава исходных частиц детонационных наноалмазов в процессе формирования монокристаллов при высоких давлениях и температурах.

Для получения кристаллов алмаза с внедренными внутрь атомами элементов 3d-4f была предпринята попытка спекания ДНА с поверхностью, модифицированной такими элементами.

Результаты экспериментов подтверждают возможность получения кристаллов алмаза, содержащих внедренные элементы 3d-4f, путем спекания частиц ДНА с поверхностью, модифицированной соответствующими ионами.

Успешно продемонстрировано встраивание атомов Eu и Gd в структуру микрокристаллов алмаза при спекании частиц ДНА. Анализ масс-спектров, измеренных при применении лазерной абляции, подтверждает присутствие Eu и Gd внутри кристаллов алмаза. Сравнение спектров КЛ и ФЛ кристаллов алмаза, спеченных из ДНА с модификацией поверхности Eu или Gd и без нее, выявляет трансформацию системы дефектов за счет внедрения крупногабаритных атомов 3d – 4f внутрь решетки алмаза.

Проведение исследования спеченных ДНА методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) показало наличие высоких концентраций NV-дефектов в наноалмазных структурах без применения ионизирующего излучения.

Исследовались ДНА, подвергнутые спеканию при высоком давлении и температуре. Для спекания

использовались образцы с размерами алмазных зерен 4.5-5 нм. Спекание образцов проводилось при температуре 800 °С и давлении 6 ГПа в течение 1 с в камере высокого давления "тороид" по технологии, описанной в параграфе 4.3 диссертации. Средний размер алмазных агрегатов в спеченном порошке ДНА определялся из интегральной полуширины рефлексов дифракции рентгеновских лучей и составил 5.8 нм. Зависимость области когерентного рассеяния рентгеновских лучей в ДНА от температуры спекания до 1800 °С представлена в параграфе 5.1. диссертации.

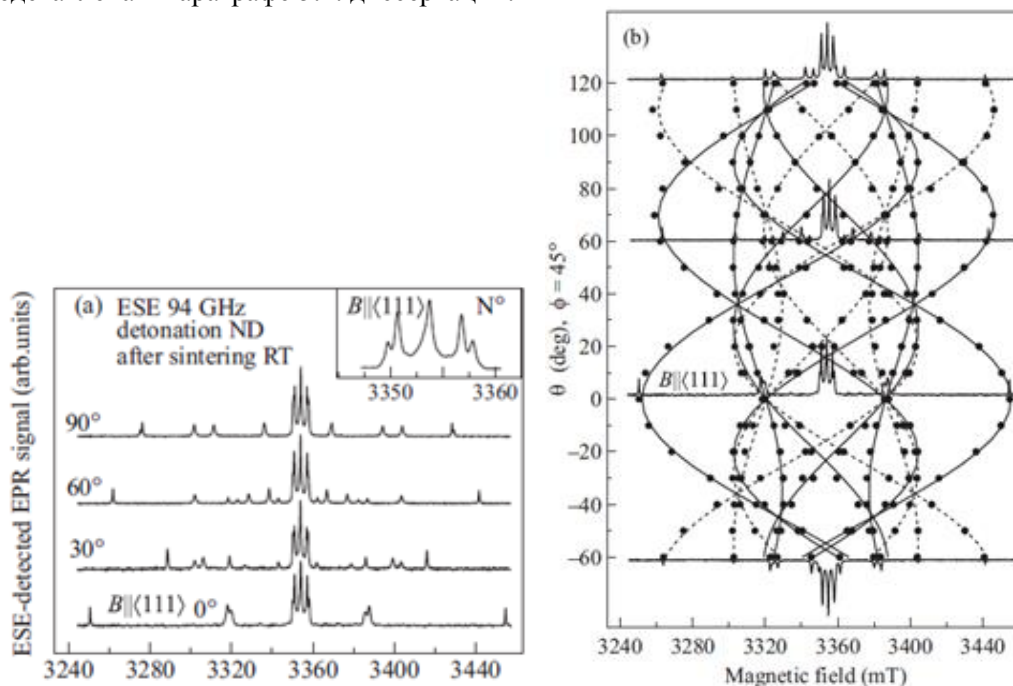


Рис. 39 (а) Спектры ЭПР, зарегистрированные по ЭСЭ на частоте 94 ГГц при комнатной температуре в образце, полученном в результате спекания ДНА при $T = 800$ °С и $P = 6$ ГПа для нескольких ориентаций магнитного поля относительно оси $\langle 111 \rangle$. На вставке показана центральная часть спектра ЭПР при $B \parallel \langle 111 \rangle$, соответствующая одиночным азотным центрам N^0 ; (б) Экспериментальная (точки) и теоретические (сплошная и штриховые линии) ориентационные зависимости спектров ЭПР от угла направления магнитного поля B относительно оси $\langle 111 \rangle$ ($\phi = 45^\circ$), для нескольких углов для наглядности показаны экспериментальные спектры ЭСЭ. [A11]

