

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук

*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

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург

2022

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Введение</b>	5
<b>Глава 1. Фазовые превращения в углеродных материалах.</b>	13
1.1. Выращивание синтетических алмазов.	13
1.2 Фазовый переход $C_{60}$ – алмаз.	15
1.3 Композиционные материалы на основе алмаза.	16
1.4. Спекание микрокристаллического алмаза	19
1.5. Спекание микрокристаллического алмаза со связующим металлом	22
1.6. Спекание микрокристаллического алмаза с неметаллической связкой	25
1.7. Спекание детонационного наноалмаза (ДНА)	27
1.8. Сравнение термодинамической стабильности наноалмаза и микрокристаллического алмаза	28
1.9. Спекание наноалмаза под высоким давлением. Свойства полученных композитов	30
1.10 Дефекты в алмазе.	32
1.11 Выводы к главе 1	36
<b>Глава 2. Синтез алмаза из графита. Модификация шихты наноуглеродными материалами. Механизм роста.</b>	38
2.1. Влияние экстракта фуллеренов $C_{60}+C_{70}$ на фазовый переход графит–алмаз	39
2.2. Влияние фуллеренов $C_{60}$ и $C_{70}$ на фазовый переход графит–алмаз при высоком давлении и высокой температуре.	43
2.3 Влияние углеродных наноматериалов на фазовый переход графит–алмаз при высоких давлениях и температурах	51
2.4. Механизм акселерации фуллеренами фазового перехода графит-алмаз при высоких давлениях и температурах.	61
2.5 Влияние фуллеренов на энергию активации фазового перехода графит–алмаз.	66
2.6 Выводы к главе 2	72
<b>Глава 3 Фазовый переход графит-алмаз в присутствии наноалмазов детонационного синтеза</b>	75
3.1 Эффект добавления микрокристаллических алмазов в шихту для синтеза алмазов при высоких давлениях и температурах.	75
3.2 Влияние детонационных наноалмазов на фазовый переход графит-алмаз в условиях синтеза алмазов при высоких давлениях и температурах.	76

3.3 Выводы к главе 3	81
<b>Глава 4.</b> Теплопроводность алмазных и наноалмазных поликристаллов.	82
4.1 Теплопроводность поликристаллов на основе алмазов и наноалмазов получаемых спеканием при высоких давлениях и температурах.	83
4.1.1 Спекание природных микроалмазов	86
4.1.2 Спекание детонационных наноалмазов	88
4.1.3. Спекание смесей микроалмазов, детонационных наноалмазов и фуллеренов.	89
4.2 Теплопроводность спеченных детонационных наноалмазов и микроалмазов	90
4.2.1 Теплопроводность природных микрокристаллических алмазов при спекании.	92
4.2.2 Теплопроводность спеченных детонационных наноламазов	97
4.3. Теплопроводность на границе зерен в наноалмазных композитах	100
4.3.1. Экспериментальные образцы и условия спекания	102
4.3.2. Результаты экспериментов по спеканию детонационных наноалмазов	102
4.4 Выводы к главе 4	107
<b>Глава 5</b> Механизм спекания и свойства монокристаллов алмаза, полученных из ДНА. Ориентированное присоединение. Синтез и свойства.	109
5.1. Дифракция рентгеновских лучей – рентгенофазовый анализ поликристаллов, полученных спеканием ДНА.	109
5.2. Малоугловое рассеяние нейтронов детонационными наноалмазами спеченными при высоком давлении и температуре.	113
5.2.1 Методика эксперимента по малоугловому рассеянию нейтронов	114
5.2.2. Результаты экспериментов по малоугловому рассеянию нейтронов детонационных наноалмазами подвергнутыми спеканию в условиях высоких давлений и температур.	114
5.3. Рост микрокристаллов алмаза по механизму ориентированного присоединения при высоком давлении и температуре	118
5.4 Рост монокристаллов алмаза по методу ориентированного присоединения из детонационных наноалмазов (модель)	125
5.4.1 Образцы и методы	127
5.4.2 Характеристики синтезированных монокристаллов алмаза.	128

5.4.3 Модель ориентированного присоединения частиц детонационного наноалмаза	131
5.5 Выводы к главе 5	135
<b>Глава 6</b> Свойства монокристаллов алмаза, получаемых спеканием ДНА в условиях НРНТ. Излучательные центры. ЭПР свойства. Дефекты.	137
6.1 Химический состав поверхности и структура дефектов в монокристаллах алмаза, полученных спеканием детонационных наноалмазов	137
6.1.1 Детали эксперимента по идентификации дефектов в монокристаллах алмазов, полученных спеканием ДНА	137
6.1.2 Идентификации дефектов в монокристаллах алмазов, полученных спеканием ДНА	138
6.2 Спектры фото- и катодolumинесценции монокристаллов алмаза, образованных спеканием детонационного наноалмаза	142
6.2.1 Используемые экспериментальные методики	143
6.2.2 Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ (EDX) состава монокристаллов алмаза, образованных спеканием детонационного наноалмаза	144
6.2.3 Масс-спектроскопия состава монокристаллов алмаза, образованных спеканием детонационного наноалмаза	144
6.2.4 Катодolumинесценция монокристаллов алмаза, образованных спеканием детонационного наноалмаза	146
6.2.5 Спектры фотolumинесценции монокристаллов алмаза, образованных спеканием детонационного наноалмаза	148
6.3 Обнаружение и идентификация азотных центров в наноалмазах методами электронного парамагнитного резонанса	149
6.4 Обнаружение методом электронного парамагнитного резонанса гигантской концентрации азотно-вакансионных дефектов в детонационных наноалмазах, подвергнутых спеканию	156
6.5. Фотolumинесценция азотно-вакансионных центров в алмазах, полученных спеканием детонационных наноалмазов.	163
6.6 Выводы к главе 6	168
<b>Заключение</b>	170
<b>Список литературы</b>	172
<b>Список публикаций и патентов РФ по теме диссертации</b>	198

## Введение

### 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 °С 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<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>, 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 настоящей 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<sup>-</sup> центров и представляют собой ориентированные системы с высокой когерентностью электронных спинов при комнатной температуре.

8. Формирование высокой концентрации люминесцентных азот-вакансионных N-V<sup>-</sup> 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 [А1-А25] 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 наноконкомпозитов 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.

# Глава 1. Фазовые превращения в углеродных материалах (литературный обзор).

## 1.1. Выращивание синтетических алмазов.

Первые свидетельства образования алмаза из графита при высоком давлении (13–16 ГПа) и высокой температуре ( $> 1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) были получены в 1955 г. [20]. Затем использование металлических катализаторов (Fe, Co, Ni) позволило снизить условия синтеза давление/температуру [21]. Считается, что во время синтеза при высоких давлениях/высоких температурах (НРНТ) создается температурный градиент между источником углерода высокой чистоты и алмазными затравками. Этот градиент вызывает диффузию углерода в сторону алмазных зародышей, вызывающих рост кристаллов алмаза [22]. Во время НРНТ синтеза уровень примесей, таких как азот или бор, можно регулировать путем изменения смеси растворителя/катализатора, которая может включать поглотители азота, такие как Al, Ti, Zr или Hf [23]. Таким способом можно вырастить несколько типов НРНТ-алмазов [24]. Например, можно получить алмазы типа Ia с концентрацией азота порядка 3000 ppm при использовании следующих металлов катализаторов – Fe/Co; Fe/Ni с дефектной структурой в виде агрегатов азота – кристаллы желтого цвета или типа Ib с пониженной, порядка 500 ppm, концентрацией азота в тех-же каталитических условиях. Так же могут быть получены бесцветные кристаллы типа IIa с концентрацией азота менее 5 ppm в присутствии металлов катализаторов Co/Ti; Fe/Al и даже голубые с содержанием бора порядка 1 ppm и азота менее 0.01 ppm в системах Fe/Al/B; Fe/Ni/B.

В зависимости от концентрации азота определены различные атомные конфигурации дефектов [25]. В [26] сообщалось о монокристаллических НРНТ-алмазах, легированных бором, с очень высоким кристаллическим качеством.

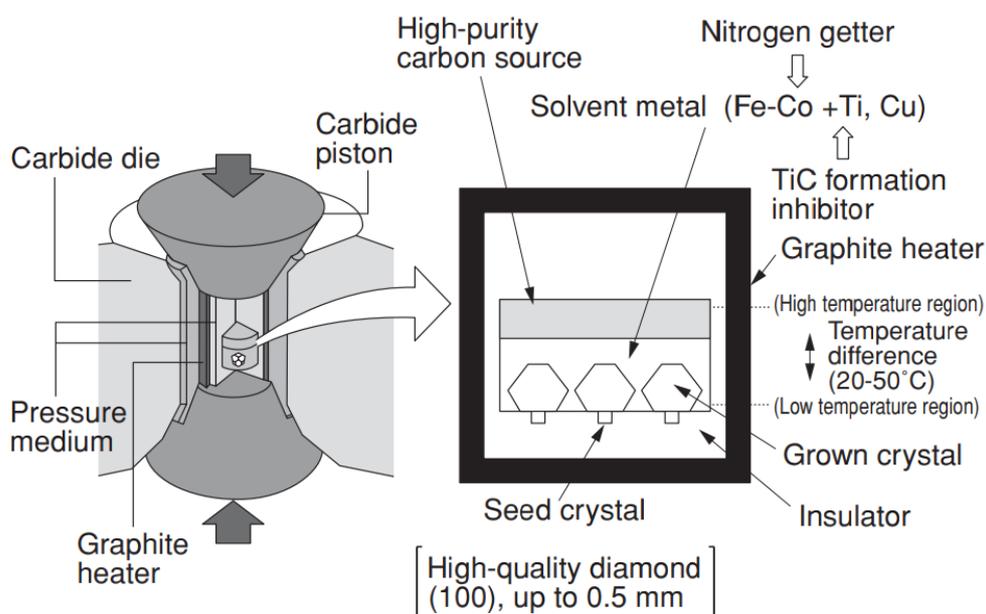
Проблема выращивания высококачественных монокристаллов алмаза представляет особый интерес в связи с уникальными свойствами алмаза и перспективами его применения. В настоящее время наиболее крупные высококачественные кристаллы синтетического алмаза получают с помощью метода роста в температурном градиенте (ТГ) в металлоуглеродных системах [27-30].

Наиболее эффективным методом выращивания крупных кристаллов алмаза является метод выращивания в температурном градиенте при высоком давлении и высокой температуре. Этим методом в 1971 г. были успешно выращены кристаллы алмаза массой

около 1 карата (размером около 5–6 мм) [31, 32]. Однако в то время этот процесс считался слишком дорогостоящим для коммерческого производства. В работе [32] сообщалось, что скорость роста кристаллов алмаза типа Ib, содержащих дисперсные примеси азота 10–100 ppm, должна быть ограничена величиной менее 2,5 мг/ч во избежание образования металлических включений, а алмаза типа IIa (кристаллы без примеси азота) необходимо выращивать при более низкой скорости 1,5 мг/ч или меньше. Необходимость медленного и контролируемого процесса делает выращивание высококачественных крупных кристаллов алмаза очень сложным и дорогим. Поэтому необходимо увеличить предел скорости роста.

В 1985 году кристаллы алмаза типа Ib весом около 1 карата были успешно коммерциализированы благодаря увеличению ограниченной скорости роста до 4 мг/ч за счет оптимизации условий роста в дополнение к разработке процесса массового производства при градиенте температуры в камере роста (градиентный метод). Кроме того, в 90-е годы были выращены более крупные кристаллы типа Ib весом 9 карат (12 мм в поперечнике) со скоростью роста до 15 мг/ч с использованием метода больших затравок [33].

В работе [34] была показана возможность роста крупных кристаллов алмаза типа IIa. Для этого использовался метод температурного градиента при высоком давлении, дающий в результате высококачественные кристаллы алмаза (Рис. 1.1).



**Рис. 1.1** Метод выращивания высококачественных кристаллов алмаза типа IIa (метод температурного градиента при высоком давлении) [34].

Таким образом, большие желтые кристаллы алмаза типа Ib можно выращивать с

высокой скоростью роста и производить в промышленных масштабах. Однако промышленное производство кристаллов алмаза типа IIa высокой чистоты было невозможно из-за проблемы с металлическими включениями. Улавливание включений в кристалле, как правило, облегчается, когда к металлу-растворителю добавляют газопоглотитель азота. Чтобы избежать появления включений, скорость роста должна была поддерживаться на очень низком уровне, например, 1 мг/ч. Таким образом удалось вырастить высококачественные кристаллы алмаза типа IIa с содержанием примесей менее 0,1 ppm даже при высокой скорости роста 3 мг/ч [28]. Это сделало возможным коммерческое производство кристаллов алмаза типа IIa.

## 1.2 Фазовый переход $C_{60}$ – алмаз.

По-видимому, первой работой, инициирующей интенсивные исследования в области поведения наноуглеродных материалов при высоком давлении, являлась статья под названием “Может ли быть  $C_{60}$  тверже алмаза?” [5]. Оценив объемный модуль упругости отдельной молекулы  $C_{60}$ , авторы пришли к выводу о том, что он выше, чем у алмаза. Исходя из этого было сделано предположение, что при давлениях выше 20 ГПа, когда сферы молекул  $C_{60}$  перекрываются, гранцентрированная решетка кристалла  $C_{60}$  будет тверже алмаза и даже тверже чем гипотетическое вещество  $C_3N_4$ , предсказанное ранее [35].

Анализ многочисленных исследований, выполненных в этом направлении до 1999 года, был приведен в обзоре Сундквиста [8]. Большинство исследований в области высоких гидростатических давлений выполнено группами А.Г. Ляпина и В.Д. Бланка. Можно констатировать, что, действительно, в эксперименте было обнаружено большое число фаз высокого давления различной кристаллической структуры, при этом некоторые из них, синтезируемые при гидростатических давлениях около 10-13 ГПа и температурах около 1000 °С, обладали твердостью, сопоставимой, с твердостью алмаза, при большей пластичности. [36, 37].

Однако исследования в области сверхвысоких давлений (выше 20 ГПа) остаются актуальными до настоящего времени в связи с большими экспериментальными трудностями получения гидростатических давлений выше 10 ГПа. Однако именно эта область является особенно привлекательной в связи с упомянутым теоретическим предсказанием R.S.Ruoff и A.L.Ruoff и расчетами гипотетической сверхтвердой фазы фуллеренов [38]. В статье [39] приведены результаты исследования фуллерена  $C_{60}$  при негидростатических давлениях до 20,4 ГПа и комнатной температуре, в которых была

определена структура полимеризованной фазы фуллерена  $C_{60}$  и модуль объемного сжатия, равный 530 ГПа, что превосходит данную величину для алмаза (445 ГПа).

Исследования структурных переходов из различных твердых фаз углерода, в том числе графита и фуллеренов, в алмаз при высоких динамических давлениях начаты еще в прошлом веке в Японии, группами Н. Hirai и К. Yamada (см, например, [40, 41]).

Одним из существенных результатов, полученных в работах указанных групп, являлось то, что переход гранцентрированной кубической (ГЦК) решетки фуллерена  $C_{60}$  в алмаз при ударном сжатии начинается при давлениях около 16 ГПа и температуре 380 К. Авторы статьи предположили, что фуллерены могут быть использованы как исходный материал для синтеза алмазов именно из-за низкой температуры перехода и простого способа изготовления.

В этом направлении был получен ряд результатов. Например, в [15] установлено, что фуллерен  $C_{84}$  не трансформируется в алмаз до давлений 9,4 ГПа, более того, не обнаруживается никаких структурных фазовых изменений в исходной ГЦК решетке. Углеродные нанотрубки не трансформируются в алмаз при динамических нагрузках до 50 ГПа [16], а углеродная сажа (carbon black) в смеси с тетрацианоэтиленом при высоких динамических нагрузках образует новую форму углерода с постоянной кубической решетки 0.514 нм [17]. В статье [18] показано, что переход пиролитического графита в алмаз при давлениях 15 ГПа контролируется реконструкцией, ограниченной диффузионным механизмом.

В работе, посвященной ударному синтезу алмаза из фуллерена  $C_{60}$  [42] показана возможность и, как полагают авторы, эффективность синтеза алмазов размером 0,1-1 мкм при ударном нагружении смеси медь-фуллерен до давлений, оцененных авторами как 24-40 ГПа.

### **1.3 Композиционные материалы на основе алмаза.**

Важной проблемой, стоящей перед специалистами в области современного материаловедения, является разработка компактных, 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. Существенно, что коэффициент теплового расширения металлов заметно

отличается от коэффициента теплового расширения материалов, используемых в полупроводниковой электронике (в основном кремния); сюда же следует добавить низкое удельное электрическое сопротивление, которым обладают металлы. Напротив, известно, что природный монокристаллический алмаз обладает самой высокой теплопроводностью из всех изученных до сих пор объемных материалов - 2200 Вт/(м·К). Однако он не может применяться в технологии отвода тепла из-за высокой стоимости. В последнее время в качестве теплоотводящих материалов стали широко использоваться керамики на основе SiC и AlN, однако теплопроводность таких композитов уступает теплопроводности металлов почти в два раза. В связи с этим возникает сложная научная проблема разработки композитов на основе алмаза с тепловыми характеристиками, превосходящими характеристики алюминия и меди, регулируемым коэффициентом теплового расширения, низкой электропроводностью и умеренной стоимостью, ниже стоимости природного монокристаллического алмаза. Рассмотрим эту проблему и оценим достигнутые к настоящему времени результаты в изучении возможности разработки композитов в алмазосодержащих системах с целью получения материалов с высокой теплопроводностью.

Интерес к композитам, изготовленным методом спекания алмаза под высоким давлением, обусловлен прежде всего тем, что они обладают хорошей прочностью и высокими абразивными свойствами и находят широкое применение в промышленности.

Работы, посвященные спеканию детонационных наноалмазов (ДНА) при высоком давлении, немногочисленны. Однако уже очевидно, что микрокристаллические алмазы и детонационные наноалмазы заметно отличаются по термодинамическим свойствам.

В контексте возможных применений наибольший интерес представляет возможность получения крупных (размером до 600 мкм) монокристаллов путем соответствующей термической обработки детонационных наноалмазов.

Фундаментальная наука может быть заинтересована в исследовании термодинамических свойств ДНА, процесса графитизации и механизмов спекания, в том числе при высоких давлениях, приводящих к увеличению размеров зерен (увеличению областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения) наноалмазов, а также характеристик образцов, полученных при спекании ДНА, таких как плотность, теплопроводность, прочность, скорость звука и др.

Определение "высокое давление" предполагает, как правило, давление свыше 1–1,5 ГПа, т.е. уровень, превышающий предел прочности закаленных сталей. Материалы, применяемые в системах высокого давления это твердые сплавы на основе карбида вольфрама. Наиболее широкое применение в России при синтезе сверхтвердых материалов

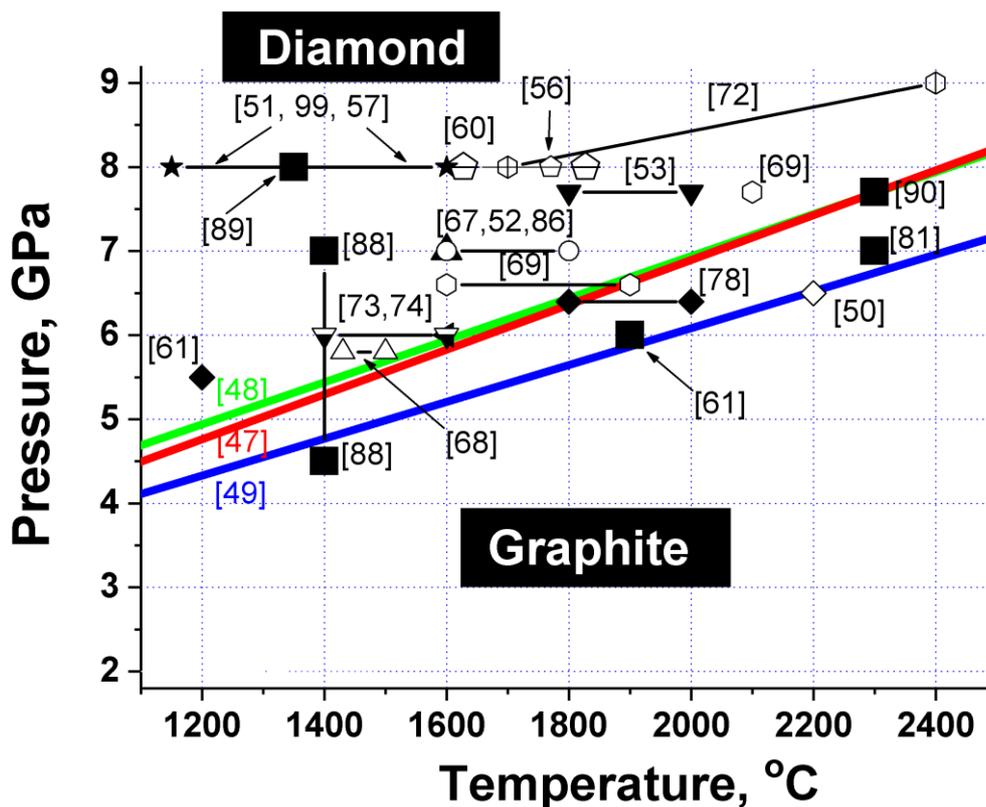
и их уплотнении получили камеры высокого давления типа наковальни с усеченной полусферой и «тороида», предложенные Верещагиным в Институте физики высоких давлений и многоплунжерные разъемно-сферические аппараты. Давления, которые могут быть достигнуты в этих камерах, варьируются от 4,5 ГПа до 12 ГПа. Фотографии камеры тороидного типа можно найти в [43], описание аппаратов с разъемной сферой, например, в [44, 45], а разнообразные конструкции проиллюстрированы в [46]. Основным недостатком метода высокого давления заключается в размерах камеры и, соответственно, образцов, а также в больших трудозатратах. Камеры тороидального типа обычно используются для изготовления цилиндрических образцов с диаметром и высотой не более 3–5 мм. В большинстве случаев высокое давление используется при изготовлении абразивных композитов для обрабатывающей промышленности, а не материалов с высокой теплопроводностью. Метод высокого давления позволяет получать композиты при температурах выше 1000 °С без необходимости делать рабочий объем герметичным и обеспечивать средства для его удаления. Правильно изменяя давление и поддерживая постоянную температуру, можно управлять фазовыми переходами в таких материалах, как, например, алмаз, кубический нитрид бора и др.

Исследования, проводимые в настоящее время в области высоких давлений при создании материалов на основе алмазов, направлены в первую очередь на разработку композитов, которые демонстрировали бы высокую твердость и/или теплопроводность.

Рассмотрим достаточно подробно основные особенности и характеристики спекания микрокристаллического алмаза и микрокристаллического алмаза с различными связующими, уделяя особое внимание спеканию детонационного наноалмаза.

Чтобы определить оптимальные условия для изготовления композитов на основе алмаза с наилучшими свойствами, проанализируем фазовую диаграмму углерода, на которую наложены линии фазового равновесия алмаз-графит, полученные разными исследователями, и параметры спекания различных алмазов (рис. 1.2). Жирные линии указывают на условия фазового равновесия алмаз-графит, найденные Cannon 1962 [47], Kennedy 1976 [48] и Bundy 1996 [49].

Рассмотрение этой диаграммы позволяет сделать вывод, что лучшие образцы получаются в условиях, близких к условиям фазового перехода алмаз-графит, т.е. там, где кристаллы алмаза подвергаются поверхностной графитизации. Эти факты взяты из соответствующих работ, указанных на рисунке 1.2.



**Рис. 1.2.** Фазовая диаграмма углерода. Толстые цветные линии - линии фазового равновесия графит-алмаз. Большие черные квадраты - параметры спекания детонационных наноалмазных композитов. Остальные символы обозначают давления и температуры, при которых были получены различные по размеру и габитусу образцы микрокристаллического алмаза, как из чистого алмаза, так и из его смесей с титаном, кремнием, медью и другими связующими. В скобках указаны соответствующие ссылки [A9].

#### 1.4. Спекание микрокристаллического алмаза

Первая работа по теплопроводности спекенного алмаза появилась в 1974 году [50]. В ней рассматривалась возможность разработки теплоотводов на основе алмаза для полупроводниковых устройств. Было показано, что образцы, демонстрирующие самую высокую теплопроводность, получают при давлении 6,5 ГПа и температуре 2200 °С.

В работе [51] приготовили поликристаллический синтетический алмаз, содержащий до 1,5% примесей и включений размером 10–14 мкм, который спекали в области стабильности алмаза при давлении 8 ГПа и мощности от 2,4 кВт до 4,2 кВт (1200 °С до 2200 °С). Эти образцы были использованы для изучения зависимости прочности (на скручивание), твердости и износостойкости, а также плотности, теплопроводности и электрического сопротивления от мощности (температуры) спекания. Было показано, что твердость

поликристаллов увеличивается от  $\sim 20$  ГПа до 75 ГПа и зависит почти линейно от температуры спекания в этом интервале мощностей. Теплопроводность увеличивается с 60 Вт/(м·К) до 190 Вт/(м·К), а электрическое сопротивление резко падает от более чем  $10^6$  Ом при 2,6 кВт до  $10^3$  Ом при 3 кВт, что объясняется образованием графита на открытых поверхностях алмазных зерен. Размер алмазов на срезе составлял 5–10 мкм.

О поведении электропроводности образцов, изготовленных спеканием порошка синтетического алмаза ASM 40/28 при 7 ГПа в области стабильности алмаза с течением времени, и ее зависимости от температуры спекания сообщили Sokolina и другие [52]. Было показано, что при температуре спекания выше 1200 °С удельное электрическое сопротивление не превышает  $10^3$  Ом·см и снижается до 10 Ом·м при 1600 °С. Удельное электрическое сопротивление становится практически независимым от времени спекания при временах более 10 с, что, возможно, связано с тем, что температура в камере высокого давления достигает установившегося уровня.

"Чистый" твердый алмаз размером  $\sim 4$  мкм может быть синтезирован спеканием при давлении 7,7 ГПа, температуре 2000 °С за 1 час без образования сопутствующего графита [53]. Более того, считается [54, 55], что графитизация микрокристаллического алмаза размером 30–40 мкм при давлении 2 ГПа происходит при температурах выше 1200 К из-за содержания в порошке кислорода и остаточных паров воды. Действительно, при давлении 2 ГПа удалось изготовить образцы, которые практически не содержали графита даже при температуре 1760 К при спекании в течение 20 мин. Графитизация алмаза начинается с поверхности, и кристаллы графита растут в направлении, перпендикулярном поверхности и в латеральном направлении.

Эксперименты Voronov и др. [56] показали, что спекание кристаллов природного алмаза из метаморфических пород (желтовато-зеленая окраска, высокая концентрация азота,  $5,9 \times 10^{18}$  ат/см<sup>3</sup>, в дисперсной фазе и  $2,1 \times 10^{20}$  ат/см<sup>3</sup> в обменно-связанной форме), проведенное в оборудовании типа тороид при давлении 8 ГПа и температуре 1800 °С в течение 30 с, происходит по диффузионному механизму. Показано, что плотность уплотненных образцов не зависит от времени и температуры спекания и достигает  $3,3 \pm 0,1$  г/см<sup>3</sup> (измеренная пикнометрическим методом) и  $3,05 \pm 0,1$  г/см<sup>3</sup> (кажущаяся плотность). Образцы кипятили в соляной кислоте в течение 25 ч, после чего их пикнометрическая плотность увеличилась до  $3,5 \pm 0,01$  г/см<sup>3</sup>, что позволяет предположить, что неалмазный  $sp^2$  углерод был полностью удален, и этот вывод подтверждается измеренным удельным электрическим сопротивлением, составляющим не менее  $10^{11}$  Ом·см.

Это означает, что композиты имеют открытую пористость; в противном случае нет признаков пластического течения алмаза при указанных параметрах спекания. Теплопроводность композитов, полученных путем спекания 20-мкм частиц алмазного порошка, была на уровне 250 Вт/(м·К). Спекание алмазного порошка включает два сопутствующих и конкурирующих процесса, а именно: восстановление связей  $sp^3$  алмаза, связывающих зерна, и фазовое превращение алмаза в  $sp^2$  углерод на поверхности пор. Хотя оба процесса усиливаются с увеличением температуры и времени нагрева, они действуют на теплопроводность в противоположных направлениях. Максимальная прочность на сжатие алмазных образцов цилиндрической формы с правильно отшлифованными торцами диаметром 4 мм и высотой 3 мм составила 4,1–4,2 ГПа и не изменилась после нагрева в инертной среде до 1200 °С.

Пористость композитов, изготовленных из кристаллов, увеличивается по мере уменьшения их размера. Vocheschka и др. [57] изучали спекание алмазов ASM 40/28, 28/20, 20/14, 5/3, 0,3/0 и 0,1/0 при 8 ГПа и температуре 1550 °С. Было показано, что плотность образца достигает максимума  $\sim 3,4$  г/см<sup>3</sup> после 10–12 с спекания, после чего она уже не зависит от времени спекания. Плотность алмазных образцов ASM 0.3/0, которые были предварительно дегазированы в вакууме при 500 °С, не превышала 3,1 г/см<sup>3</sup>.

Как и в композитах с высокой теплопроводностью, в абразивных композитах значительную роль играет качество закрепления кристаллов в матрице и процессы, происходящие на границе. Химическое связывание с матрицей через образование карбидов представляется наиболее эффективным методом закрепления алмаза в матрице. Как правило, карбиды образуются на поверхности алмазов в результате химической реакции углерода в форме графита с компонентом матрицы. Известно, что интенсивная графитизация алмаза начинается при температуре выше 1000 °С.

Известно также, что скорость графитизации на разных плоскостях графита различна [58, 59] и зависит от размера зерна алмаза. Было показано [60], что (i) скорость трансформации (111) алмазных плоскостей в графитоподобные листы выше, чем у других плоскостей, (ii) края отшелушенных графитоподобных листов сливаются с верхними нетрансформированными алмазными плоскостями, и (iii) расстояние между внутренним графитоподобным листом и верхним нетрансформированным алмазным слоем не превышает 0,35 нм, что предполагает связь между алмазным и графитовым слоями.

Графитизация граней {100} и {111} кристаллов алмаза при давлениях 0,1 и 2 ГПа и различных температурах была изучена с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света, рентгеновской дифрактометрии монокристаллов и сканирующей электронной микроскопии [58]. Обсуждены различные первичные механизмы

графитизации, среди которых (i) обычный рост графитового слоя за счет отрыва отдельных атомов от {100} и {111} поверхности алмаза и (ii) латеральный рост графита на поверхности {111} путем отрыва групп атомов с последующей их перегруппировкой в плоские графитовые структуры. Рост ориентированных кристаллитов графита наблюдался только на гранях алмаза {111} и при  $P = 5,2$  ГПа. Наблюдалась внутренняя графитизация синтетических алмазов, которая была объяснена с точки зрения каталитического воздействия на металлические включения.

Использование высоких давлений открывает путь к достижению более высоких температур, необходимых для расплавления связующих материалов и образования их карбидов. В то же время при давлении выше 2 ГПа микрокристаллы, размер которых первоначально составлял 30–40 мкм, распадаются на фрагменты размером до 50–80 нм [54]. Плотность дислокаций растет так же резко. Уменьшение размера до 100 нм наблюдается также для алмазов, уплотненных при давлении до 8 ГПа при температуре 1470 К [61], а также для алмазов ASM 7/5, размер которых после сжатия уменьшился до значительно менее 0,5 мкм [62]. Уменьшение размера и рост плотности дислокаций в кристаллах алмаза естественным образом ухудшает теплопроводность полученных композитов

### **1.5. Спекание микрокристаллического алмаза со связующим металлом**

В качестве связующего металла чаще всего выбирают тугоплавкие металлы, такие как титан, кобальт, вольфрам и т.д., что позволяет использовать композиты при высокой (~800 °С) температуре. Теплопроводность Ti, Cr, Mo, W и их карбидов лежит в диапазоне 7–170 Вт/(м·К), что делает вряд ли обоснованным ожидание высокой теплопроводности композитов с этими металлами. Известно, что тугоплавкие металлы образуют карбиды. Температуры, при которых изготавливаются композиты, как правило, выше, чем температура плавления металла или его карбида. В таблице 1.1 ниже приведены точки плавления эвтектики некоторых металлов с углеродом и концентрация углерода в твердом и расплавленном металлах [63].

Температура плавления карбида титана, TiC, составляет 3067 °С, а карбида вольфрама – 2648 °С [64]. Для поддержания термодинамической стабильности алмаза необходимо поддерживать не только высокую температуру, но и высокое давление. Напомним, что температура плавления металла увеличивается с ростом давления. Для большинства металлов-катализаторов, используемых в промышленности для изготовления алмазов (Fe, Ni, Co, Cu), скорость изменения температуры плавления составляет приблизительно 35

°С/ГПа в интервале давлений от 0 ГПа до ~6 ГПа [65].

**Таблица 1.1.** Растворимость углерода в металлах [54].

Элемент	Температура плавления эвтектика металл-углерод, °С	Концентрация углерода в твердом металле (в %)	Концентрация углерода в расплавленном металле (в %)
Ti	1648	3.1	1.96
V	1650	4.3	15.0
Cr	1534	0.3	13.9
Mn	1243	11	11.1
Fe	1153	9.1	16.9
Co	1321	4.5	11.9
Ni	1327	2.7	6.93

Экспериментально было показано, что металлы проникают в алмаз при 3 ГПа и 1800-2300 К за 10 с; однако следов проникновения металлов в графит при тех же условиях обнаружено не было. При 9 ГПа и 1800-2300 К металлы проникают в объемный графит за 5-10 с так же интенсивно, как и в алмазный порошок [66]. Жидкие металлы группы железа проникают в алмазный порошок при любом давлении, но не в графит за 10 с наблюдения, если только последний не претерпел фазовый переход в алмаз. Алмаз, подвергнутый высокому давлению, обнаруживает в области своей термодинамической стабильности образование между порошковыми зёрнами неалмазного углерода.

Значительный интерес представляют композиты типа карбонадо, состоящие из алмаза и металлов VIII группы, способных его растворять. Они обычно изготавливаются путем помещения затравки из металлической проволоки в центр образца алмаза или графита с последующей обработкой его высоким давлением и высокой температурой. Было проведено исследование формы алмазов в поликристаллах, полученных при 7 ГПа, 1600 °С при 5-ти минутном спекании [67]. Плавающий металл вдавливался в алмаз, образуя характерные вытянутые структуры, выровненные по направлению течения металла. С другой стороны, если кобальт, присутствующий в количестве менее 5 об. %, равномерно распределен в исходной алмазно-металлической смеси, то при 1-часовом спекании при 7,7 ГПа и 2000 °С будут получены композиты с высоким удельным электрическим сопротивлением  $1,3 \times 10^8$  Ом·см. (такое количество кобальта не образует непрерывных

проводящих каналов) и твердостью 100–150 ГПа, что превышает твердость монокристаллического алмаза типа Ib (56–108 ГПа) и IIb (75–115 ГПа) [53]. Гомогенные поликристаллические композиты из 0,5-мкм алмаза и кобальта (5–10 об. % от массы алмаза) можно получить при давлении 5,8 ГПа и температуре 1430–1480 °С только путем добавления в смесь небольшого количества кубического нитрида бора, который предотвращает рост крупных кристаллов алмаза [68]. Удалось изготовить при 6,5 ГПа и температуре 1600–1900 °С жаропрочные композиты из синтетического алмаза (размером 2–4 мкм), к которому добавляли  $TiC_{0,6}$  или TiC [69]. Сообщается, что однородные структуры с твердостью по Виккерсу 45 ГПа при 6,5 ГПа можно было изготовить только при температуре выше 1800 °С. Эти композиты показали заметную деградацию после нагревания при 1500 °С в течение 30 мин в вакууме.

Как правило, механические свойства алмазно-металлических композитов с использованием карбидообразующих или тугоплавких металлов превосходят свойства композитов, изготовленных из чистого алмаза. Естественно, следует помнить, что сильная разница между коэффициентами теплового расширения алмаза ( $1,18 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) и металла, например, кобальта ( $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), способна вызвать интенсивные внутренние напряжения, которые могут инициировать образование микротрещин в алмазе [70]. Отмечается [71], что для смачивания алмаза с целью получения высококачественного спеченного образца, кобальт должен быть добавлен в количестве 16–20 об. %. Более того, взаимодействие алмаза с кобальтом под давлением 5,8 ГПа проходит через промежуточный этап. На первом этапе поверхность алмаза графитизируется при температуре около 1300 °С (температура эвтектики алмаз-кобальт составляет 1336 °С). При повышении температуры до 1400 °С графит, образовавшийся на поверхности алмаза, растворяется в кобальте и снова превращается в алмаз. При спекании использовались алмазы размером от 0–1 мкм до 5–12 мкм. Композиты, изготовленные из частиц алмаза размером 5–12 мкм, продемонстрировали более низкую микротвердость ( $2500 \text{ кг/см}^2$ ), чем композиты из партии 0–1 мкм. Авторы склонны объяснить это графитизацией частиц размером 0–1 мкм, происходящей при более низких температурах, чем графитизация частиц размером 5–12 мкм.

О спекании 3–5-мкм алмаза с  $WO_3$  при давлении 8–9 ГПа и температурах 1700–2400 °С в течение 60 с сообщают *Екімов и др.* [72]. В образце, спеченном в этих условиях, обнаружено присутствие графита, а также соединений вольфрама  $WO_3$ ,  $W_3O_8$  и  $W_2O$ . Было продемонстрировано [43], что теплопроводность композитов, изготовленных при давлении 8 ГПа и температурах 1300–2100 К из частиц алмаза различных размеров и меди,

увеличивается от 200 Вт/(м·К) до 800 Вт/(м·К) с увеличением размера алмазного наполнителя от 10 мкм до 500 мкм.