После спекания порошок представлял собой отдельные агрегаты с линейным размером порядка 10 мкм, в которых под микроскопом наблюдался определенный порядок с плоскостями и ступеньками. На рис. 39а представлены сигналы парамагнитного резонанса ЭПР, зарегистрированные при нескольких ориентациях магнитного поля по электронному спиновому эхо (ЭСЭ) на частоте 94 ГГц при комнатной температуре в единичном агрегате с размером примерно $10 \times 10 \times 10$ мкм. Спектры записаны при микроволновой мощности ~ 100 мВт, с шириной импульса $\pi/2$, равной 48 нс, и интервалом между импульсами 260 нс, время повторения импульсов равно 2 мс. Несмотря на чрезвычайно маленький размер образца, наблюдаются интенсивные анизотропные сигналы ЭПР. Можно выделить две характерные группы сигналов: (i) центральную группу из трех линий в области 3345-3360 мТл с относительно малой анизотропией; (ii) большую группу резко-анизотропных линий, занимающих широкий диапазон магнитных полей 3240-3460 мТл. Наличие анизотропных спектров ЭПР однозначно свидетельствует об ориентированности алмазной системы. Центральная группа линий, характеризующаяся анизотропным сверхтонким взаимодействием, принадлежит донорам азота в виде единичных атомов N^0 (P1 центры) и показана для одной из ориентаций на вставке. Угловые зависимости спектров ЭПР, зарегистрированные с шагом 10° в диапазоне углов $0-180^\circ$, представлены на рис. 39б в виде кружков. В нескольких ориентациях для наглядности приведены также спектры ЭПР. Для выяснения природы этих линий были рассчитаны угловые зависимости спектров ЭПР с использованием спинового гамильтониана

$$H = g\mu_B \mathbf{BS} + D[S_z^2 - 1/3S(S+1)], \quad (4)$$

где первое слагаемое отражает зеемановское взаимодействие в магнитном поле \mathbf{B} для центра с электронным спином S и изотропным электронным g -фактором, μ_B - магнетон Бора, D - параметр, характеризующий расщепление тонкой структуры в аксиальном кристаллическом поле, z - направление оси дефекта. Наблюдаемые угловые зависимости являются характерными для системы с электронным

спином $S=1$ в аксиальном поле симметрии C_{3v} . Исходной точкой для расчета спектров ЭПР было наличие сигнала, в котором наблюдались две пары линий - одна пара с максимальным расщеплением около 200 мТл и другая пара с большей интегральной интенсивностью и меньшим расщеплением. Считая, что эта ориентация близка к ориентации магнитного поля вдоль оси алмаза $\langle 111 \rangle$ (на рис. 39а и б этот спектр обозначен $\nu=0^\circ$), для расчета выбрали следующие углы Эйлера для четырех ориентаций $\langle 111 \rangle$, которые имеются в кристалле алмаза: α, β, γ равны соответственно 0, 0, 0; 0, 110, 0; 120, 110, 0 и 240, 110, 0. Расчет проводился при постоянном значении азимутального угла $\varphi = 45^\circ$. Результаты расчета представлены на рис. 39б сплошными линиями.

На рис. 39б видно, что не все экспериментальные точки могут быть описаны с помощью указанных выше углов Эйлера, и что этих точек примерно в два раза больше. Так как все линии сходятся в ориентации $B \parallel \langle 111 \rangle$ ($\theta=0^\circ$), естественным объяснением наличия дополнительных линий являются образования областей двойникования в алмазной системе. Для расчета угловых зависимостей двойников были добавлены четыре центра с углами Эйлера α, β, γ равными соответственно 0, 0, 0; 0, 250, 0; 120, 250, 0 и 240, 250, 0. Расчетные угловые зависимости для двойников показаны штриховыми линиями. Видно полное совпадение экспериментальных и угловых зависимостей, что свидетельствует о правильности выбранной модели. Выбранные параметры спинового гамильтониана, равные $g = 2.0028$, $D = 958 \text{ см}^{-1}$, практически совпадают с известными параметрами для NV-дефектов в объемных кристаллах алмаза.

Таким образом, в микроразмерном агрегате, полученном только спеканием без облучения, обнаружена гигантская концентрация NV-дефектов. Концентрация оценивалась по сигналам ЭПР, исходя из того, что чувствительность прибора составляет $5 \cdot 10^9$ спинов при ширине линии 1 Гс. Учитывая ширину отдельных линий и отношение сигнал/шум для каждой линии, относящейся к рассматриваемому центру, получаем, что регистрируемое число спинов NV-дефектов составляет $\sim 2.8 \cdot 10^{12}$ спинов. Размер образца составляет $\sim 10 \times 10 \times 10$ мкм. Таким образом, получаем, что концентрация NV-дефектов составляет $\sim 2.8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Аналогичная оценка для одиночных доноров азота дает концентрацию N^0 центров близкую к концентрации NV-дефектов $\sim 3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Концентрация атомов углерода в кристаллическом алмазе равна $1.76 \cdot 10^{23} \text{ атомов/см}^3$. Это означает, что получена ориентированная алмазная система, у которой примерно 1 % атомов углерода замещен NV-дефектами и ~ 1 % атомов углерода замещен одиночными донорами азота.