### 1.6. Спекание микрокристаллического алмаза с неметаллической связкой

Существует множество композитов алмаза с неметаллическим связующим. В качестве связующего можно использовать нитрид кремния [73], карбид кремния [74], нитрид кремния и алюминия [75]. Свойства поликристаллов, полученных в системе алмаз-кремний-карбид кремния, начинают ухудшаться уже при температуре 1200 °С, даже при низких концентрациях кремния. Ко и др. [74] спекали алмазный порошок размером 0,1–1 мкм с SiC (0,1–1 мкм) и алюминием (3 мкм). SiC был добавлен в алмаз в количестве 10–50 мас. %. Спекание проводилось при давлении 6 ГПа и температуре 1400–1600 °С в течение 1 ч. Рентгеновские дифракционные картины выявили слабые пики, идентифицированные с графитом, но их интенсивность снижалась с увеличением концентрации SiC в алмазе. При увеличении температуры с 1400 °С до 1600 °С и концентрации алмаза с 50% до 90% твердость композитов по Кноор увеличилась с 25 ГПа до 35 ГПа. Спекание не повлияло на размер зерна, и не наблюдалось признаков плавления SiC.

Nota и др. [75] сообщают о возможности изготовления композитов алмаз-карбид кремния при давлениях как ниже 3 ГПа (область стабильности графита), так и выше 5 ГПа. Было показано, что SiC образуется на поверхности алмаза и сопровождается диффузией кремния и углерода через образовавшийся слой SiC. Существенно, что энергия активации образования карбида кремния зависит от фазы, графита (давление ниже 3 ГПа) или алмаза (давление выше 5 ГПа), из которой углерод диффундирует через SiC. Энергия активации образования SiC была определена как  $410 \pm 182$  кДж/моль при 2 ГПа и 1765–1975 К, и  $264 \pm 51$  кДж/моль при 9 ГПа и температурах до 2575 К.

С помощью рамановской спектроскопии [76] была изучена зависимость напряжений в кристаллах алмаза, возникающих при взаимодействии алмаза с карбидом кремния, от температуры спекания, давления и размера кристалла. Образцы были изготовлены при давлении до 10 ГПа и температуре до 2273 К. Было показано, что напряжения инициируются различиями между коэффициентами теплового расширения и объемными модулями алмаза и карбида кремния.

При давлении 8 ГПа энергия активации взаимодействия углерода с атомами кремния, разделенными пленкой SiC (в области термодинамической стабильности алмаза), составляет 264 кДж/моль [77, 78]. Процесс образования SiC ограничен скоростями, с которыми атомы углерода и кремния диффундируют через пленку SiC. При давлении 2 ГПа SiC может образовываться в области термодинамической стабильности графита как непосредственно из алмаза, так и в два этапа. На первом этапе алмаз превращается в графит, который впоследствии реагирует с кремнием. В результате энергия активации образования SiC возрастает до 410 КДж/моль. Для наноразмерного алмаза в области его термодинамической стабильности энергия активации образования SiC составляет 170 КДж/моль, а кремний начинает реагировать с углеродом ниже температуры плавления кремния [79]. Авторы объясняют это тем, что наноалмаз имеет большее количество деформированных связей на границах зерен.

Было проведено исследование образцов, полученных путем инфильтрации кремния при 8 ГПа и 2170 К в частицы алмаза различных размеров [80]. Было обнаружено, что образцы имеют отчетливую нанокристаллическую структуру; действительно, средневзвешенный по объему размер кристаллитов составляет 41–106 нм для алмазной фазы и 17–37 нм для фазы SiC. Уменьшение размера кристаллитов алмаза приводит к увеличению плотности дислокаций в алмазной фазе, снижению среднего размера кристаллитов в обеих фазах, ухудшению твердости композита и улучшению вязкости разрушения.

Было проведено исследование влияния размера частиц динамически синтезированных наноалмазных порошков на инфильтрацию кремния и образование фазы SiC [81, 82]. Было установлено, что кремний не проникает в поры наноалмазного порошка, если исходный размер частиц меньше 0,5–1,0 мкм. Критический размер пор для проникновения составляет 100–200 нм. Исследование микроструктуры образцов показало наличие нанометровой и субмикронной фазы SiC. Скорость распространения продольной звуковой волны в таких композитах достигает 14,57 км/с, а поперечной, 10,07 км/с. Измерения скорости звука позволили определить модули упругости.

Екімов и др. [43] показали, что Ti и Si, присутствующие в алмазных композитах, изготовленных при давлении 2 ГПа, являются не только наполнителем, но и образуют связующее. Теплопроводность таких композитов слабо зависит от размера алмазного зерна и может достигать 600 Вт/(м·К) для композитов с матрицей SiC–Si.

## 1.7. Спекание детонационного наноалмаза (ДНА)

Наноалмазы (НА) в настоящее время интенсивно изучаются. Действительно, алмазный материал в наномасштабе сочетает в себе многочисленные объемные свойства алмаза со специфическими свойствами благодаря высокой удельной поверхности НА ( $400 \text{ м}^2/\text{г}$  для ДНА).

Источники алмазных наночастиц становятся все более и более разнообразными благодаря недавнему развитию процессов дробления объемного алмаза, прогрессу в детонационной синтезе, который позволяет производить более мелкие НА. Каждый источник НА имеет свои особенности (распределение по размерам, форму, уровень примесей, дефектность).

Модель, описывающая структуру алмазного нанокластера, была разработана на основе данных рентгеновской дифракции и малоуглового рассеяния [83]. ДНА был выделен из детонационной сажи путем травления последней в 50% и 70% азотной кислоте в автоклаве при температуре от  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $260 \text{ }^\circ\text{C}$ . Было показано, что частицы ДНА состоят из алмазного ядра, слоя луковичной формы углерода и слоя графитовых нанопластинок, поверх которых рассеяны частицы графита и включения оксидов металлов. Окисление оставляет наноалмазную сердцевину и слой луковичной формы углерода нетронутыми, хотя этот лист может быть легко удален, например, озонным травлением.

ДНА обычно имеет размер  $4,5\text{--}5 \text{ нм}$ , в зависимости от реальных условий его образования в зоне химических реакций взрывной волны. Доля поверхностных атомов наноалмазных частиц размером от  $2 \text{ нм}$  до  $10 \text{ нм}$  варьируется от 63% до 15%, что соответствует количеству внутренних углеродных слоев от 4 до 18 [84].

Количество публикаций, посвященных спеканию детонационного наноалмаза при высоком давлении невелико [85-90]. Первые работы появились в 2004 году. В настоящее время общепризнано, что микрокристаллический алмаз радикально отличается от детонационного наноалмаза как по термодинамическим, так и по кинетическим свойствам.

Сравним сначала детонационный наноалмаз с микрокристаллическим алмазом с точки зрения их термодинамической стабильности, после чего обратимся к особенностям спекания детонационного наноалмаза при высоком давлении.

## 1.8. Сравнение термодинамической стабильности наноалмаза и микрокристаллического алмаза

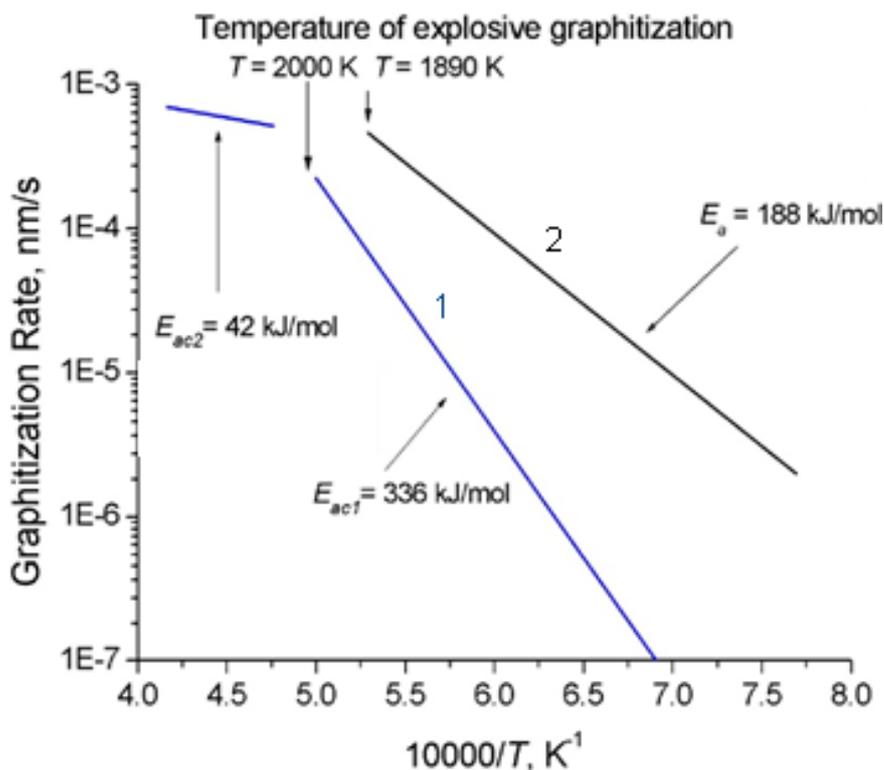
Графитизация ДНА в вакууме начинается уже при 900 °С, что значительно ниже температуры графитизации объемного монокристаллического алмаза (> 1900 °С) [91]. Анализ спектров комбинационного рассеяния и рентгеновских дифракционных картин ДНА, спекание которых проводилось при разных температурах, позволяет сделать вывод, что при температурах выше 720 К  $sp^2$ -фрагменты, присутствующие в исходном ДНА, подвергаются упорядочению [91]. Отжиг наноалмаза на воздухе при температуре выше 800 °С позволяет уменьшить размер частиц с ~50 Å до ~25 Å, в то время как объемный алмаз начинает графитизироваться только при температуре ~1500 °С [92].

Andreev [93] использовал метод модельного потенциала атомных взаимодействий для разработки теоретического описания механизма и кинетики графитизации алмаза, протекающей с двумя сильно различающимися энергиями активации и сопровождающейся взрывным разрушением графитизирующих кристаллов алмаза. Как показано экспериментально, скорость графитизации алмаза изменяется в процессе отжига алмазного порошка при температурах 1900–2200 К, при этом четко видны два линейных участка в зависимости  $\ln(C_G) = f(T^{-1})$  ( $C_G$  – содержание графита в образце после 30 мин изохорного отжига), рис. 1.3, кривая 1. Энергия активации  $E_{ac1} = 336 \pm 21$  кДж/моль (для  $T < 2000$  К) относится к диффузионному механизму, а  $E_{ac2} = 42 \pm 8$  кДж/моль (для  $T > 2000$  К) – к взрывному. Таким образом, графитизация, протекающая с низкой энергией активации  $E_{ac2}$ , начинается при более высоких температурах, чем процесс с более высокой,  $E_{ac1}$ . Константы скорости реакции, рассчитанные по уравнению Аррениуса (1.1) для скорости образования новой фазы:

$$d\alpha/dt = A_0 \exp\left(-\frac{E_{ac}}{RT}\right) \quad (1.1)$$

а экспериментально определенные энергии активации составляют  $A_{01} = 8 \times 10^8$  %/мин =  $1,33 \times 10^5$  с<sup>-1</sup> и  $A_{02} = 34$  %/мин =  $5,7 \times 10^{-3}$  с<sup>-1</sup>, т.е. отличаются примерно на семь порядков. Это уравнение не дает ответа на вопрос, почему более низкая энергия активации инициирует процесс спонтанной графитизации только при очень высокой температуре. Объяснение этому явлению следует искать в атомном механизме спонтанной графитизации, который включает два барьера - энергетический барьер диссоциации связи  $D_0$  и силовой барьер "предела текучести" связи  $F_{max}$ , который инициирует механизм спонтанной графитизации. Второй барьер может быть идентифицирован с определенной пороговой энергией и температурой.

Kuznetsov *и др.* [60, 94] рассмотрели процесс графитизации микроалмаза и предложили модель образования луковичной формы углерода. Энергия активации графитизации ДНА  $E = 188 \pm 21$  кДж/моль,  $A_0 = 74 \pm 5$  нм/с при температуре менее 1910 К (рис. 1.3, кривая 2). Эти эксперименты убедительно показывают, что микрокристаллический алмаз кинетически более стабилен, чем микроалмаз.



**Рис. 1.3.** Поведение скорости графитизации микрокристаллического алмаза – 1 [93] и ДНА – 2 [60] с температурой. [A9]

В отличие от этого, Zhao *и др.* [95] показали, что энергия превращения ДНА в микрографит зависит от размера частиц ДНА. Авторы объясняют эту зависимость существованием определенного дополнительного давления, действующего на наночастицы; считается, что это давление возникает из-за поверхностного натяжения и изгиба, которые уменьшаются с увеличением размера наночастиц. По мере уменьшения размера частиц и температуры стабильность алмаза по сравнению с графитом возрастает [96]. Графитизация алмаза Ia и микроалмаза, полученного из  $C_{60}$  при давлении 20 ГПа и температуре 2000 °С, была изучена экспериментально в инертной атмосфере  $Ar + 2\% H_2$  [97]. Было обнаружено, что тепловое расширение алмаза Ia начинается при 1100 К и становится очень быстрым при 1500 К, тогда как микроалмаз обнаруживает признаки изменения только при 1900 К.

Фазовая диаграмма углерода, построенная в зависимости от размера частиц, показывает, что температура фазового перехода алмаз-графит увеличивается с уменьшением размера алмаза [59, 98]. Эти эксперименты служат подтверждением того, что наноалмаз кинетически более стабилен, чем объемный алмаз. Данные, полученные при спекании наноалмаза под давлением (см. рис. 1.2), убедительно показывают, что при давлении 3–9 ГПа наноалмаз более стабилен, чем микрокристаллический алмаз.

### **1.9. Спекание наноалмаза под высоким давлением. Свойства полученных композитов**

Интерес к спеканию детонационного алмаза под высоким давлением 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 с размером частиц, влияние модификации поверхности наноалмаза на свойства и параметры изготовления этого композита.

Senyut и др. [86] изучают зависимость микротвердости композитов из ДНА и ДНА, модифицированных кобальтом и титаном, от температуры спекания при давлении 7 ГПа. Отметим, что при 1300 °С плотность образцов ДНА составляет 2,73 г/см<sup>3</sup>, а микротвердость – 20 ГПа, тогда как при 1600–1800 °С – 2,85–2,90 г/см<sup>3</sup> и 30–35 ГПа. Важно отметить, что образец имеет микропоры размером 2–5 мкм общей площадью до 5 % от площади сечения, и микропоры размером 1–18 мкм на 15 % площади сечения. Образец, приготовленный при 2300 °С, демонстрирует разветвленную сеть микротрещин, плотность 2,7 г/см<sup>3</sup> и микротвердость 14–16 ГПа, и в нем обнаружен графит. Было продемонстрировано, что продукты спекания ДНА в вакууме имеют чешуйки размером 100–750 мкм с микротвердостью 10–50 ГПа, а также частицы размером 700–750 мкм с характерным алмазным габитусом и микротвердостью на уровне 100 ГПа.

Модифицируя ДНА бором, титаном и кремнием, можно связать кислород, что приводит к графитизации алмаза и образованию карбидов [85].

Shul'zhenko и др. [99] исследовали зависимость прочности и твердости поликристаллического ДНА от условий спекания, 1150–1600 °С при 8 ГПа, и предварительной поверхностной модификации частиц ДНА. Непосредственно перед спеканием образцы подвергались термообработке в вакууме при  $T = 500$  °С для удаления газов, адсорбированных на поверхности ДНА. Было обнаружено, что с уменьшением

количества газа на поверхности ДНА плотность композитов увеличивается до  $2,86 \text{ г/см}^3$ , а их прочность достигает 28 ГПа. Удаление хемосорбированных карбонильных групп и заметное уменьшение количества гидроксильных групп (по данным ИК-спектроскопии) практически полностью исключают графитизацию порошка при спекании при температуре  $1550 \text{ }^\circ\text{C}$  и давлении 8 ГПа. Было показано, что твердость образцов линейно зависит от их плотности.

Спекание ДНА при давлении 4,5–7 ГПа и температуре  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3 мин было изучено Юшиным и др. [88]. После спекания образец был измельчен до частиц размером 1–6 мкм, обработан в течение 30 мин в растворе 50% серной кислоты и 50% хромового ангидрида и затем промыт в дистиллированной воде. Эта очень жесткая химическая обработка спеченного образца привела к выводам, которые, по нашему мнению, следует квалифицировать не иначе как неадекватные. Действительно, максимальный размер пор, по заявлению авторов, составляет 5 нм, и можно предположить, что содержание луковичной формы углерода и аморфного углерода в образце меньше, чем в исходном ДНА. Максимальный размер алмазной частицы не превышал 27 нм.

Davydov и др. [89] сообщают о спекании ДНА при 8 ГПа в интервале температур 873–1673 К в течение 60 с в камере тороидального типа. Авторы считают, что спекание приводит к увеличению размера ДНА с 4,5 нм до  $\sim 18 \text{ нм}$ .

Увеличение среднего размера частиц ДНА при спекании можно объяснить тем, что мелкие частицы спекаются при более низких температурах, чем крупные [100].

Монокристаллы алмаза с додекаэдрической и икосаэдрической огранкой и размерами 50–80 нм были получены при высокотемпературной ( $2300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и высокобарической (7,7 ГПа) обработке детонационных наноалмазов [90]. Сделан вывод, что рост алмазов связан с ассоциацией исходных наноалмазных наночастиц, движущей силой которой является тенденция системы к достижению состояния минимальной поверхностной энергии.

Агломерация частиц ДНА размером 3–5 нм с SiC (28 об.%) при 8 ГПа и  $1700\text{--}1800 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 мин [82] дала образцы, не содержащие кремниевой и графитовой фаз, с твердостью 100 ГПа, плотностью  $3,4 \text{ г/см}^3$  и скоростями распространения продольных и поперечных ультразвуковых волн 14,57 и 10,07 км/с, соответственно. Для композита, полученного из ДНА в аналогичных условиях, твердость составляла 25 ГПа, плотность  $3,1 \text{ г/см}^3$ , а скорости распространения ультразвука составляли 12,79 км/с (продольная) и 8,73 км/с (поперечная). При температурах ниже  $1600\text{--}1700 \text{ }^\circ\text{C}$  кремний равномерно обволакивает ДНА, а с повышением температуры реагирует с углеродом, образуя кристаллы SiC субмикронного размера.

Таким образом, спекание чистого ДНА не дает возможности достичь заметного

увеличения размера алмазных частиц. Размер частиц обычно не превышает 30 нм, что сразу предполагает наличие большого количества границ зерен. Кроме того, плотность полученных таким образом композитов не превышает  $3 \text{ г/см}^3$ , что свидетельствует о высокой пористости и наличии в образцах фазы  $sp^2$ . По всей видимости, именно этими двумя факторами объясняется низкая теплопроводность спеченного ДНА.

Значения теплопроводности от  $5 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$  до  $50 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$  характерны и для поликристаллических алмазных пленок с размером кристалла 3–5 нм; действительно, они составляют  $12 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$  [41],  $13 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$  [101] и от 4,5 до  $13,7 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$  [102].