Надо отметить, что такой способ оценки абсолютной величины концентрации NV-дефектов является достаточно грубым и может приводить к погрешности как минимум на порядок-два, т.е. к величинам порядка $10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$, что тоже можно считать значительными величинами, получаемыми без облучения высокоэнергетическими частицами.

Методом фотолюминесценции был проведен анализ наличия высоких концентраций ансамблей NV-дефектов, созданных непосредственно в результате процедуры высокотемпературного спекания в условиях высокого давления (НРНТ) частиц детонационного наноалмаза (ДНА) размером 4–5 нм. Спекание происходило по методике, описанной выше. Были проведены исследования спеченных кластеров ДНА с помощью фотолюминесценции и высокочастотной спектроскопии оптически детектированного магнитного резонанса (ОДМР). На основании проведенных измерений мы даем грубую оценку концентрации NV-центров в спеченных кластерах ДНА.

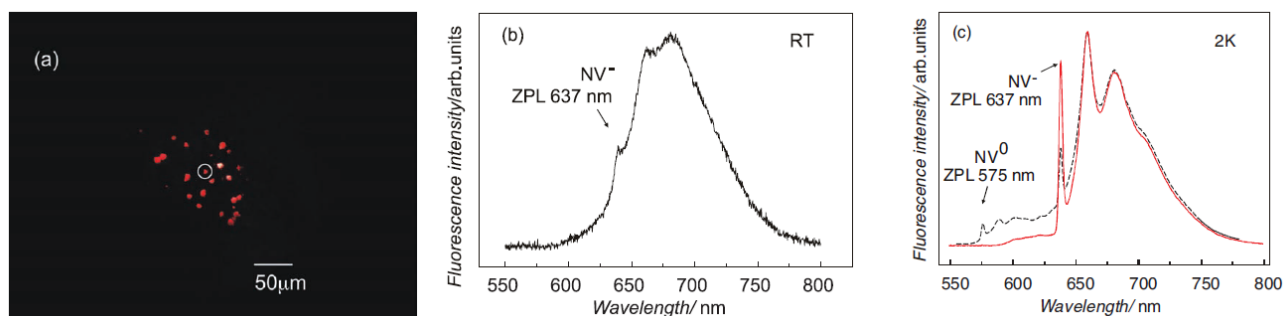


Рис. 40. Характеристика кластеров, полученных спеканием порошка ДНА. а) Изображение образцов под облучением твердотельного лазера 532 нм с длиной волны отсечки фильтра 600 нм, полученное через стандартный оптический микроскоп. б) Флуоресценция одного NV-содержащего кластера при комнатной температуре. в) Низкотемпературная флуоресценция одного NV-содержащего спеченного кластера ДНА (сплошная красная линия) и облученного электронами НРНТ коммерческого алмаза, содержащего 10 ppm NV-центров (пунктирная линия). [A14]

На рис. 40а показано изображение спеченного порошка ДНА, полученное на стандартной фотокамере

Lumix DMC-FS11, увеличенное с помощью стандартного оптического микроскопа при освещении образца твердотельным лазером с длиной волны 532 нм и длиной волны фильтра отсечки 600 нм. Как видно, некоторые изолированные кластеры были флуоресцентными (40 %). На рис. 41b показан спектр лазерно-индуцированной 532 нм флуоресценции при комнатной температуре, измеренный на одном флуоресцентном кластере. В спектре излучения наблюдалась довольно хорошо различимая бесфонная линия (БФЛ) при 637 нм, за которой следовали заметные вибронные боковые полосы. Считается, что эта БФЛ соответствует отрицательно заряженным NV^- -центрам.

Низкотемпературные эксперименты при $T=2K$ (рис. 40с, сплошная линия) позволили сузить БФЛ при 637 нм, а также выявить наличие второго типа NV -центра внутри спеченного кластера ДНА: нейтрального NV^0 с очень слабой БФЛ при 575 нм. Для сравнения мы провели низкотемпературные измерения флуоресценции на облученном и отожженном НРНТ промышленном алмазе размером 50 мкм (см. рис. 40с, пунктирная линия). Спектры были записаны при тех же условиях и масштабированы к одному и тому же значению пика. Начальная концентрация примесей азота в промышленном НРНТ алмазе составляла 100 ppm. Промышленный алмаз был облучен электронами с энергией 3,0 МэВ (доза $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$) и отожжен при 1000 °С. Эффективность преобразования азота в NV^- составила более 10%, и поэтому мы можем приблизительно оценить концентрацию NV^- -центров в промышленном облученном и отожженном НРНТ алмазе как 10 ppm NV^- центров. Сравнительная интенсивность БФЛ и фоновой боковой полосы в спектре флуоресценции промышленного облученного и отожженного НРНТ алмаза более чем в три раза ниже, чем у спеченного массива ДНА. Снижение БФЛ в промышленном алмазе связано с объемным характером возбуждения и флуоресценции, что приводит к реабсорбции БФЛ. Напротив, интенсивная БФЛ NV^- -центров в спеченных ДНА показывает, что реабсорбция не происходит, т.е. основной вклад во флуоресценцию вносят дефекты NV^- , расположенные ближе к поверхности. Таким образом, эффективный объем спеченного массива ДНА, дающий вклад в флуоресценцию, значительно меньше, чем весь объем образца. Кроме того, графит, содержащийся в образце, также должен поглощать свет возбуждения и флуоресценцию спеченного кластера. Из сравнения спектров флуоресценции можно ожидать, что концентрация NV^- -центров в спеченном 10-мкм кластере ДНА должна сильно превышать (примерно в 10 раз) концентрацию NV^- -центров в промышленном 50-мкм НРНТ-алмазе.

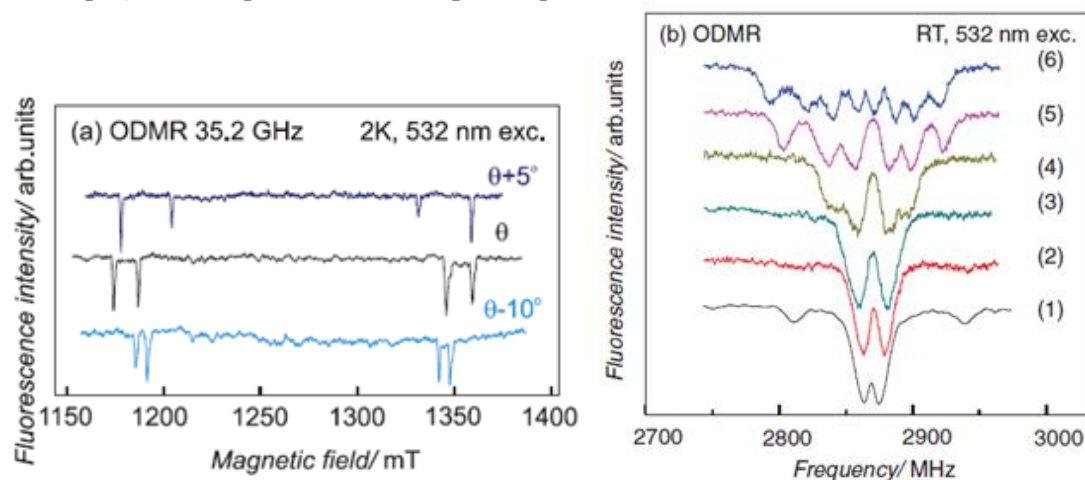


Рис. 41 Спектры ОДМР спеченного кластера ДНА. а) Высокочастотные (35,2 ГГц) спектры ОДМР, зарегистрированные для трех различных ориентаций магнитного поля относительно оси NV при 2 К. б) Низкочастотные ОДМР центров NV , зарегистрированные при комнатной температуре (RT) в возрастающем магнитном поле $B = 0$ (1), 3 (2), 4 (3), 10 (4), 15 (5) и 20 Г (6). [A14]

Спектр ОДМР, записанный с помощью мониторинга флуоресценции, позволил выборочно исследовать только те дефекты, которые участвуют в процессе рекомбинации. Низкотемпературные спектры ОДМР (рис. 41а) были записаны для трех различных ориентаций магнитного поля относительно оси NV . Наблюдение сильного эффекта ОДМР подтвердило существование спин-зависимого механизма в цикле оптического возбуждения, который проявился в виде уменьшения интенсивности флуоресценции из-за перенаселения основных подуровней в момент магнитного резонанса. На рисунке 41b показан спектр ОДМР NV^- -центров при 300 К при увеличении магнитного поля: $B = 0$ (кривая 1), 3 (2), 4 (3), 10 (4), 15 (5) и 20 Г (6). Спектр ОДМР в нулевом поле (1) состоит из центральной двойной линии с пиком на частотах 2,865 и 2,875 ГГц и двух относительно слабых боковых полос, смещенных на 57,3 и 72,2 МГц в низкочастотную и высокочастотную стороны от центра основного двойного перехода. Центральные линии соответствуют спиновому резонансу NV^- -центра. Эти спектры могут быть описаны с помощью

следующего спинового гамильтониана:

$$H = g\mu_B BS + D[S_z^2 - 1/3S(S + 1)] + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (5)$$

Здесь первый член - энергия Зеемана в магнитном поле B , μ_B - магнетон Бора, S - эффективный спин электрона ($S = 1$ для триплетного состояния), g - электронный g -фактор, D - мелкоструктурное расщепление в нулевом поле, E - коэффициент расщепления, вызванный деформацией. В отсутствие магнитного поля (рис. 41b, кривая 1) расщепление между двумя резонансными пиками обусловлено ненулевым E , вызванным локальной деформацией, $D = 2869$ МГц, $E = 5,5$ МГц. Слабые боковые полосы, наблюдаемые в спектре ОДМР, возникают из-за триплет-дублетных магнитных дипольных взаимодействий центров NV^- с $S = 1$ и центров N^0 с $S = 1/2$.