Если предположить, что теплопроводность ядра наноалмаза составляет  $2000 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ , то при анализе результатов как для теплопроводности поликристаллического материала получается теплопроводность границ между наноалмазами в композите порядка 1–4  $\text{ГВт/(м}^2\cdot\text{К)}$ . Такие цифры, по-видимому, характерны для всех наноразмерных объектов [103].

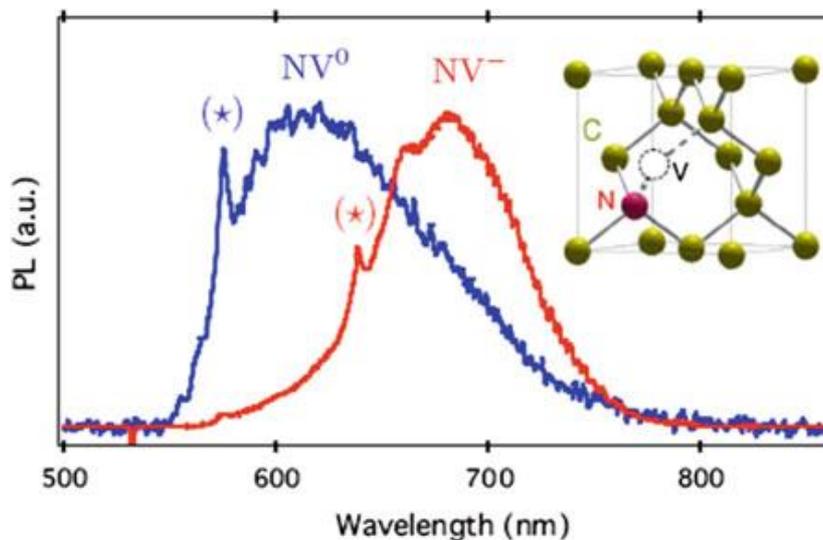
### **1.10 Дефекты в алмазе.**

Алмазные наночастицы, содержащие центры отрицательно заряженных азотных вакансий ( $NV^-$ ), обладают уникальными химическими, оптическими и спиновыми свойствами в широком диапазоне приложений нанотехнологий. Например, алмазные наночастицы, содержащие  $NV$ -центры, хорошо известны как флюоресцентные наноалмазы для флюоресцентной визуализации.

Флюоресцентный наноалмаз, содержащий отрицательно заряженный центр вакансий азота ( $NV^-$ ), в последнее время привлекает большое внимание в широком спектре приложений нанотехнологий [104]. Такие алмазы обязаны своими квантовыми свойствами уникальному триплетному основному состоянию  $NV$ -центра, спин которого можно не только оптически обнаружить, но и оптически манипулировать им [105]. Наиболее примечательно, что  $NV$ -центр, запертый в алмазной матрице, сохраняет эти квантовые свойства и имеет время спиновой когерентности до 10 мс даже при комнатной температуре [106]. Сочетание химической инертности и биосовместимости делает его идеальным кандидатом для импорта квантовой физики в биологию и открывает новые территории и возможности для биоимиджинга [107]. Самое интересное представляют  $NV$ -центры, размещенные в алмазных наночастицах [108].

$NV$ -центр состоит из позиции углеродной вакансии, примыкающей к одному замещающему атому азота. Воображаемая линия, проходящая через позицию вакансии и атом азота, является осью симметрии, принимающей направление  $\langle 111 \rangle$  (рис. 1.4).

Симметрия центра NV принадлежит точечной группе  $C_{3v}$ . В алмазе валентные электроны углерода занимают  $sp^3$ -гибридизованные орбитали. В бездефектном алмазе все орбитали полностью заполнены двумя электронами. Если бы один атом углерода был удален из алмазной матрицы, он эффективно удалил бы 4 валентных электрона вместе с +4-заряженным ионным ядром. Этот дефект, известный как центр GR1, остается нейтральным по заряду и создает 4 дырки на ранее полностью заполненных орбиталях. Более того, если один из атомов углерода вблизи вакансии заменить атомом азота, то один лишний валентный электрон от атома азота заполнит одну дырку.



**Рис. 1.4.** Спектры ФЛ центра  $NV^0$  и центра  $NV^-$ . Бесфононная линия центра  $NV^0$  и центра  $NV^-$  составляет 575 нм и 637 нм соответственно. Вставка: Структура центра NV в алмазной решетке [109].

Этот нейтральный дефектный центр NV, известный как  $NV^0$ , имеет 3 дырки и нулевой суммарный заряд [110]. Кроме того, если этот дефектный центр захватывает один лишний электрон из богатого электронами источника, возможно, близлежащих дефектов или поверхности кристалла, то другая дырка аннигилирует. Этот центр  $NV^-$  теперь имеет 2 дырки и суммарный заряд -1. И нейтральный, и отрицательный NV-центры в алмазе обладают схожими оптическими свойствами для биовизуализации (например, красная флуоресценция и фотостабильность), но только отрицательный NV-центр продемонстрировал уникальные свойства для квантового зондирования.

Центр  $NV^0$  и центр  $NV^-$  дают красную флуоресценцию с нулевой фононной линией при 576 нм и 637 нм соответственно, как показано на рис. 1.4. Обе бесфононные линии сопровождаются широкими фононными боковыми полосами, смещенными в красную область примерно на 50 нм. Было также обнаружено, что центр  $NV^0$  может быть преобразован в центр  $NV^-$  в алмазе путем отжига в кислородной среде [111]. Поскольку оба

центра NV размещены в решетке алмаза, они фотостабильны по сравнению с другими органическими флюорофорами. [112]. Помимо отличной фотостабильности, наноалмаз биосовместим с животными [113-116]. Таким образом, NV-центры в наноалмазе обеспечивают долгосрочное отслеживание флюоресценции в биологических системах.

В 2002 г. был создан одиночный NV-центр в наночастицах алмаза для квантовой связи [117]. Позже Yu и соавторы [118] продемонстрировали, что алмазные наночастицы, содержащие несколько центров NV, применимы для визуализации клеточной флюоресценции.

С тех пор было проведено большое количество исследований, направленных на получение малых и ярких флюоресцирующих наноалмазов [119-122]. Для применения биовизуализации частица флюоресцирующего алмаза должна быть маленькой и содержать как можно больше NV-центров. NV-центры могут быть созданы путем облучения алмазных наночастиц высокоэнергетическими частицами (электронами, нейтронами, протонами, ионами гелия) с последующим отжигом в вакууме при 600–800 °С.

Облучение высокоэнергетическими частицами формирует вакансии в структуре алмаза, затем отжиг в вакууме позволяет этим вакансиям мигрировать и захватываться атомами азота с образованием NV-центров. Массовое производство флюоресцирующих наноалмазов было разработано для биомедицинских приложений в 2008 г. [123]. Более конкретно, порошки синтетических алмазов типа Ib (со средними размерами 35 и 140 нм соответственно) обычно содержат 100 частиц на миллион атомарно диспергированных атомов азота в качестве основной внутренней примеси.

Chang и др. [123] применил бомбардировку ионами He<sup>+</sup> с энергией 40 кэВ в дозе около  $1 \times 10^{13}$  ионов см<sup>-2</sup> на порошках синтетических алмазов типа Ib для создания радиационных дефектов. Отмечено, что ион He<sup>+</sup> обладает некоторыми достоинствами в качестве источника облучения. Во-первых, атомы гелия химически инертны, и встраивание этих атомов в решетку алмаза не приводит к существенному изменению фотофизических свойств флюоресцирующих наноалмазов. Во-вторых, атомы гелия обладают чрезвычайно высокой эффективностью повреждения, что позволяет снизить дозу ионного облучения.

Основываясь на теории функционала плотности, было предсказано, что концентрация NV-центров нелинейно увеличивается с размером кристалла [124]. Вероятность образования NV-центров в наноалмазе полученном методом НРНТ размером 30 нм составляла менее 5 % из-за аннигиляции вакансий на поверхности. Кроме того, был проведен количественный анализ размерного эффекта с использованием моделирования методом Монте-Карло [125]. Предсказанная вероятность образования NV-центров в наноалмазе размером 5 нм оказалась примерно в 4,5 и 25 раз ниже, чем для размеров 20 нм

и 55 нм соответственно. Хотя прогнозируется, что возможность создания NV-центров в более мелких частицах НА будет низкой, было предпринято много усилий для производства сверхмалых наноалмазов для биовизуализации. Например, Voudou и др. уменьшали размер флюоресцирующих наноалмазов путем дробления крупных частиц в шаровой мельнице [126, 127]. Исходным материалом был микроалмаз вместо наноалмаза, так как он предлагал длинный путь миграции вакансий, что значительно увеличивает вероятность захвата вакансии атомом азота. Вкратце, порошки микроалмазов облучали в линейном ускорителе частиц, состоящем из пучка электронов с энергией 10 МэВ. Затем облученные частицы отжигали при 750 °С с образованием флюоресцентных микроалмазов. Далее авторы применили измельчение для дальнейшего преобразования флюоресцентных микроалмазов в более мелкие частицы. Конечный размер размолотых частиц был менее 10 нм.

NV-центр в наноалмазе обладает уникальными оптическими свойствами (такими как фотостабильность и биосовместимость), а также спиновыми свойствами. Также показано, что частицы флюоресцирующих наноалмазов могут быть сопряжены с биомолекулами, что позволяет им служить средством доставки лекарств [128]. Таким образом, за последние десять лет флюоресцирующие наноалмазы успешно применялись для биовизуализации и квантового зондирования.

Трехмерное отслеживание в реальном времени в глубоких тканях с лучшим контрастом флюоресцентного изображения является одной из проблем биовизуализации. Сочетание метода оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) и многофотонной микроскопии предлагает возможное решение для оптической визуализации высокого разрешения под кожей [129].

Также ожидается, что NV-центр, размещенный в наноалмазе, найдет больше биологических применений для квантового зондирования в ближайшем будущем, поскольку спектр ОДМР чувствителен к изменениям магнитного поля, электрического поля, температуры и давления. Центр NV<sup>-</sup> в наноалмазе уже работал с микроволновым возбуждением и разрабатывался как нанозонд для измерения локальной температуры и магнитного поля соответственно. Для расширения диапазона работы в биомедицинской области необходимо разработать флюоресцирующие наноалмазы как полностью оптический нанозонд без микроволнового возбуждения [130]. Таким образом потенциальные варианты применений флюоресцирующих наноалмазов создадут новые прорывы в биовизуализации.

## 1.11 Выводы к главе 1

Как показывает краткий литературный обзор, к моменту начала исследований, результаты которых приведены в диссертационной работе (1997 г.) в литературе существовал обширный материал, связанный с исследованием фазового перехода графит-алмаз в классическом варианте в присутствии металлов катализаторов. В тоже время открытие новых форм наноуглерода диктовало необходимость изучить фазовые переходы графит-алмаз при высоких давлениях и температурах в углеродных наносистемах.

Что касается детонационного наноалмаза, то наибольший интерес для исследований, как в области возможных применений, так и с точки зрения фундаментальной науки, представляет раскрытие механизма спекания ДНА, приводящего к увеличению их размеров, механизма взрывной графитизации ДНА, определение скорости графитизации ДНА, поиск возможности спекания ДНА при более низких давлениях и температурах, в частности, путем модификации развитой поверхности ДНА, а также поиск способа изготовления крупных микрокристаллических алмазов (до 600 мкм) путем спекания ДНА.

Особое значение имеет анализ возможности использования при спекании химической модификации поверхности ДНА. Такая модификация, очевидно, может заметно повлиять на свойства полученных образцов.

Так же создание флуоресцирующих центров окраски в алмазах имеет несомненное важное научное и прикладное значение.

Это позволило следующим образом сформулировать **основную цель и задачи** диссертационного исследования:

**Цель** - 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 поставленной цели необходимо решить 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.

## Глава 2. Синтез алмаза из графита. Модификация шихты наноуглеродными материалами. Механизм роста.

В основу данной главы легли результаты статей [A1, A2, A3, A5, A19, П1].

Открытие новой аллотропной модификации углерода — фуллеренов [131] поставило вопрос о возможности структурного фазового перехода фуллерен — алмаз, по аналогии с переходом графит – алмаз, поскольку и в графите, и в фуллереновой молекуле каждый углеродный атом эквивалентно связан с тремя соседними, т.е. находится в  $sp^2$  гибридизованном состоянии [1]. С момента открытия метода синтеза фуллеренов в макроскопических количествах [132] были начаты экспериментальные исследования этого вопроса. Статья с названием «Фуллерен  $C_{60}$  тверже алмаза?» [5], в которой на основании теоретических оценок было высказано предположение, что модуль объемного сжатия фуллерена превосходит модуль алмаза, стимулировала исследования фазовых переходов в фуллеренах, происходящих при высоких давлениях, и несколько изменила их направленность. Сегодня можно считать установленным, что полимеризованные при высокотемпературной обработке и высоком давлении ( $T \approx 1000$  °С,  $P \approx 10$  ГПа) фуллереновые фазы  $C_{60}$  действительно являются конкурентами алмаза по твердости при сохранении большей пластичности [133]. Однако экономическая перспектива промышленного использования таких материалов остается под вопросом, поскольку типичные значения давлений для промышленного синтеза существующих твердых материалов (алмаза и нитрида бора) значительно ниже и лежат в диапазоне 4–8 ГПа [134, 135]. Непосредственно вопросам синтеза алмаза из фуллеренов уделялось значительно меньше внимания, хотя первый патент на замену графита фуллереном имеет приоритет от 1991 года [136]. Предположение о том, что замена графита фуллереном  $C_{60}$  при синтезе алмаза приведет к снижению параметров синтеза из-за искривленности поверхности кластера фуллерена и связанного с этим некоторого ”примешивания”  $sp^3$  гибридизации связей между атомами углерода, характерной для алмаза (на это прямо указано в известной монографии (см. [1], с. 61)), казалось перспективным. Однако полная замена графита фуллереном не подтвердила этого предположения. Оказалось [14], что синтез алмаза из фуллерена происходит даже при больших температурах ( $T > 1400$  °С) и давлениях ( $P > 6$  ГПа), чем из графита, а процент фазового перехода фуллерен–алмаз зависит от используемого металла-катализатора и может лишь для некоторых катализаторов достигать наблюдаемого при переходе графит–алмаз. Природа наблюдаемого эффекта сочетания определенного металла-катализатора и фуллерена осталась неясной.

## 2.1. Влияние экстракта фуллеренов C<sub>60</sub>+C<sub>70</sub> на фазовый переход графит–алмаз

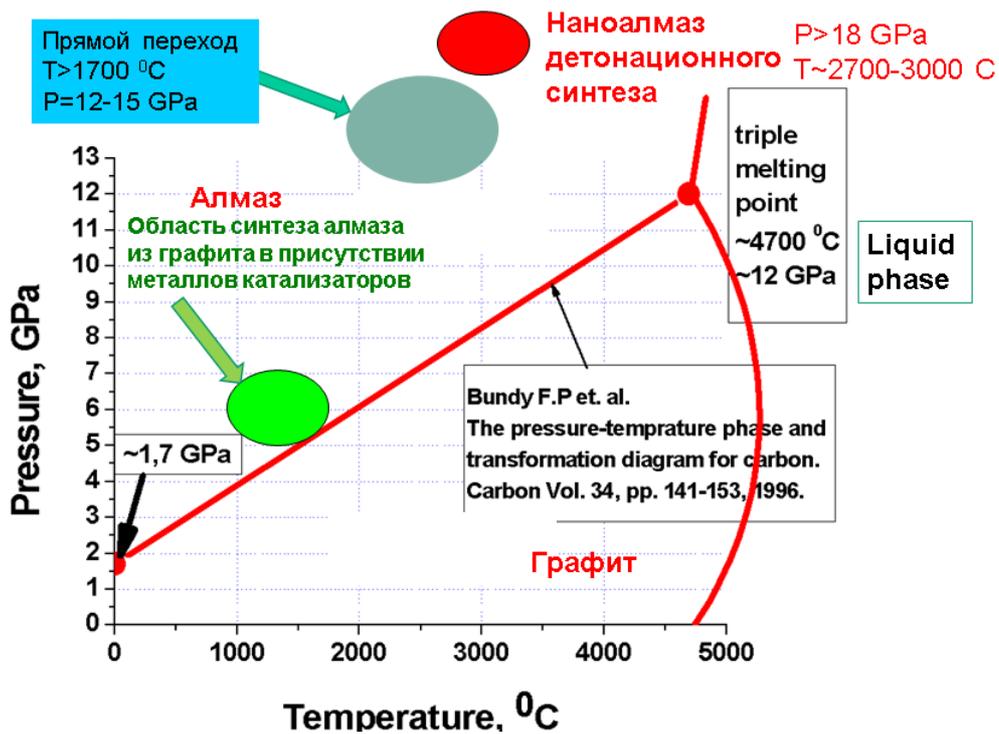
Мы предлагаем другой подход — использование фуллеренов в качестве акселератора фазового перехода графит-алмаз при стандартном процессе синтеза алмазов из графита в камерах высокого давления [137, 138].

Хотя до настоящего времени не существует общепринятой точки зрения на детали механизма синтеза алмаза из графита [139], большинство исследователей придерживаются модели, согласно которой кристаллы алмаза растут из углерода, растворенного в металле-катализаторе, поэтому температурный диапазон роста ограничен снизу температурой плавления металла и линией равновесия алмаз–графит на фазовой диаграмме углерода. Иногда встречаются отклонения от этого механизма, иллюстрирующие незавершенность модели [140]. Во-первых, встречаются указания на рост кристаллов из твердого раствора, образуемого углеродом и металлом-катализатором; во-вторых, рост кристаллов в ряде случаев происходит при температуре, значительно превышающей температуру плавления металла-катализатора, что не согласуется с принятой моделью.

Основываясь на первых результатах экспериментов, сообщаемых в статье [141], можно было предполагать, что растворение фуллерена в металле-катализаторе будет происходить при более низкой температуре, чем температура растворения графита, это в свою очередь должно приводить к снижению параметров синтеза алмазов. Более высокий химический потенциал искривленной поверхности молекулы фуллерена послужил основой такого предположения [142]. 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.