Таким образом, в спеченных кластерах ДНА наблюдались чрезвычайно высокие концентрации до $10^2 - 10^3$ ppm NV^- -центров, что позволяет создавать структуры с одним NV^- -центром на nm^3 . Представленные результаты открывают новые перспективы уникального метода изготовления NV^- -содержащих алмазов без облучения высокоэнергетическими частицами и последующего отжига.

В заключении диссертации сформулированы основные результаты и выводы.

Выполненные в диссертации масштабные исследования были посвящены комплексу вопросов, объединенных изучением фазовых переходов графит-алмаз в углеродных наноструктурах при высоких давлениях и температурах, при этом было исследовано влияние введения фуллеренов и частиц ДНА на фазовый переход графит-алмаз в условиях НРНТ синтеза, исследована теплопроводность алмазных и наноалмазных композитов, изучен механизм роста, структурное совершенство и параметры излучательных центров монокристаллов алмаза, полученных спеканием частиц ДНА в условиях НРНТ.

В работе проведены систематические, носящие фундаментальный характер исследования фазовых переходов графит-алмаз в углеродных наноструктурах при высоких давлениях и температурах, показаны особенности фазовых переходов, композиционных материалов и дефектов в алмазах, получаемых спеканием при высоких давлениях и температурах. Результаты и выводы работы имеют широкий, всесторонний охват проведенных исследований и значимость выявленных закономерностей для физики конденсированного состояния.

Полученные в диссертации результаты позволили установить качественные особенности фазовых переходов графит-алмаз в углеродных наноструктурах при высоких давлениях и температурах, что дает право сделать вывод о достижении цели диссертационной работы.

Основные результаты

1. Обнаружено и исследовано влияние фуллеренов и алмазных наночастиц детонационного синтеза на фазовый переход графит-алмаз при высоких давлениях и температурах. Показано, что введение фуллеренов в шихту графит - металл-катализатор при синтезе алмазов в условиях НРНТ позволяет снизить давление и температуру синтеза и увеличить эффективность фазового перехода графит-алмаз в 1,7 раза.

2. Фуллерены являются акселератором синтеза алмазов из графита в присутствии металлических катализаторов, что проявляется в ускорении самопроизвольной кристаллизации алмазов благодаря снижению энергии активации фазового превращения графит-алмаз. Прочность и габитус кристаллов алмаза, полученных из шихты, модифицированной фуллеренами, не ухудшаются по сравнению с синтезом алмаза в стандартных условиях НРНТ.

3. Введение частиц ДНА в графитовую шихту при НРНТ синтезе алмаза обеспечивает увеличение степени фазового перехода графит-алмаз в 1.4 раза и изменяет гранулометрический состав получаемых микрокристаллических алмазов, подтверждая роль ДНА как центров кристаллизации.

4. Показано, что ориентированное присоединение алмазных наночастиц при высоких давлениях и температурах приводит к росту алмазных монокристаллов с совершенной кристаллической структурой, при этом в получаемом монокристалле происходит формирование ансамбля точечных дефектов.

5. Обнаружена гигантская концентрация азот-вакансионных N-V⁻ центров в решетке алмазных монокристаллов, полученных спеканием частиц ДНА в условиях НРНТ, при этом центры демонстрируют интенсивную фотолуминесценцию и представляют собой ориентированные системы с высокой когерентностью электронных спинов при комнатной температуре.

6. Образование высокой концентрации NV^- центров в объеме монокристалла алмаза при НРНТ спекании частиц ДНА возможно без облучения высокоэнергетическими частицами.

Основные результаты диссертационной работы изложены в публикациях.

A1. Вуль А.Я., Давиденко В.М., **Кидалов С.В.**, Орданьян С.С., Яшин В.А., Фуллерены – катализатор фазового перехода графит–алмаз, Письма ЖТФ, 2001, т.27, 9, с. 72-78. <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/2658>

A2. Davidenko V.M., **Kidalov S.V.**, Shakhov F.M., Yagovkina M.A., Yashin V.A., Vul A.Y., Fullerenes as a co-catalyst for high pressure - high temperature synthesis of diamonds, Diam. Relat. Mat., 2004, v.13, 11-12, p. 2203-2206. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2004.08.001>

A3. **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, Докл. Акад. Наук, 2005, т.404, 2, с. 205-207. <https://elibrary.ru/item.asp?id=9155209>

A4. **Kidalov S.V.**, Shakhov F.M., Vul' A.Ya., Thermal conductivity of nanocomposites based on diamonds and nanodiamonds, Diam. Relat. Mater., 2007, v.16, 12, p. 2063-2066. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2007.07.010>