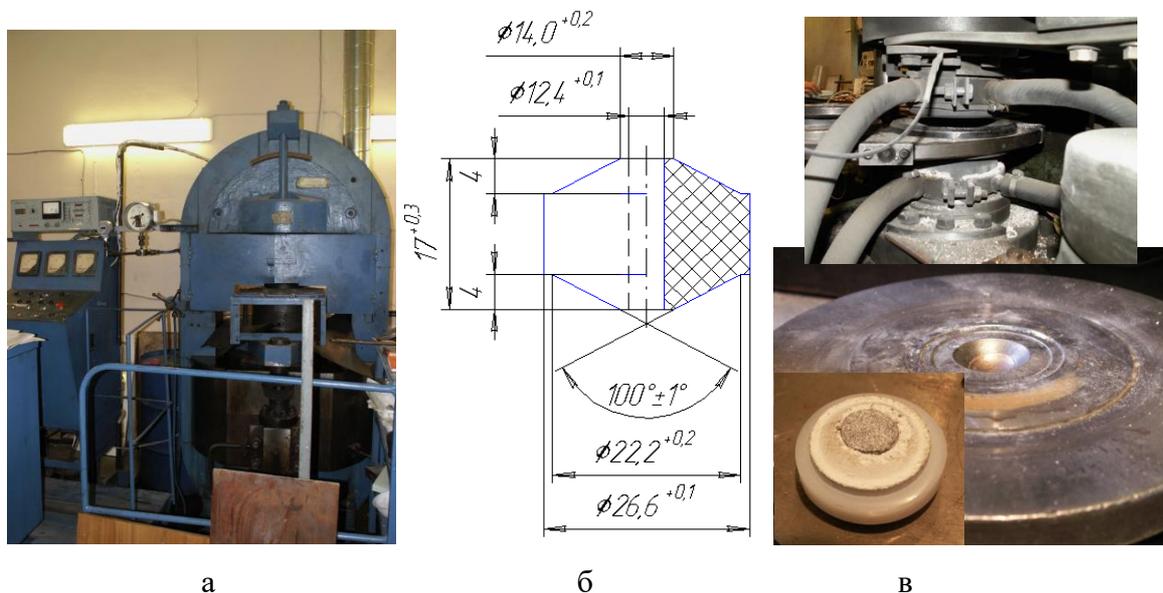
Результаты экспериментов, которые подтвердили справедливость такого подхода, изложены в этом параграфе. Некоторые технические подробности приведены в опубликованном патентном описании [137] и статье [138].

Область исследований по давлению и температуре лежит в области стабильности алмаза на фазовой диаграмме углерода в координатах давление-температура (рис. 2.1). Давления и температуры, используемые в опытах представлены зеленой областью в диапазоне 4.5-7.0 ГПа и температурами от 800 до 1600 °С.



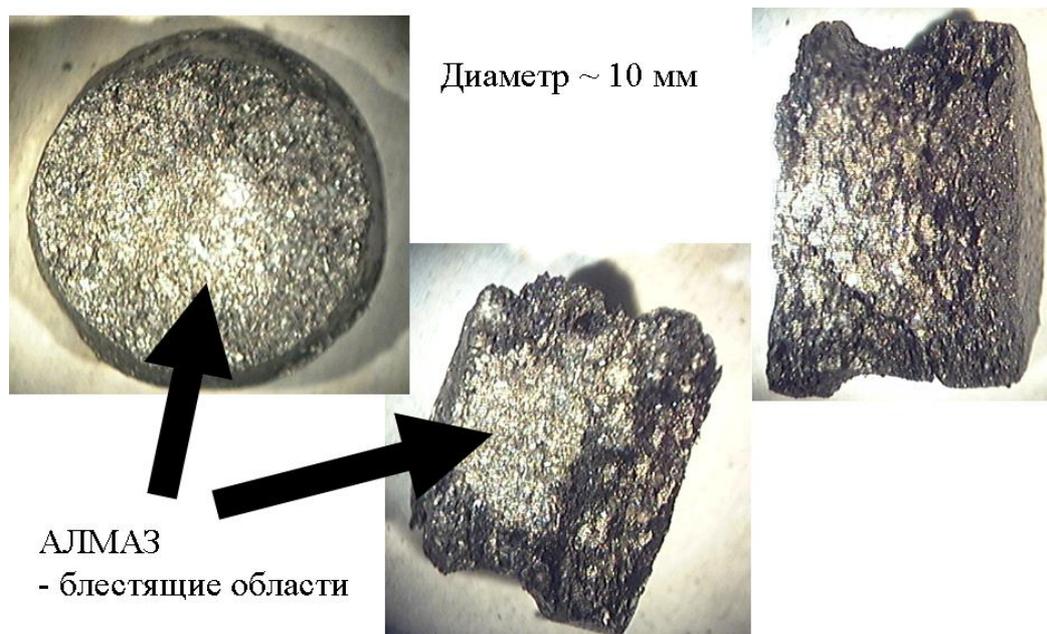
**Рис. 2.1.** Фазовая диаграмма углерода в координатах давление-температура. Зеленая область – область синтеза алмаза из графита в присутствии металлов-катализаторов.

Эксперименты были проведены на прессе усилием 10 МН в типовом аппарате высокого давления (АВД) с камерой, представляющей собой две усеченные полусферы объемом 4.4 см<sup>3</sup> (рис. 2.2).



**Рис. 2.2.** Пресс усилием 10 МН – а, схема в разрезе контейнера АВД «усеченная полусфера», размеры даны в мм - б, вид контейнера АВД изготовленного из CaCO<sub>3</sub> и твердосплавная матрица АВД для размещения в межплунжерном пространстве пресса – в.

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 (рис. 2.3) была применена типовая технология химического обогащения продуктов синтеза алмазов с последующей классификацией алмазов по крупности.



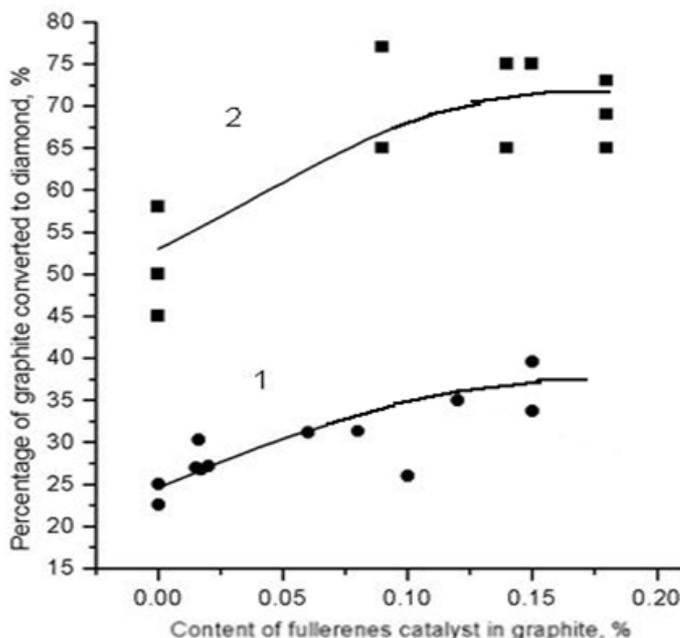
**Рис. 2.3.** Вид алмаз-содержащих спеков после синтеза.

На рис. 2.4. приведены результаты исследования эффективности перехода графит–алмаз при использовании добавки фуллеренов в количестве, лежащем в интервале  $10^{-2}$ – $3 \times 10^{-1}$  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  $C_{60}$ . Из рис. 2.4. 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.

Для проверки статистического разброса данных были проведены также исследования влияния фуллеренов на промышленных установках усилием 6.3 МН в аппарате высокого давления при давлении 5.5 ГПа при температуре в области термодинамической устойчивости алмаза.

Были проведены четыре серии испытаний (а–г) при одном и том же составе шихты,

отличающихся в незначительных количествах только содержанием фуллеренов: а) 780 опытов без фуллеренов; б) 1740 опытов с использованием фуллеренов в количестве 0.15%; в) 1710 опытов с использованием фуллеренов в количестве 0.225%; г) 1780 опытов с использованием фуллеренов в количестве 0.3%.



**Рис. 2.4.** 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).

Усреднение данных по сериям показало, что процент перехода графит–алмаз составляет 50.5, 56.5, 66.1, 60.2% соответственно. Результаты рассева по крупности и сводные данные, усредненные по сериям, приведены на рис. 2.5. Из рис. 2.5 видно, что при использовании добавления фуллеренов не возникает существенного перераспределения алмазов по размеру, увеличение фазового перехода графит-алмаз происходит при всех крупностях синтезируемых алмазов. Поскольку время синтеза во всех сериях одинаково, то можно сделать предположение об увеличении скорости фазового перехода графит-алмаз.

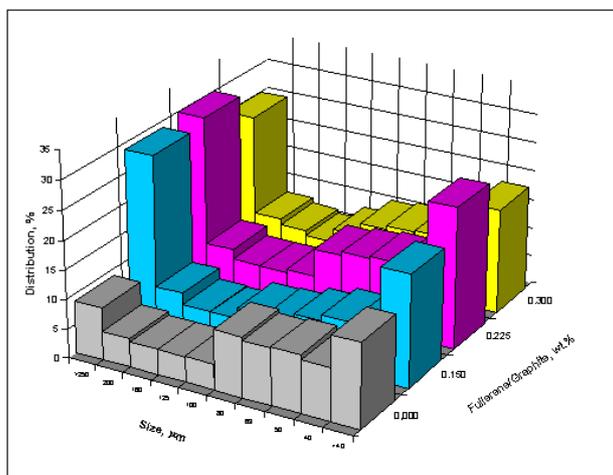
На основании проведенных испытаний можно сделать следующие выводы.

Фуллерены проявляют акселерирующий эффект при синтезе алмаза из графита в присутствии стандартных металлов-катализаторов.

Добавление фуллеренов в графит позволяет увеличить степень фазового перехода графит–алмаз до 35% при синтезе при давлении 4.5 ГПа и до 75% при давлении 5.5 ГПа чем

при использовании чистого графита.

Испытания, проведенные на больших сериях, показали, что использование фуллеренов в качестве добавки в графитовую шихту может быть экономически целесообразно в условиях промышленного синтеза алмазов.



**Рис. 2.5.** Диаграмма распределения по размеру алмазов для серии испытаний ”а”–”г” на промышленных установках усилием 6.3 МН. Интеграл распределения представляет собой процент перехода графит–алмаз для каждой серии при различном содержании фуллеренов.

**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.

## **2.2. Влияние фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> на фазовый переход графит–алмаз при высоком давлении и высокой температуре.**

В этом параграфе рассматривается влияние фуллеренов на фазовый переход графит–алмаз при высоком давлении и высокой температуре (НРНТ). Показано, что модификация шихты фуллеренами увеличивает процент фазового перехода в 1,30-1,45 раз при относительно низком давлении (4,5 ГПа) и температуре (около 1200 °С).

Через год после того, как Kraetschmer и Huffman сообщили о своем дуговом методе получения фуллеренов [132], R.S. Ruoff и A.L. Ruoff [5] опубликовали работу с названием "Является ли  $C_{60}$  тверже алмаза?". Она стала отправной точкой в исследованиях фуллеренов как материала для синтеза сверхтвердого углерода. В течение предыдущих лет было подтверждено, что некоторые фазы полимеризованных фуллеренов, полученные при температуре около  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  и давлении около 13 ГПа, действительно обладают свойствами твердости, близкими к алмазу. Было показано, что 3D полимеры  $C_{60}$  обладают не только высокой твердостью, сравнимой с алмазом, но и необычной пластичностью [133]. В некоторых случаях сообщалось о твердости, даже превышающей твердость алмаза [8]. Также были попытки использовать фуллерены в качестве исходного углеродного материала, заменяющего графит, для синтеза алмаза промышленным методом высокого давления - высокой температуры (НРНТ). Ожидалось, что частичная  $sp^3$ -связь атомов углерода в молекуле  $C_{60}$  будет способствовать синтезу и позволит снизить рабочее давление и температуру.

Анализ доступной нам литературы показал, что первый патент на использование фуллеренов в НРНТ синтезе алмаза был подан в 1991 году [136], где в качестве исходного материала был предложен фуллерен. В работе [14] было показано, что  $C_{60}$  может быть использован в качестве источника углерода в металлокаталитическом синтезе алмаза при гидростатическом давлении 6,7 ГПа при температуре от 1200 до  $1850\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Однако никаких преимуществ замены графита фуллеренами обнаружено не было, и выход алмазов был таким же, как и из графита. В параграфе 2.1 мы показали, что были проведены исследования, в которых фуллерены добавлялись в небольших количествах к графиту в качестве акселератора фазового перехода графит-алмаз [137, 138]. Было обнаружено, что эффект влияния фуллеренов достаточно выражен. Он не зависел от вида использованного для добавления фуллерен содержащего материала. Добавление фуллереновой сажи, полученной дуговым методом, или смеси фуллеренов  $C_{60}/C_{70}=85:15$  обеспечивало аналогичный эффект увеличения процента фазового перехода графит-алмаз.

В данном параграфе рассмотрено продолжение экспериментов в направлении изучения влияния фуллеренов на фазовый переход графит-алмаз в условиях высоких давлений и температур (НРНТ) [143, 144].

Эксперименты проводились в аналогичной описанной на рис 1.2. коммерческой камере высокого давления, состоящей из двух усеченных полусфер объемом  $4,4\text{ см}^3$ , с использованием пресса с аксиальным усилием 10 МН.

Рабочее давление в камере составляло 4,5 ГПа, а температура  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В качестве исходного материала использовалась смесь графита и эвтектики Ni-Mn в качестве

катализатора. Камера нагревалась переменным током с частотой 50 Гц в режиме стабилизированной мощности с погрешностью стабилизации менее 1%. В качестве добавок в графит использовались фуллерены  $C_{60}$  с чистотой 99,5% и  $C_{70}$  с чистотой 98,0%, полученные дуговым методом. Концентрация фуллеренов подбиралась в диапазоне  $0,09 \pm 0,005\%$ ,  $0,1509 \pm 0,005\%$  и  $0,309 \pm 0,005\%$  от массы графита.

С целью рандомизации эксперимента было проведено две серии экспериментов с каждым фуллереновым модификатором, время синтеза при добавлении  $C_{60}$  составляло 10 мин, а время синтеза при добавлении  $C_{70}$  - 5 мин. Каждая экспериментальная серия включала 40 опытов с 10 контрольными, в которых фуллерен не использовался. Все опыты проводились в одной и той же камере высокого давления. Контрольные серии чередовались с экспериментами с различными концентрациями фуллеренов 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 прогоне. Для каждого значения концентрации фуллеренов мы проводили 10 опытов, и общая масса графита составляла около 60 г для каждого значения концентрации фуллеренов.

Давление в гидравлической системе пресса поддерживалось постоянным, в пределах 1 % погрешности, в течение каждой экспериментальной серии.

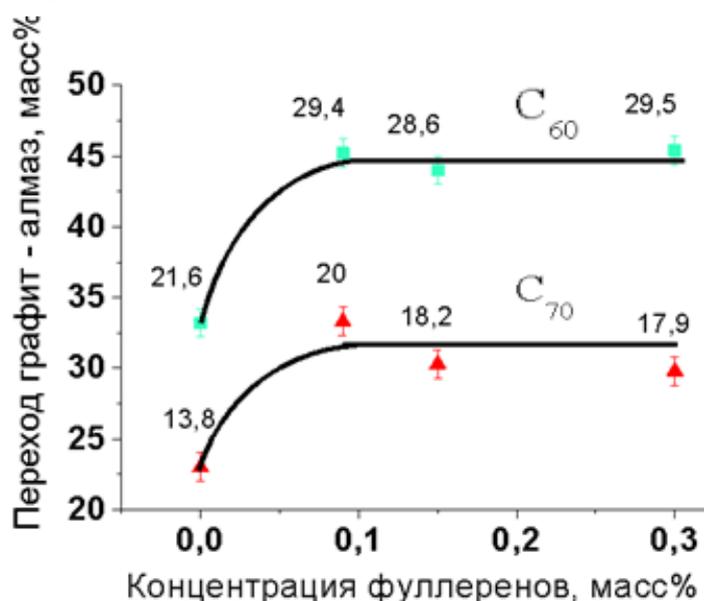
После завершения процесса синтеза серии были разделены на группы с одинаковым содержанием фуллеренов. Химическая экстракция алмазов, измерение веса кристаллов и их распределения по размерам были методически аналогичны тем, которые используются в коммерческих целях. Общий выход алмазов определялся как отношение общего веса кристаллов алмаза к исходному весу графита. Гистограммы распределения по размерам были построены с погрешностью в 1% для каждой фракции алмазов.

Константы решетки алмаза были измерены методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku с использованием излучения  $Cu K_{\alpha}$ . Для градуировки был использован метод внутреннего стандарта с использованием чистого кремния 99,9998 массовых % (постоянная решетки  $a = 5,43054 \text{ \AA}$ ). Образцы готовились путем смешивания кремния и синтезированного алмаза в спирте с добавлением глицерина таким образом, чтобы порошок кремния обволакивал кристаллы алмаза. Эта густая влажная смесь помещалась в кювету, и ее поверхность сглаживалась, чтобы сделать препарат как можно более плотным. Разделения алмаза и кремния по глубине не наблюдалось. Кювета помещалась в специальное приспособление для вращения образца в плоскости, нормальной к плоскости сканирования. Константы решетки рассчитывались методом наименьших квадратов с погрешностью в периоде решетки менее  $0,0001 \text{ \AA}$ .

Габитус кристаллов изучался на электронном микроскопе SEM ABT-55 Akashi Beam Technology, Япония и под оптическим микроскопом. Прочность алмазных кристаллов определялась как сила, необходимая для разрушения отдельных кристаллов, помещенных между двумя наковальнями. Исследование проводилось на массиве из 100 алмазных кристаллов, полученных из экспериментов для каждой концентрации фуллеренов и контрольного опыта. Погрешность измерения силы составила около 0,5 Н.

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 в параграфе 2.1. для смеси  $C_{60}+C_{70}$  и фуллереновой сажи [138].

На рис. 2.6. 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  $C_{70}$ .



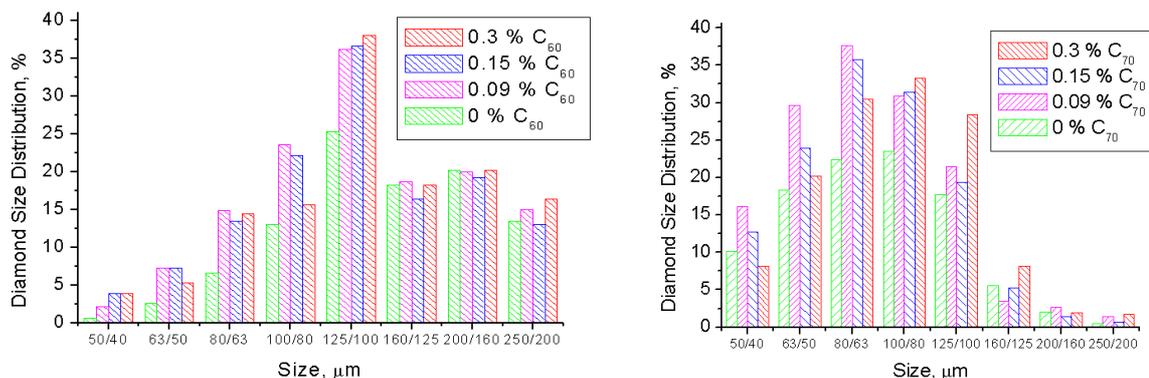
**Рис. 2.6.** Процент фазового перехода графит-алмаз в зависимости от концентрации фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в графите; время синтеза 10 мин для  $C_{60}$  и 5 мин для  $C_{70}$ . Масса алмазов (в граммах) указана рядом с каждой экспериментальной точкой. Каждая точка является результатом 10 синтезов.

Неудивительно, что абсолютное значение выхода алмаза ниже, чем в промышленном процессе (при 5,5 ГПа), поскольку мы использовали более низкое давление (4,5 ГПа).