A5. **Кидалов С.В.**, Шахов Ф.М., Давиденко В.М., Яшин В.А., Богомазов И.Е., Вуль А.Я., Влияние углеродных материалов на фазовый переход графит–алмаз при высоких давлениях и температурах, ФТТ, 2008, т.50, 5, с. 940-944. <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/2658>

A6. **Кидалов С.В.**, Шахов Ф.М., Давиденко В.М., Яшин В.А., Богомазов И.Е., Вуль А.Я., Статический синтез микроалмазов из шихты, содержащей наноалмазы, Письма ЖТФ, 2008, т.34, 15, с. 16-21. <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/13767>

A7. **Kidalov S.V.**, Shakhov F.M., Vul, A.Ya., Thermal conductivity of sintered nanodiamonds and microdiamonds, Diam. Relat. Mater., 2008, v.17, 4-5, p. 844-847. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.01.091>

A8. Баранов П.Г., Ильин И.В., Солтамова А.А., Вуль А.Я., **Кидалов С.В.**, Шахов Ф.М., Мамин Г.В., Орлинский С.Б., Салахов М.Х., Обнаружение и идентификация азотных центров в наноалмазах методами электронного парамагнитного резонанса, Письма в ЖЭТФ, 2009, т.89, 8, 473-477. http://jetpletters.ru/ps/1868/article_28482.shtml

A9. **Kidalov S.V.**, Shakhov F.M., Thermal Conductivity of Diamond Composites, Materials, 2009, v.2, 4, p. 2467-2495. <https://doi.org/10.3390/ma2042467>

A10. Soltamova A.A., Ilyin I.V., Baranov P.G., Vul' A.Ya., **Kidalov S.V.**, Shakhov F.M., Mamin G.V., Orlinskii S.B., Silkin N.I., Salakhov M.K., Detection and identification of nitrogen defects in nanodiamond as studied by EPR, Physica B: Condensed Matter., 2009, v. 404, 23-24, p. 4518-4521. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.08.110>

A11. Солтамова А.А., Ильин И.В., Шахов Ф.М., **Кидалов С.В.**, Вуль А.Я., Явкин Б.В., Мамин Г.В., Орлинский С.Б., Баранов П.Г., Обнаружение методом электронного парамагнитного резонанса гигантской концентрации азотно-вакансионных дефектов в детонационных наноалмазах, подвергнутых спеканию, Письма ЖЭТФ, 2010, т.92, 2, с. 106-110. <http://www.mathnet.ru/links/f258a5d64ca512e262ff6f98b03273e6/jetpl775.pdf>

http://jetpletters.ru/ps/1903/article_28906.shtml

A12. Soltamova A.A., Baranov P.G., Ilyin I.V., Vul' A.Y., **Kidalov S.V.**, Shakhov F.M., Mamin G.V., Silkin N.I., Orlinskii S.B., Salakhov M.K., Nitrogen centers in nanodiamonds: EPR studies, 13th International Conference on Silicon Carbide and Related Materials, Nürnberg, Germany, October 11-16, 2009, In book: SILICON CARBIDE AND RELATED MATERIALS 2009, Mater. Sci. Forum, 2010, v.645-648, Part 1-2, p. 1239-1242, 1340 pp. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.645-648.1239>

A13. **Kidalov S.V.**, Shakhov F.M., Vul' A.Y., Ozerin A.N., Grain-boundary heat conductance in nanodiamond composites, Diam. Relat. Mat., 2010, v.19, 7-9, p. 976-980. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2010.03.004>

A14. Baranov P.G., Soltamova A.A., Tolmachev D.O., Romanov N.G., Babunts R.A., Shakhov F.M., **Kidalov S.V.**, Vul' A.Y., Mamin G.V., Orlinskii S.B., Silkin N.I., Enormously High Concentrations of Fluorescent Nitrogen-Vacancy Centers Fabricated by Sintering of Detonation Nanodiamonds, Small, 2011, v.7, 11, p. 1533-1537. <https://doi.org/10.1002/sml.201001887>

A15. Ilyin I.V., Soltamova A.A., Baranov P.G., Vul A.Y., **Kidalov S.V.**, Shakhov F.M., Mamin G.V., Orlinskii S.B., Silkin N.I., Salakhov M.K., Detection and identification of nitrogen centers in nanodiamond: EPR studies, Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct., 2011, v.19, 1-2, p. 44-51. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2010.490114>

A16. **Kidalov S.V.**, Shakhov F.M., Lebedev V.T., Orlova D.N., Grushko Y.S., Small-angle neutron scattering study of high-pressure sintered detonation nanodiamonds, Crystallogr. Rep., 2011, v.56, 7, p. 1181-1185. <https://doi.org/10.1134/S1063774511070145>

A17. Yavkin B.V., Mamin G.V., Orlinskii S.B., **Kidalov S.V.**, Shakhov F.M., Vul' A.Ya., Soltamova A.A., Soltamov V.A., Baranov P.G., Room Temperature High-Field Spin Dynamics of NV Defects in Sintered Diamonds, Appl. Magn. Reson., 2013, v.44, 10, p. 1235-1244. <https://doi.org/10.1007/s00723-013-0476-4>