Тот факт, что введение различных фуллеренов дает сходные результаты, указывает на

реалистичность гипотезы, предложенной нами, что фуллерен способствует преобразованию графита в алмаз из-за подобной структуры его поверхности (наличии искаженной кривизной поверхности гибридизацией  $sp^n$ ) для всех видов фуллеренов.

Распределение алмазов по размерам, представленное на рис. 2.7, также подтверждает эту гипотезу. Действительно, количество алмазов практически всех размеров увеличивается при росте процента фуллеренового модификатора.

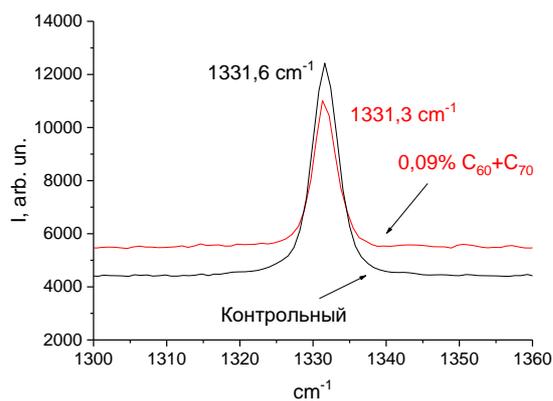
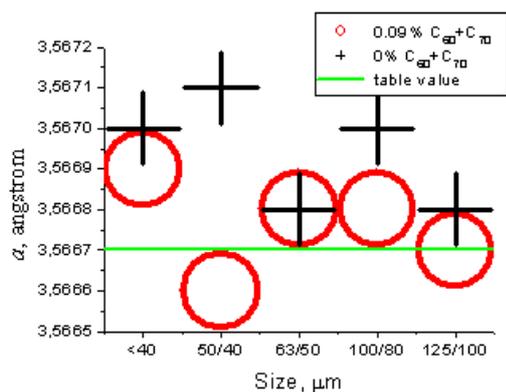


**Рис. 2.7.** Распределение алмазов по размерам; вставки показывают концентрацию фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  соответственно.

На рис. 2.7. 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 во всех диапазонах 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.

Во-первых, постоянная решетки кристаллов алмаза, полученных при добавлении фуллеренов, практически такая же, как и кристаллов алмаза, полученных без добавления фуллеренов. Однако она имеет тенденцию приближения к величине постоянной решетки близкой к  $3,5667 \text{ \AA}$ , что является типичным справочным значением для классических высококачественных природных алмазов (рис. 2.8а).



a

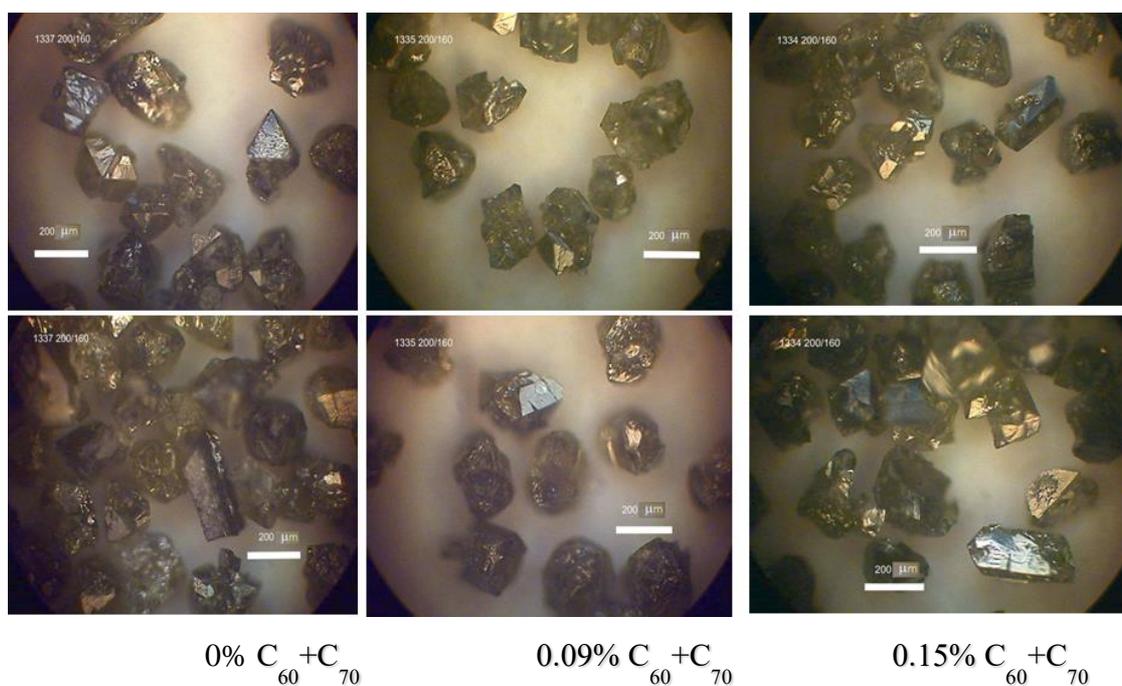
b

**Рис. 2.8.** a - Величины постоянной решетки алмазов различного размера: (черные  $\oplus$ ) контрольные опыты, (красные  $\bigcirc$ ) эксперименты с содержанием экстракта фуллеренов 0,09% от массы графита. Зеленая линия на рис. 2.8a – 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).

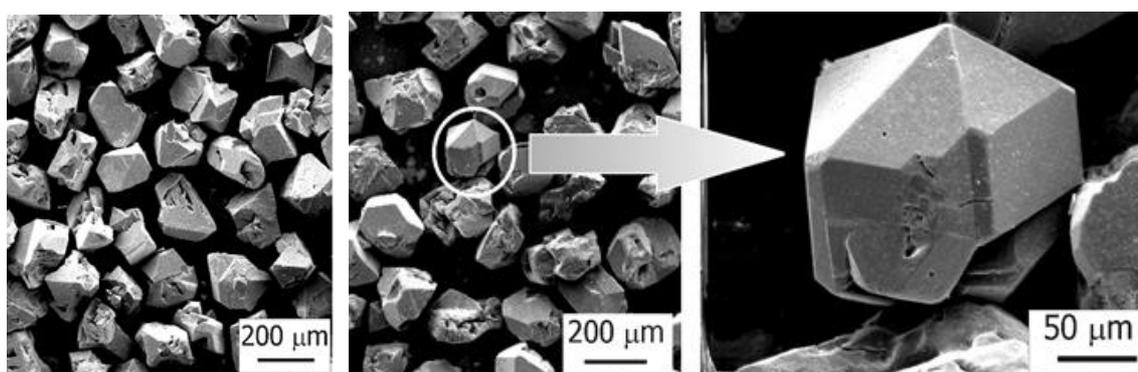
Факт того, что дефекты, возникающие из-за встраивания атомов металла катализатора в решетку алмаза, могут несколько увеличить постоянную решетки по сравнению с решеткой природного алмаза известен. В тоже время добавление фуллеренов может влиять на фазовый переход графит-алмаз так, что рост алмазных зерен происходит по другому механизму и при этом в алмазах снижается концентрация таких дефектов. Исследование комбинационного рассеяния света показало практически полное соответствие положения рамановского пика для алмаза величине  $1332 \text{ cm}^{-1}$  как контрольных, так и алмазов полученных при добавлении фуллеренов (рис. 2.8b).

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, фуллереновая добавка не ухудшила морфологию (рис. 2.9).



a



$0\% \text{C}_{60} + \text{C}_{70}$

$0.09\% \text{C}_{60} + \text{C}_{70}$

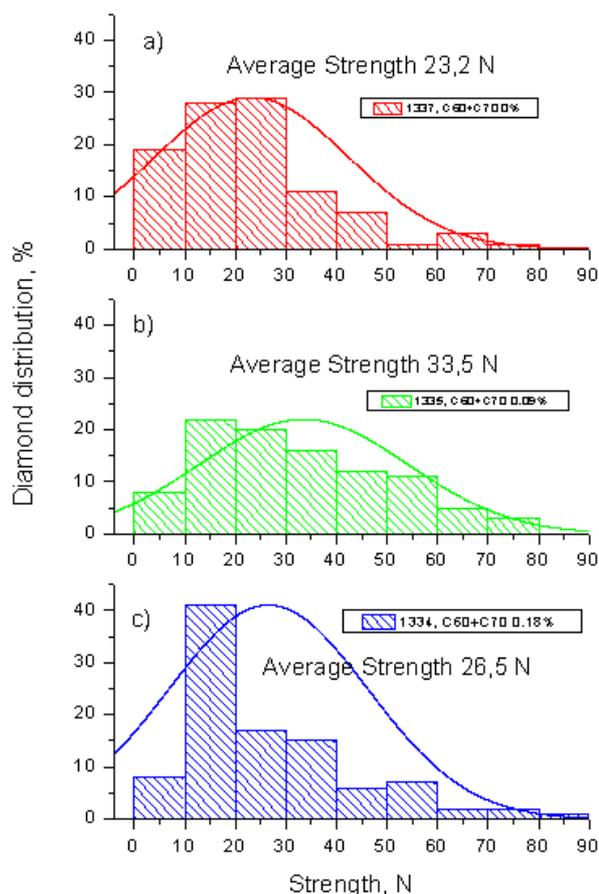
b

**Рис. 2.9.** а - Изображение в оптическом микроскопе кристаллов алмаза полученных без и с добавкой фуллеренов (два изображения для контрольного образца и для каждой концентрации фуллеренов). Масштабная линейка 200 мкм. б - СЭМ изображение кристаллов алмаза, синтезированных без и с добавкой фуллеренов. Концентрация фуллеренов указана под соответствующими изображениями.

Мы считаем, что это результат одинаковой скорости роста кристаллов алмаза без и с добавкой фуллеренов. Только количество алмазов увеличивается за счет добавления фуллеренов, как это было отмечено в работе [138].

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. 2.10).



**Рис. 2.10** Распределение прочности алмазов размером 200/160  $\mu\text{m}$ , полученных в экспериментах с использованием смеси фуллеренов  $\text{C}_{60}+\text{C}_{70}$  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.

Этот факт является следствием одинакового габитуса поскольку при этом сопоставимое количество кристаллов алмаза имеет сходные грани. Конечно, небольшое количество кристаллов алмаза, подвергнутых испытаниям (100 для каждой концентрации фуллеренов) недостаточно для корректного статистического вывода. Тем не менее, мы не обнаружили никакого систематического ухудшения прочности, а даже наблюдается незначительный рост. Например, для концентрации добавки экстракта фуллеренов в размере 0.09% средняя прочность возрастает до 33,5 Н (рис. 2.10b) по сравнению с 23,2 Н для контрольного опыта (рис. 2.10a). Поскольку прочность сильно зависит от количества дефектов, можно сделать вывод, что экспериментальные данные по прочности коррелируют с морфологией, параметром решетки кристаллов алмаза и рамановскими

спектрами алмазов, полученных с использованием фуллеренов.

Поскольку качество кристаллов алмаза в значительной степени определяется процессом зарождения, эти экспериментальные результаты согласуются с предположением о роли фуллеренов как акселераторов фазового перехода в процессе НРНТ синтеза алмаза из графита.

**Итак, в данном параграфе показано,** что добавка фуллеренов увеличивает выход алмаза из графита в стандартных условиях синтеза алмаза при высоком давлении и высокой температуре. 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 ускорения фазового перехода в процессе роста кристалла алмаза.

Прочность и габитус кристаллов алмаза, полученных при добавке фуллеренов не ухудшаются по сравнению с НРНТ синтезом алмаза без фуллереновой добавки, 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 фуллереновой добавки. 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.

### **2.3 Влияние углеродных наноматериалов на фазовый переход графит–алмаз при высоких давлениях и температурах**

В параграфах 2.1 и 2.2 было показано, что модификация стандартной шихты (металл-катализатор + графит) для синтеза алмазов при высоких давлениях и температурах в АД типа „наковальня с лункой“ небольшим количеством фуллеренов приводит к увеличению выхода алмазов в 1.3-1.4 раза. Концентрация фуллеренов при этом варьировалась от 0.045 до 0.3 мас. % от массы графита, а синтез алмазов проводился при давлении 4-4,5 ГПа в камере объемом 4 см<sup>3</sup> [143, 144].

В настоящей части работы на основании экспериментальных данных делается попытка раскрыть механизм влияния модификации шихты фуллеренами фазовый переход графит–алмаз в условиях НРНТ синтеза алмаза из графита в присутствии металлов-катализаторов.

Для этого используются различные условия синтеза в широком интервале температур, аналогичные работам [145, 146]. Также проведено сравнение влияния модификации шихты фуллеренами и добавления природных микрокристаллических алмазов в шихту на синтез алмазов при высоких давлениях и температурах.

Были сделаны сравнительные серии экспериментов по синтезу алмазов из варьируемых по составу смесей металла-катализатора, графита и вещества третьей фазы при различных условиях синтеза.

Во всех экспериментах в качестве металла-катализатора использовался сплав никель–марганец с соотношением компонентов 50/50, что соответствует эвтектике с температурой плавления 1040 °С при нормальном давлении. Графит марки ЭГ15 был просеян через сито и имел размер зерен менее 800 мкм.

В качестве третьей фазы использовались экстракт фуллеренов — смесь фуллеренов C<sub>60</sub> 85 % и C<sub>70</sub> 15 % — и натуральные микрокристаллические алмазы.

Используемые в экспериментах составы шихты для синтеза с указанием соотношения компонентов по массе приведены в таблице 2.1.

Для достижения равномерного распределения веществ в шихте использовались смесители со смещенной осью вращения. Для всех составов шихта массой 200 г. смешивалась в течение 1 ч.

Давление 5 ГПа создавалось в камере высокого давления типа „наковальня с лункой“ в прессе ДО137А с усилием 5 МН. Рабочий объем камеры составлял 2 см<sup>3</sup>. Температура в камере высокого давления задавалась переменным электрическим током, пропускаемым через торцевые нагревательные шайбы и непосредственно через шихту. Все эксперименты были проведены в режиме стабилизации электрической мощности.

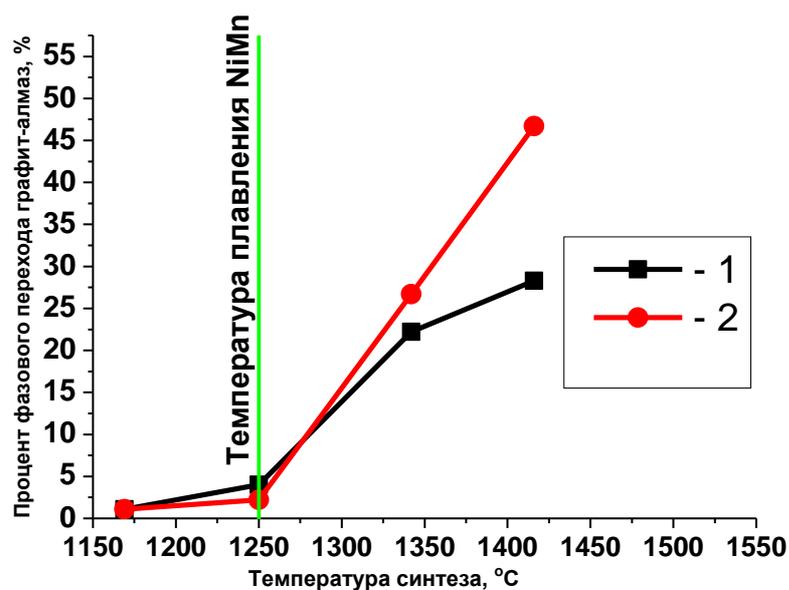
Для каждого состава и для каждого режима синтеза проводилось по 20 пресс-спеканий. Эксперименты с разными составами при каждой определенной температуре (мощности) выполнялись последовательно по пять в поворотном столе пресса для устранения погрешности, связанной с износом блок-матриц высокого давления. Для каждого пресс-спекания в процессе синтеза регистрировалось давление в масляной системе пресса, линейное вертикальное перемещение плунжера пресса, ток и напряжение нагрева. На основании записанных данных проводилась отбраковка алмазосодержащих спеков так, чтобы в дальнейшем рассмотрение попали спеки изготовленные в идентичных условиях (по величинам регистрируемых параметров).

**Таблица 2.1.** Состав шихты, используемой в экспериментах

Состав	Концентрация графита, масс. %	Концентрация NiMn, масс. %	Концентрация фуллерена (масс. % от массы графита)	Концентрация алмаза (масс. % от массы графита)
1 (контрольный)	70	30	–	–
2	70	30	0.045	–
3	70	30	0.225	–
4	70	30	0.5	–
5	70	30	–	0.5
6 (контрольный)	50	50	–	–
7	50	50	0.045	–

После отбраковки оставалось порядка 12-15 спеков, которые затем дробились, и проводилось химическое обогащение алмазов с удалением металла, графита, неалмазного углерода и карбидов из дробленых спеков. Полученные таким образом алмазы взвешивались и рассеивались через систему сит для оценки распределения алмазов по размерам.

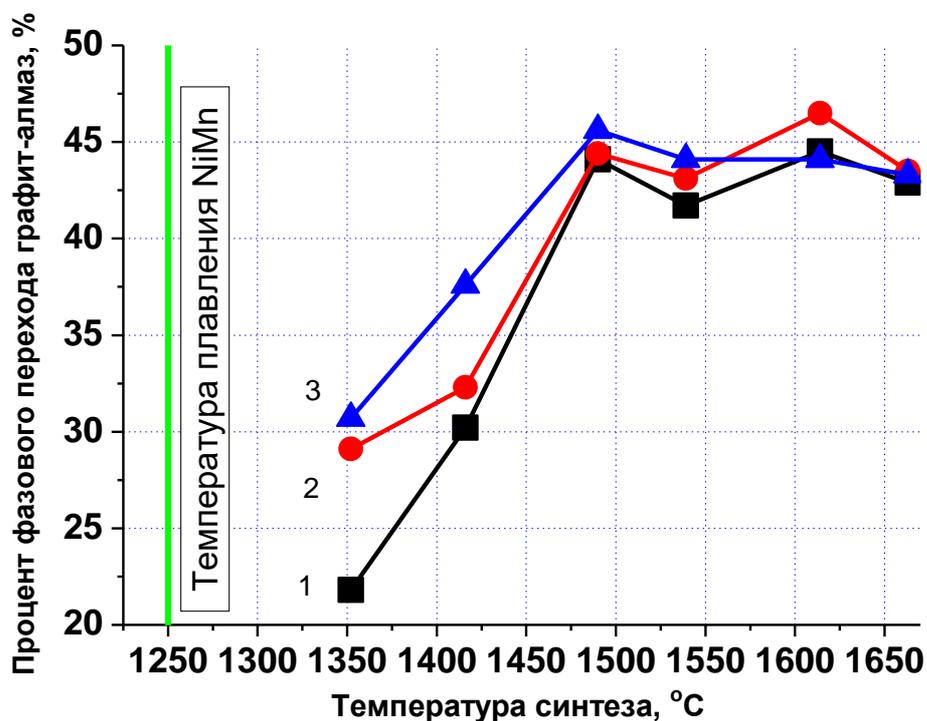
На рис. 2.11 и 2.12 показаны зависимости процента фазового перехода графит алмаз при различных температурах синтеза. Рис. 2.11 соответствует составу 50 мас. % графита и 50 мас. % металла-катализатора NiMn, рис. 2.12 — 70 мас. % графита и 30 мас. % NiMn, при этом максимальный весовой выход алмазов после одного спекания при двух различных соотношениях металл/графит одинаков, а максимальный процент фазового перехода графит алмаз различен и составляет 55 и 44 % соответственно. Это означает, что эксперименты проводились при избыточной концентрации металла-катализатора по отношению к графиту.