A18. Yavkin B.V., Soltamov V.A., Babunts R.A., Anisimov A.N., Baranov P.G., Shakhov F.M., **Kidalov S.V.**, Vul' A.Y., Mamin G.V., Orlinskii S.B., Defects in Nanodiamonds: Application of High-Frequency cw and Pulse EPR, ODMR, Appl. Magn. Reson., 2014, v.45, 10, p. 1035-1049. <https://doi.org/10.1007/s00723-014-0582-y>

A19. Шахов, Ф.М., **Кидалов, С.В.**, Влияние фуллеренов на энергию активации фазового перехода графит–алмаз, ФТТ, 2014, т.56, 8, с. 1571-1574. <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/40689>

A20. Осипов В.Ю., Шахов Ф.М., Ефимов Н.Н., Минин В.В., **Кидалов С.В.**, Вуль А.Я., Идентификация парамагнитных центров азота (P1) в алмазных кристаллитах, получаемых спеканием детонационных наноалмазов при высоком давлении и температуре, ФТТ, 2017, т.59, 6, с. 1125-1132. <https://doi.org/10.21883/FTT.2017.06.44485.366>

A21. Dideikin A.T., Eidelman E.D., **Kidalov S.V.**, Kirilenko D.A., Meilakhs A.P., Shakhov F.M., Shvidchenko A.V., Sokolov V.V., Babunz R.A., Vul A.Y., Oriented-attachment growth of diamond single crystal from detonation nanodiamonds. , В книге (сборнике): 27TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON DIAMOND AND CARBON MATERIALS – DCM 2016, Diam. Relat. Mat., 2017, v.75, SI, pp. 85-90. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2017.02.009>

A22. **Кидалов С.В.**, Шахов Ф.М., Швидченко А.В., Смирнов А.Н., Соколов В.В., Яговкина М.А., Вуль А.Я., Рост микрокристаллов алмаза по механизму ориентированного присоединения при высоком давлении и температуре, Письма в ЖТФ, 2017, т.43, 1, с. 21-28. <http://doi.org/10.21883/PJTF.2017.01.44085.16417>

A23. **Kidalov S.V.**, Shnitov V.V., Baidakova M.V., Brzhezinskaya M., Dideikin A.T., Shestakov M.S., Smirnov D.A., Serenkov I.T., Sakharov V.I., Sokolov V.V., Tatarnikov N.I., Vul A.Ya., Chemical composition of surface and structure of defects in diamond single crystals produced from detonation nanodiamonds, Nanosystems: physics, chemistry, mathematics, 2018, v.9, 1, p. 21-24. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-1-21-24>

A24. Osipov V.Y., Shames A.I., Efimov N.N., Shakhov F.M., **Kidalov S.V.**, Minin V.V., Vul' A.Y., Evolution of Triplet Paramagnetic Centers in Diamonds Obtained by Sintering of Detonation Nanodiamonds at High Pressure and Temperature, Phys. Solid State, 2018, v.60, 4, p. 723-729. <https://doi.org/10.1134/S1063783418040236>

A25. **Kidalov S.V.**, Zamoryanskaya M.V., Kravez V.A., Sharonova L.V., Shakhov F.M., Yudina E.B., Artamonova T.O., Khodorkovskii M.A., Vul A.Ya., Photo- and cathodoluminescence spectra of diamond single crystals formed by sintering of detonation nanodiamond, Nanosystems: physics, chemistry, mathematics, 2019, v.10, 1, p. 12-17. <http://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-1-12-17>

Патенты на изобретения РФ по теме диссертации:

П1. Вуль А.Я., **Кидалов С.В.**, Козырев С.В., Давиденко В.М., Яшин В.А., Орданьян С.С., Лысанов В.С., Способ получения искусственных алмазов, Патент РФ #2131763 от 22.08.1997 https://patents.s3.yandex.net/RU2131763C1_19990620.pdf

П2. Баранов П.Г.; Вуль А.Я.; **Кидалов С.В.**; Солтамова А.А.; Шахов Ф.М., Способ получения алмазной структуры с азотно-вакансионными дефектами, Патент РФ #2448900 от 27 апреля 2012, https://patents.s3.yandex.net/RU2448900C2_20120427.pdf

П3. Баранов П.Г.; Бабунц Р.А.; Солтамова А.А.; Вуль А.Я.; **Кидалов С.В.**; Шахов Ф.М., Способ определения угла разориентированности кристаллитов алмаза в композите алмаза, Патент РФ #2522596 от 21 мая 2014, https://patents.s3.yandex.net/RU2522596C2_20140720.pdf

П4. Шахов Ф.М.; **Кидалов С.В.**; Баранов П.Г.; Бабунц Р.А.; Саксеев Д.А.; Алексенский А.Е.; Байдакова М.В.; Вуль А.Я., Способ получения кристаллических алмазных частиц, Патент РФ #2576055 от 02 февраля 2016, https://patents.s3.yandex.net/RU2576055C2_20160227.pdf