**Рис. 2.11.** Переход графит алмаз при различных температурах синтеза. 1 — состав 6 (контрольный) таб. 2.1, 2 — состав 7 таб. 2.1.

Из рис. 2.11 видно, что при температуре ниже 1250 °C не происходит образования алмазов. Это связано с тем, что при давлениях, при которых проводится синтез, металл-катализатор не плавится при температурах ниже 1250 °C и не проявляет своих каталитических свойств. На рис. 2.12 при температуре выше 1500 °C процент перехода графит алмаз перестает зависеть от температуры и достигает максимального значения, которое во всех опытах не различается более чем на 4 %. Это обстоятельство связано с тем,

что при переходе графита (плотность 2.23 г/см<sup>3</sup>) в алмаз (плотность 3.52 г/см<sup>3</sup>) объем шихты в камере высокого давления значительно падает, а вместе с тем падает и давление.



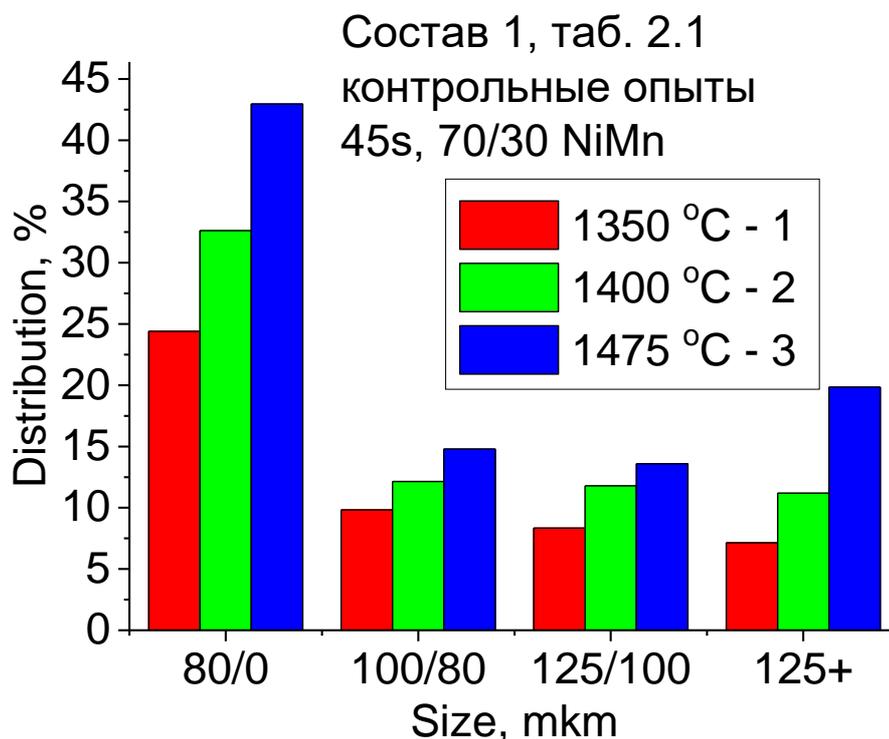
**Рис. 2.12.** Переход графит алмаз при различных температурах синтеза. 1 — состав 1 (контрольный), 2 — состав 2, 3 —состав 5. Составы указаны в таблице 2.1.

Таким образом, для того чтобы наблюдать количественные эффекты, связанные с модификацией шихты различными материалами, по интегральному массовому выходу алмазов для данной камеры высокого давления, необходим ряд условий: 1) температура должна быть выше температуры плавления металла-катализатора; 2) необходимо давление, соответствующее давлению термодинамической стабильности алмаза; 3) температура и время должны быть выбраны так, чтобы выход алмазов определялся составом шихты, а не техническими ограничениями процесса синтеза и типом камеры высокого давления.

В данном случае увеличение процента перехода графит–алмаз за счет модификации шихты фуллеренами или добавления микроалмазов проявляется при температурах от 1300 до 1500 °C при времени синтеза 45 с.

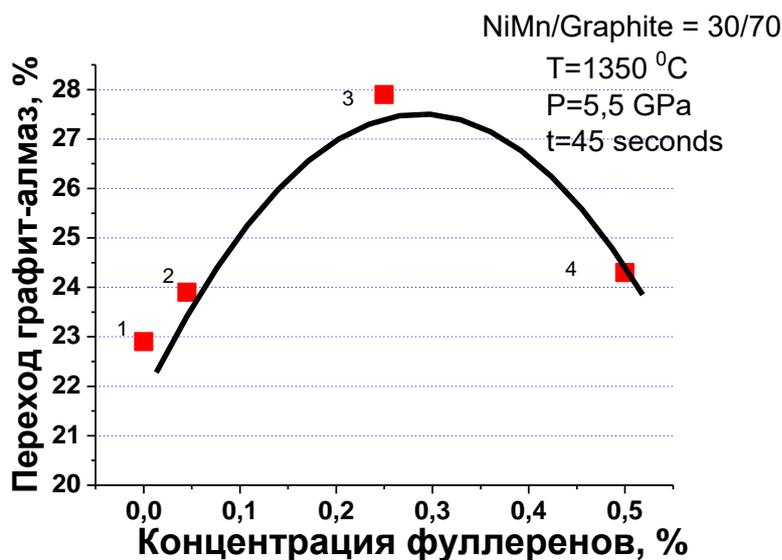
На рис. 2.13 представлены распределения по размерам алмазов, полученных при различной температуре синтеза. Из рисунка видно, что при различных температурах синтеза распределение алмазов по размерам не меняется, с ростом температуры лишь увеличивается интегральное значение процента перехода графита в алмаз. По-видимому, это обстоятельство объясняется тем, что при повышении температуры увеличивается доля

шихты, в которой происходит синтез алмазов и/или растет скорость роста алмазов из графита.

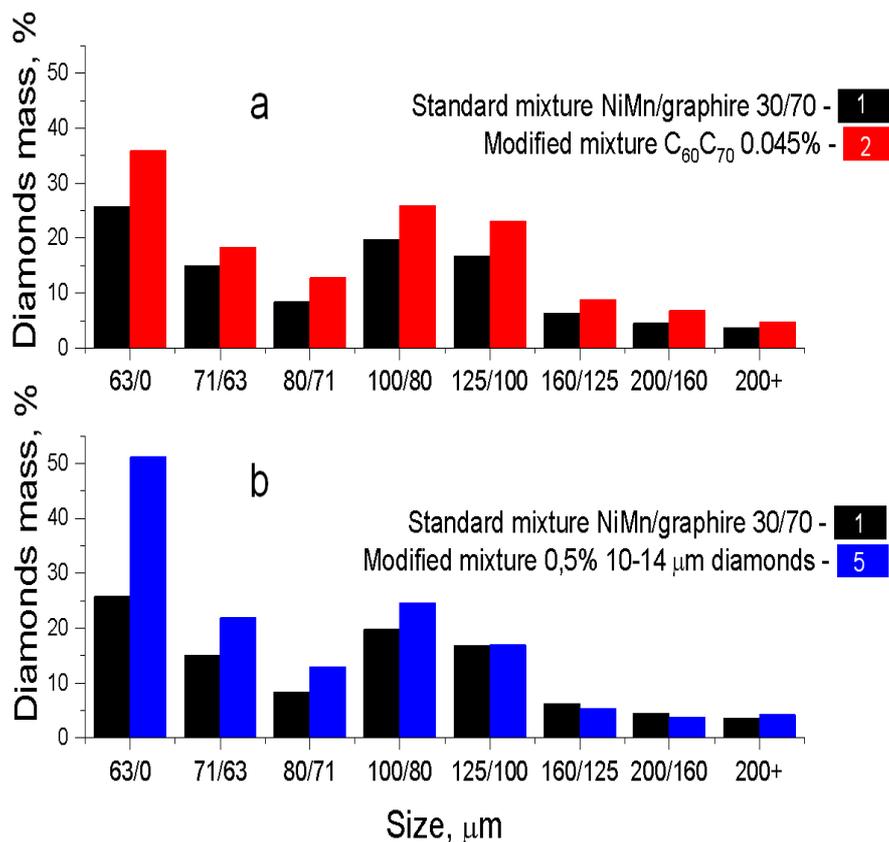


**Рис. 2.13.** Массовое распределение по размерам алмазов, полученных из шихты состава 1 таб. 2.1 (контрольный) при различных температурах синтеза.  $T$ , °C: 1 — 1350, 2 — 1400, 3 — 1475. Распределение построено с учетом процента перехода графита в алмаз.

Концентрационная зависимость процента перехода графита в алмаз, полученная при температуре 1350 °C, приведена на рис. 2.14. Как и в [143], при концентрации экстракта фуллеренов  $C_{60} + C_{70}$  в графите от 0 до 0.3 % наблюдается максимум процента перехода графита в алмаз в зависимости от содержания фуллеренов в шихте. Можно предположить, что дальнейшее увеличение концентрации фуллеренов не приводит к увеличению выхода алмазов, поскольку в [14] сообщается, что из фуллеренов с никелем или со сплавом кобальта алмазы невозможно получить или процент перехода фуллеренов в алмаз существенно меньше, чем из графита. А также в [147] делается вывод, что существенного различия при синтезе алмазов из графита и фуллеренов с NiMnCo-катализатором не наблюдалось. По-видимому, в наших экспериментах спонтанное образование алмазов из графита в присутствии металлов-катализаторов является основным процессом, а модификация графита фуллеренами влияет лишь на объёмную долю этого процесса.



**Рис. 2.14.** Переход графит-алмаз при различных концентрациях фуллерена при модификации графита. Составы шихты 1-4 (см. таблицу 2.1). Температура синтеза 1350 °C



**Рис. 2.15.** Массовое распределение по размерам алмазов, полученных при температуре синтеза 1350 °C 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.

На рис. 2.15 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. 2.15, *a*) и шихты, содержащей 0.5 мас. % микроалмазов (рис. 2.15, *b*), 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. 2.15, *a*), 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. 2.15, *b*), 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 и, во-вторых, наращивание алмазов на микрокристаллических затравках.

Приведем здесь оценку количества добавленных в контрольную (NiMn/графит в соотношении 30/70) шихту 0.5 мас. % от массы графита 10-14 мкм алмазов (затравок), их возможного конечного размера и скорости роста на затравках. Предположим, что средний размер микрокристаллического алмаза  $d = 12$  мкм и кристалл является шаром. Тогда объем одного кристалла равен (уравнение 2.1)

$$V_{\text{dia}} = \frac{4}{3} \pi \left( \frac{d}{2} \right)^3 \approx 9 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \quad (2.1)$$

Масса загрузки шихты в контейнере составляет  $M_c = 2.7$  г, где доля графита  $f_G = 0.695$ , доля микроалмазов  $f_D = 0.005$  и доля NiMn  $f_{\text{NiMn}} = 0.3$ . При плотности алмаза, равной  $\rho = 3.52$  г/см<sup>3</sup>, количество кристаллов микроалмаза  $N$  в одном контейнере составляет (уравнение 2.2) порядка

$$N = \frac{M_{\text{dia}}}{m_{\text{dia}}} = \frac{M_c f_G f_D}{V_{\text{dia}} \rho} \approx 3 \cdot 10^6 \quad (2.2)$$

где  $M_{\text{dia}}$  — суммарная масса микрокристаллических алмазов в одном спеке,  $m_{\text{dia}}$  — масса одного кристалла микроалмаза.

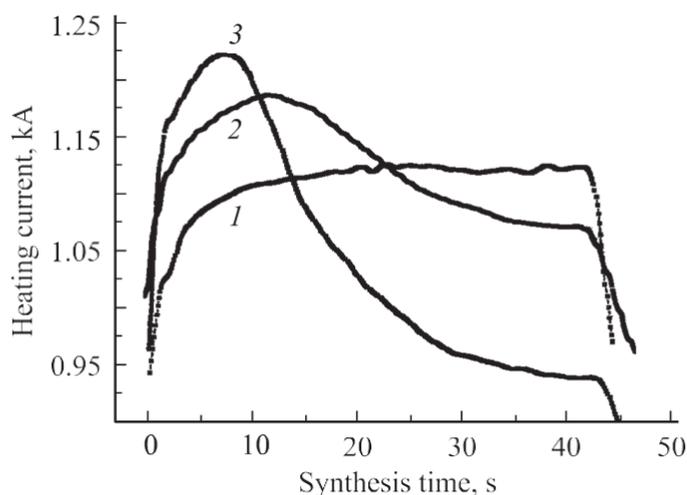
Далее предположим, что, во-первых, все кристаллы микроалмаза сохранились и не перешли в графит или раствор углерода в металле и, во-вторых, наращивание на все микроалмазы происходило одновременно и равномерно. Второе обстоятельство и обеспечило прирост алмазов размером 0-63 мкм, т. е. по сравнению с контрольным столбик с размером 0-63 мкм на рис. 2.15*b* увеличился с 26 до 52 % ( $k = 2$ ). Интегральный процент перехода графита в алмаз при 1350 °С составляет 31 % ( $k_{G \rightarrow D} = 0.31$ ) (рис. 2.12, кривая 3). Увеличение алмазов размером 63-100 мкм по сравнению с контрольным не будем принимать во внимание, так как оно составляет менее 28 %. Теперь определим диаметр кристаллов микроалмаза после синтеза (уравнение 2.3)

$$D = 2 \sqrt[3]{\frac{M_c f_G k_{G \rightarrow D}}{\frac{4}{3} \pi \rho n}} k \approx 30 \mu\text{m} \quad (2.3)$$

Приведенная оценка показывает, что микроалмазы, добавленные в контрольную шихту, увеличились в размере с 10-14 до 30 мкм за время синтеза менее 45 с.

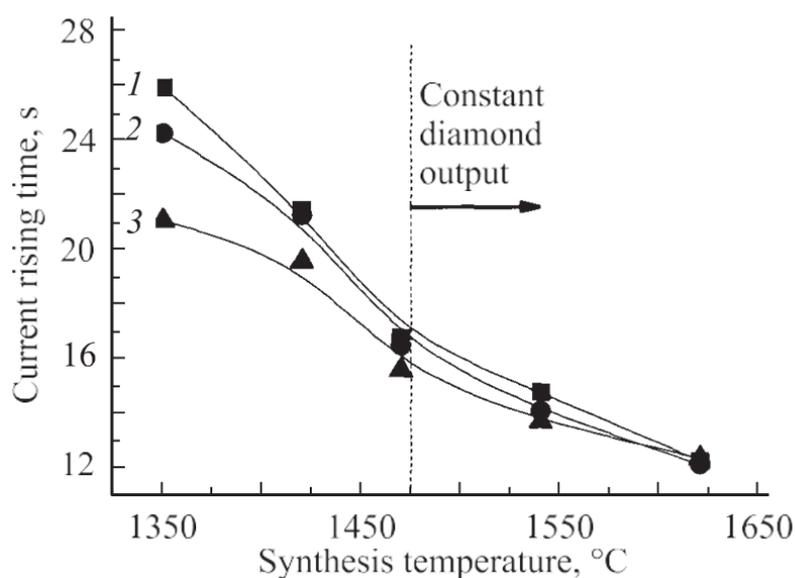
Из сравнения распределений алмазов по размерам (рис. 2.15, *a* и *b*) можно заключить, что механизм действия фуллеренов на синтез алмазов, оставаясь пока до конца не ясным, проявляется в увеличении объёма спонтанной кристаллизации алмаза из графита, т.е. приводит к интегральному увеличению выхода алмазов без изменения формы распределения кристаллов по размерам.

Кривые электрического тока, используемого для нагрева, имеют максимум, соответствующий по времени моменту полного расплавления металла-катализатора (проявляется в уменьшении сопротивления шихты) и началу спонтанной кристаллизации алмазов (рост сопротивления). Положение максимума тока (от времени синтеза) зависит от температуры синтеза и от модификации шихты различными добавками (рис. 2.16) аналогично данным по синтезу алмаза из стеклоуглерода, приведенным в [148].



**Рис. 2.16.** Типичные зависимости тока нагрева шихты состава 1 (табл. 2.1) от времени синтеза. Фазовый переход графит–алмаз, %: 1 — < 3, 2 — 30–40, 3 — 55.

Так, при увеличении температуры синтеза положение максимума тока смещается по времени к началу включения нагрева и может уменьшиться до 12 с (рис. 2.16, кривая 2) для данного типа снаряжения контейнера и камеры высокого давления. Добавление фуллеренов или алмазов в контрольную шихту также приводит к уменьшению времени нарастания тока до максимального значения (кривая 3), что указывает на более раннее начало роста алмазов и/или большую скорость роста. Эти обстоятельства могут объяснить больший процент перехода графит-алмаз.



**Рис. 2.17.** Среднее значение времени нарастания тока нагрева шихты в зависимости от температуры синтеза при различном составе шихты (табл. 2.1): 1 — 1 (контрольный), 2 — 2, 3 — 5.

При модификации контрольной шихты фуллеренами или добавлении в нее микроалмазов амплитуда тока уменьшалась в среднем на 2 % по сравнению с контрольной шихтой и максимум тока сдвигался к началу процесса на 1-2 с (рис. 2.17). Механизм этого сдвига различен для этих двух случаев. В случае использования фуллеренов увеличение сопротивления шихты вызвано увеличением объема спонтанной кристаллизации алмазов из графита, а при добавлении алмазов — интенсивным ростом алмазов на затравках.

В ряде работ авторы считают, что при синтезе алмазов графит растворяется в металле-катализаторе в виде кластеров [64] или атомов углерода [149] и в расплаве металла создается большее пересыщение углерода по отношению к алмазу, чем к графиту. В рамках этой модели можно предположить, что фуллерены влияют на растворимость кластеров графита в металле-катализаторе, ускоряя процесс спонтанной кристаллизации алмаза.

**Таким образом** при синтезе алмазов из графита в присутствии металлов-катализаторов модификация графита фуллеренами приводит к увеличению объема спонтанной кристаллизации алмазов из графита. Это проявляется в более раннем начале роста алмазов и неизменном распределении получаемых алмазов по размерам по сравнению с контрольными образцами, приводя к увеличению процента перехода графит–алмаз до 1.3 раза.

Добавка алмазных микропорошков в шихту, состоящую из NiMn и графита, приводит к повышению интегрального выхода алмазов за счет дополнительного роста алмазов на затравках. Это проявляется в изменении распределения алмазов по размерам по сравнению с контрольными образцами — происходит существенное увеличение массы алмазов с размером менее 80 мкм. При этом скорость роста алмазов на затравках составляет около 20 мкм в минуту.