П5. Шахов Ф.М.; **Кидалов С.В.**; Вуль А.Я., Способ получения кристаллических алмазных частиц, Патент РФ #2628617 от 21 августа 2017, https://patents.s3.yandex.net/RU2628617C2_20170821.pdf

Литература

1. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. and Eklund P.C. "Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes", Elsevier 1996. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-221820-0.X5000-X>.
2. Gamarnik M.Y., Energetical preference of diamond nanoparticles, *Phys. Rev. B*, 1996, 54, 2150.
3. Badziag, P., Verwoerd, W. S., Ellis, W. P., & Greiner, N. R. (1990). Nanometre-sized diamonds are more stable than graphite. *Nature*, 343(6255), 244–245. doi:10.1038/343244a0
4. Banhart F., Ajayan P.M., Carbon onions as nanoscopic pressure cells for diamond formation, *Nature*, 1996, v.382, p. 433–435.
5. Ruoff, R., Ruoff, A. Is C60 stiffer than diamond? *Nature* 350, 663–664 (1991).
6. Blank V.D., Buga S.G., Serebryanay N.R., Denisov V.N., Dubitsky G.A., Ivlev A.N., Mavrin B.N., Popova M.Yu.. Ultrahard and superhard carbon phases produced from C60 by heating at high pressure: structural and Raman studies. *Physics Letters A*, v. 205, 208-216 (1995).
7. Бланк В.Д., Гоголинский К.В., Денисов В.Н., Ивденко В.А., Маврин Б.Н., Серебряная Н.П., Сульянов С.Н. Механические, структурные и спектроскопические свойства фаз фуллеритов C70, полученные при высоком давлении со сдвиговой деформацией. *ЖТФ*, 2002, т.72, с 49-53
8. Sundqwist B. "Fullerenes under high pressure". *Advances in Physics*. v.48, No. 1. pp.1-134 (1999);
9. Ляпин А.Г. Бражкин В.В. Корреляции физических свойств углеродных фаз, полученных из фуллерита C60 при высоком давлении. *ФТТ* 2002, том 44, вып. 3, с.393-397;
10. Korobov M. V., Bogachev A. G., Popov A. A., Senyavin V. M., Stukalin E. B., Dzyabchenko A. V., Davydov V. A., Kashevarova L. S., Rakhmanina A. V., Agafonov V. Relative stability of polymerized phases of C-60: Depolymerization of a tetragonal phase. *Carbon*. v. 43, 954-961 (2005);
11. Chernogorova O., Drozdova E., Ovchinnikova I., Soldatov A. V., Ekimov E. Structure and properties of superelastic hard carbon phase created in fullerene-metal composites by high temperature-high pressure treatment *J. Appl. Phys.* 111, 112601 (2012); doi: 10.1063/1.4726155;
12. Kvashnina Y. A., Kvashnin A. G., Chernozatonskii L. A., Sorokin P. B. Fullerite-based nanocomposites with ultrahigh stiffness. *Theoretical investigation. Carbon* 115 (2017) 546-549]
13. Hirai H., Kondo K., Amorphous diamond from C60 fullerene, *Appl. Phys. Lett.*, 1994, v.64, 14, 1797.
14. Bocquillon G., Bogicevic C., Fabre C., Rassat A., C60 fullerene as a carbon source for diamond synthesis. *J. Phys. Chem*, 1993, v.97, p. 12924.
15. Margiolaki I., Margadonna S., Prassides K., Assimopoulos S., Meletov K.P., Kourouklis G.A., Dennis T.J.S., Shinohara H., High pressure study of the C84 fullerene. *Physica B*, 2002, v. 318, p. 372.
16. Zhu Y.Q., Sekine T., Kobayashi T., Takazawa E., Terrones M., Terrones H. Collapsing carbon nanotubes and diamond formation under shock waves. *Chem. Phys. Lett.* 1998, v.287, p. 689.
17. Yamada K. Shock synthesis of a new cubic form of carbon. // *Carbon*. 2003. V. 41. p. 1309.
18. Yamada K., Shock-induced phase transition of oriented pyrolytic graphite to diamond at pressures up to 15 GPa, *Carbon*, 2002, v.40, p. 261.
19. Лямкин А.И., Петров Е.А., Ершов А.П., Сакович Г.В., Ставер А.М., Титов В.М. Получение алмазов из взрывчатых веществ. *ДАН СССР*. 1988. т. 302. 611-613.
20. Dideikin A.T., Aleksenskii A.E., Baidakova M.V., Brunkov P.N., Brzhezinskaya M., Davydov V.Y., Levitskii V.S., **Kidalov S.V.**, Kukushkina Y.A., Kirilenko D.A., Shnitov V.V., Shvidchenko A.V., Shestakov M.S., Vul' A.Ya. Rehybridization of carbon on facets of detonation diamond nanocrystals and forming hydrosols of individual particles. // *Carbon* 2017. V.122. P.737-745.