#### **2.4. Механизм акселерации фуллеренами фазового перехода графит-алмаз при высоких давлениях и температурах.**

В параграфах 2.1-2.3 диссертационной работы описан наблюдаемый экспериментально эффект от введения фуллеренов в шихту при наблюдении фазового перехода графит-алмаз в условиях синтеза алмаза при высоких давлениях и температурах. Было показано, что фуллерены повышают эффективность фазового перехода графит-алмаз при высоких давлениях и температурах, если они введены дополнительно к традиционным металлам-катализаторам. Детальное описание методики эксперимента и результатов дано в работах

[138, 143, 144, 150]. Экспериментально этот эффект проявляется в том, что коэффициент фазового преобразования графит-алмаз увеличивается в 1.4 раза при  $P = 4.5$  ГПа и  $T = 1200$  °С. При этом концентрации фуллеренов ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и смеси  $C_{60} + C_{70}$ ) в исходной шихте составляли незначительную часть от 0.045 до 0.3 мас. % (весовых) от массы графита.

В этом параграфе рассмотрим возможный механизм этого эффекта. В основу объяснения положена идея о том, что фуллерены акселерируют фазовый переход графит-алмаз и приводят к увеличению объёмной доли трансформации графита в алмаз.

Известно, что углерод способен образовывать бесконечные полимерные структуры из атомов в состоянии  $sp^3$ -,  $sp^2$ - и  $sp$ -гибридизации. К первому классу относится алмаз, к последнему - карбин, но особенно многочисленны трехмерные структуры, построенные из  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода [151, 152]. Большинство из них, если не все, способны к переходу в наиболее устойчивую слоистую форму - графит [153, 154], термодинамическая стабильность которого обусловлена делокализацией  $p_z$ -электронов, орбитали которых перпендикулярны плоскостям молекулярных сеток, и в результате  $\sigma$ - $\pi$ -сопряжения образуют единую электронную систему.

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.

При высоких гидростатических давлениях графит в основном сжимается в направлении оси  $c$ , перпендикулярном плоскости графеновых листов (слабые межмолекулярные связи). При давлении 11-13 ГПа и температуре около 3000 °С происходит уменьшение межплоскостных расстояний, в результате чего увеличивается электронная плотность  $p_z$ -электронов и происходит фазовый переход кристаллической решетки графита в алмазную.

Для снижения давления с 12 ГПа при котором происходит фазовый переход графит-алмаз до 4-6 ГПа в графит добавляются металлы восьмой группы (Fe, Co, Ni), а также марганец и др. Детали механизма каталитической активности металлов при фазовом переходе графит-алмаз до сих пор являются предметом дискуссии. Например, в [153] предполагается, что для наблюдения фазового перехода графит-алмаз необходимо снизить электронную плотность в плоскостях сеток графита, т.е. уменьшить степень делокализации  $p_z$ -электронов. Предполагается [153], что это условие выполняется с помощью перекрытия  $d$ -электронной оболочки металла, который стремится ее достроить до инертного газа, с  $\pi$ -оболочками графита.

В металлоорганической химии хорошо известны  $\eta^6$   $\pi$ -комплексы, образованные двумя

ареновыми кольцами и атомом переходного металла, например, бис(бензол)хром. Аналогичное строение имеют комплексы внедрения переходных металлов в графит [155]. При движении атома металла между графитовыми сетками происходит регибридизация электронных оболочек атомов углерода из  $sp^2$  в  $sp^3$ -гибридизацию.

Прямой переход фуллеренов в алмаз наблюдался при сильном негидростатическом давлении 20 ГПа и комнатной температуре [156]. При послойном расположении металл-фуллерен-металл (никель и кобальт) при гидростатическом давлении 6.7 ГПа и температуре 1410 °С коэффициент преобразования фуллерен-алмаз был незначителен, в то время как при использовании графита (вместо фуллерена в том же устройстве) он достигал 90 % [14].

Не затрагивая влияния металлов на механизм фазового перехода графит-алмаз при высоких температурах и давлениях, рассмотрим гипотетический механизм, объясняющий влияние фуллеренов на ключевые - начальную и конечную - стадии фазового перехода графит-алмаз.

В начале 21 века была получена важная информация о химической микроструктуре поверхности алмаза. На поверхности алмаза присутствуют связи C-H [157] и обнаружена ненасыщенность, которая проявляется в том, что алмаз ведет себя как диенофил в реакциях [4 + 2]-циклоприсоединения, т.е. на его поверхности присутствуют виртуальные двойные связи C=C. Прямые экспериментальные данные этого приведены в [158].

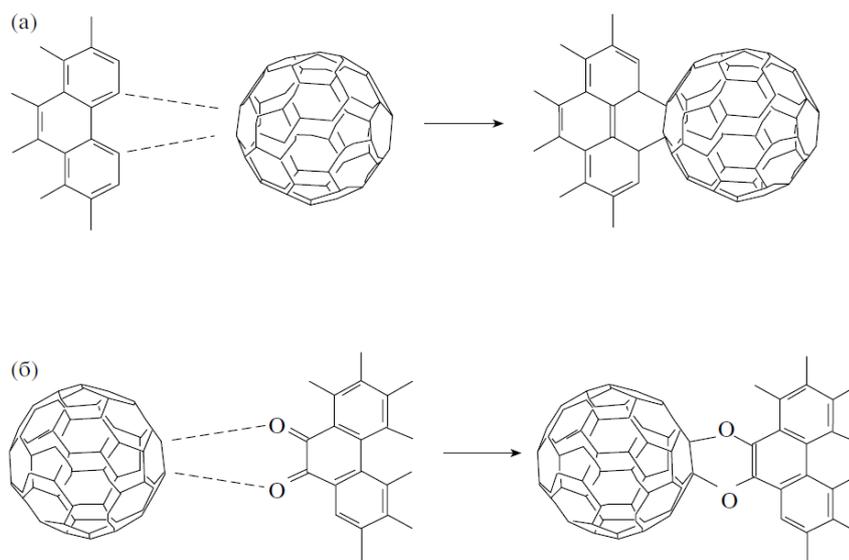
Общеизвестно, что кристалл алмаза в процессе роста воспроизводит прототип – структуру аналогичную трициклической молекуле адамантана  $C_{10}H_{16}$  только без атомов водорода, т.е. в виде  $C_{10}$ , у которого 4 атома углерода имеют по одной свободной орбитали для связывания, а 6 - по две. Оказываясь на поверхности кристалла, эти свободные орбитали двух сближенных атомов углерода формируют виртуальную напряженную двойную связь C=C, которая способна образовать аддукт циклоприсоединения. Полициклические высшие аналоги адамантана, вплоть до гексамантанов  $C_{26}H_{30}$ , которые в последнее время выделены из нефти, привлекаются для рассмотрения в качестве аналогов наноалмаза массой примерно  $10^{-21}$  карат [159].

Фуллерен, в свою очередь, имеет двойные связи C=C, напряженные из-за изгиба поверхности, и склонные к реакциям циклоприсоединения, которые в ряде случаев обратимы [160], 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. 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 фенантрехинон (две связи C=O на выпуклом участке). Более того, установлено, что линейно аннелированные ареновые углеводороды также могут давать моно- и бис-аддукты с фуллереном. В [161] это показано на примере пентацена.

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 (рис. 2.16). 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 [160].



**Рис. 2.16** Гипотетические реакции циклоприсоединения фуллерена к краю графеновой плоскости с последующим образованием адамантаноподобных структур: а, б - фрагменты графеновой плоскости, аналогичные фенантрелю (а) и фенантрехинону (б).

Привязка фуллерена к графиту немедленно доставляет несколько новых реакционных центров (в виде двойных связей), в пределе - до пяти центров вместо одного. 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 образовавшаяся область с  $sp^3$ -гибридизацией вовлекает всю остальную решетку в перестройку. В дальнейшем начинается рост более крупных наноалмазов из объема графита путем участия уже адамантаноподобных (алмазоподобных) структур в реакциях циклоприсоединения. Фуллерен перестает взаимодействовать с графитом на этом этапе процесса. Поверхность зародышей алмаза в этот момент уже может становиться участником реакций циклоприсоединения, и весь графит, графеновые листы перестраиваются уже вследствие реакции циклоприсоединения с зародышем алмаза.

По мере роста кристалла алмаза энергия "виртуальной" двойной связи на его поверхности уменьшается (чем больше кристалл, тем меньше напряженность поверхностной двойной связи и ниже ее реакционная способность), температурный режим становится слишком жестким для циклоаддуктов и происходит обратная реакция - распад с освобождением наноалмаза и фуллерена, возможно, в измененном виде.

В интересующем нас аспекте фуллерены имеют два существенных преимущества перед другими диенофилами: они устойчивы до высоких температур и состоят только из атомов углерода, что позволяет им при необходимости встраиваться в полимерную углеродную структуру.

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 адамантаноподобных (без водорода) по сути 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.

Следует отметить, что, возможно, инициировать реакцию с фуллереном могут и точечные деформации плоской графеновой структуры, образующиеся под влиянием металлов-катализаторов.

**Итак**, предложена модель участия молекул фуллерена в образовании алмаза из графита в присутствии металлов-катализаторов. Выдвинута гипотеза, что возникающие в процессе

синтеза реакции циклоприсоединения фуллерена на краях графитовых (графеновых) листов приводят к образованию адамантаноподобных (без водорода), по сути, алмазоподобных структур. Это приводит к зародышеобразованию кристаллов наноалмаза, последующий рост которых происходит путем объемной перестройки всей массы графита из-за наличия локальной перестройки решетки графита с  $sp^2$ -гибридизацией в алмазную решетку с  $sp^3$ -гибридизацией. Указанная модель позволяет качественно понять наблюдаемое экспериментально увеличение коэффициента фазового преобразования графит-алмаз при добавлении фуллеренов в смесь графита с металлами-катализаторами.

Следует отметить, что, возможно, инициировать реакцию с фуллереном могут и точечные деформации плоской графеновой структуры, образующиеся под влиянием металлов-катализаторов.

## 2.5 Влияние фуллеренов на энергию активации фазового перехода графит–алмаз.

Практическая важность синтеза алмаза из графита определяет постоянный интерес к деталям механизма этого процесса структурного фазового перехода при высоких давлениях и температурах в присутствии металла катализатора. В последние годы этот интерес усилился благодаря обнаружению сильной фотолюминесценции в видимой области спектра, связанной с так называемыми азот-вакансионными дефектами в микрокристаллах алмаза, которые используются в качестве биомаркеров [162, 163], а также обнаружению низкотемпературной сверхпроводимости в алмазах, сильно легированных бором [164].

И в том и другом случае новые свойства алмазных кристаллов определяются формированием примесных центров, и поэтому существенным становится вопрос о влиянии самого механизма структурного фазового перехода графит–алмаз на формирование подобных примесных центров. В связи с этим возникает вопрос о возможности снижения температуры и давления, обеспечивающих фазовый переход графит–алмаз, т. е. в конечном счете вопрос о возможности снижения энергии активации такого перехода. В параграфах 2.1-2.3. было экспериментально показано, что модификация графита фуллеренами приводит к увеличению объема кристаллизации алмаза из графита, что приводит к увеличению степени фазового превращения графита в алмаз в 1.3 раза [143, 165]. В параграфе 2.4 была предложена модель [144] которая связывает указанный эффект с тем, что фуллерены инициируют перестройку краев графита (графеновых листов) из  $sp^2$ -гибридизации в  $sp^3$ -гибридизацию тем самым изменяя баланс фазового перехода графит-алмаз в сторону алмаза. Снижение энергии активации процесса фазового перехода графит–алмаз может служить подтверждением указанной модели. В этом параграфе

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.

Методика эксперимента не отличается от описанной ранее и подробно описана в работах [143, 165]. Для синтеза алмазов использовались порошок графита марки ЭГ15 с размером частиц менее 800 мкм, эвтектический сплав никеля с марганцем (50/50) и экстракт фуллеренов — смесь фуллеренов C<sub>60</sub> (85 мас. %) и C<sub>70</sub> (15 мас. %). Исследовались смеси двух составов: состав № 1: 70 мас. % графита + 30 мас. % Ni–Mn и состав № 2: 70 мас. % графита + 0.045 мас. % C<sub>60</sub>+C<sub>70</sub> + 30 мас. % Ni–Mn.

Синтез алмазов проводился на гидравлическом прессе ДО137 при давлении 5 ГПа в камерах высокого давления с рабочим объемом 2 см<sup>3</sup>. Температура в камере высокого давления задавалась пропусканием переменного электрического тока через реакционную шихту.

Чтобы исключить возможные погрешности эксперимента по синтезу алмаза из не модифицированного и модифицированного фуллеренами графита, синтезы проводились на одной и той же установке и с одной и той же оснасткой с чередованием составов. Для каждого состава и для каждого температурного режима синтеза проводилось по 20 пресс-спеканий. Эксперименты с разными составами при каждой определенной температуре (мощности) выполнялись последовательно по пять в поворотном столе прессы для устранения погрешности, связанной с износом блок-матриц высокого давления. Для каждого пресс-спекания в процессе синтеза регистрировались давление в масляной системе прессы, линейное вертикальное перемещение плунжера прессы, ток и напряжение нагрева.

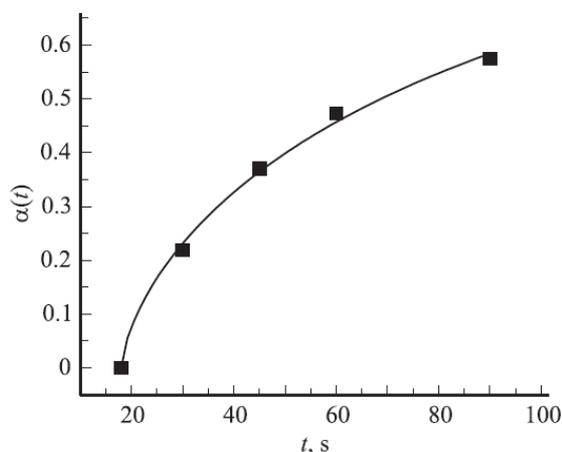
На основании записанных данных проводилась отбраковка алмазосодержащих спеков так, чтобы в дальнейшем рассмотрение попали спеки, изготовленные в идентичных условиях (по величинам регистрируемых параметров, указанных выше).

После отбраковки выбиралось порядка 12–15 спеков, которые затем дробились, и проводилось химическое обогащение алмазов с удалением металла, графита, неалмазного углерода и карбидов из дробленых спеков. Полученные таким образом алмазы взвешивались для определения процента фазового перехода графит-алмаз.

Массовая доля графита, перешедшего в алмаз, определяется (уравнение 2.4) как отношение массы алмаза  $m_D$  к массе графита  $m_{Gr}$

$$\alpha(t) = \frac{m_D}{m_{Gr}} \quad (2.4)$$

На рис. 2.17 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.



**Рис. 2.17** 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 (2.5) с параметрами  $k_r = 0.011 \text{ с}^{-1}$ ,  $m = 0.67$ .

Как было отмечено в работе [165], 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 образуются лишь на 18 секунде синтеза из-за конечной скорости нагрева реакционного объема (рис. 2.17).

Приведенные на рис. 2.17 экспериментальные данные позволяют определить константу скорости реакции  $k_r$  [ $\text{с}^{-1}$ ] фазового перехода графит–алмаз в расплаве-растворе никель-марганцевого катализатора с помощью уравнения Авраами [166-168] (уравнение 2.5).

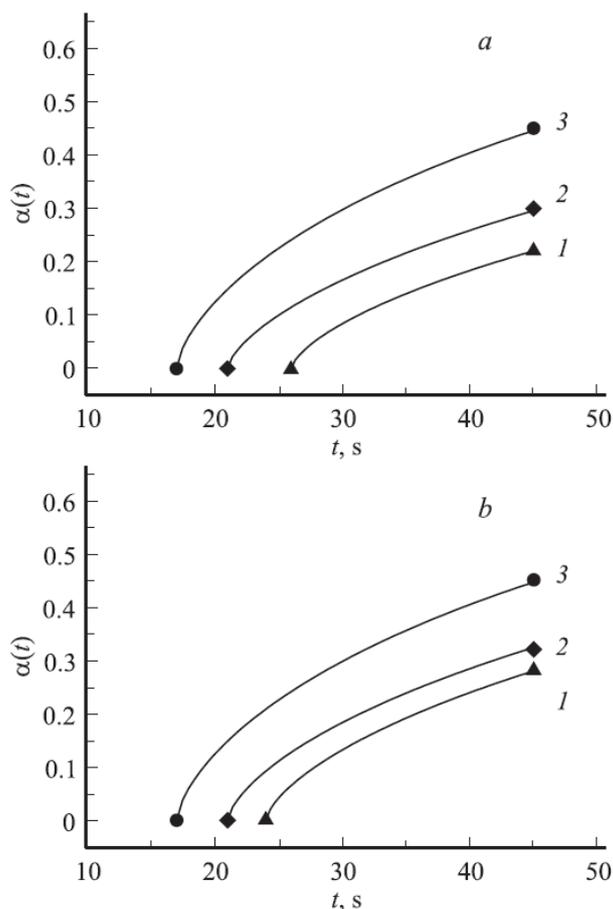
$$\alpha(t) = 1 - \exp(-(k_r t)^m) \quad (2.5)$$

где  $m$  — подгоночный параметр, характеризующий параметры роста кристалла.

Уравнение 2.5 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. 2.17 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 единице объема, т. е. от скорости зарождения центров, и от линейной скорости роста кристаллов из этих центров. Отметим, что в работах [165, 169] на основании исследования распределений синтезированных алмазов по размерам было показано, что детонационные наноалмазы [169] и микропорошок натуральных алмазов размером 10–14 мкм [165], которые добавлялись в исходную смесь графита и металла-катализатора, являются центрами кристаллизации алмазов. Для подобных систем применение уравнения Аврами является не совсем корректным.



**Рис. 2.18** Зависимость массовой доли графита, перешедшего в алмаз при различных температурах, от времени синтеза  $t$ . 1 — 1620 К, 2 — 1690 К, 3 — 1750 К. Все кривые построены с помощью уравнения (2.5) при  $m = 0.67$ . а) — состав № 1, б) — состав № 2. Составы указаны в таблице 2.2.

Как известно [170], константа скорости реакции связана с температурой синтеза уравнением Аррениуса (уравнение 2.6)

$$\ln k_r = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (2.6)$$

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  $k_r$ . Для этого используем данные, представленные на рис. 2.18. Зафиксировав параметр реакции  $m$ , полученный по данным рис. 2.17, равным 0.67, можно однозначно определить константы скорости реакции  $k_r$  для различных температур синтеза по уравнению (2.5). Экспериментальные значения доли графита, перешедшего в алмаз, от времени синтеза и описывающие эти данные кривые представлены на рис. 2.18.

В таблице 2.2 приведены экспериментальные данные по массовой доле графита, перешедшего в алмаз, время начала фазового перехода графит-алмаз для различных составов исходной шихты и расчётные значения скоростей реакции фазового перехода.

**Таблица 2.2.** 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, <i>a</i> и 3, <i>a</i> )			Состав № 2 (0.045 wt.% $C_{60} + C_{70}$ ) (рис. 2, <i>b</i> и 3, <i>b</i> )		
	$\alpha, \%$	Время начала синтеза, s	$k_r \cdot 10^3, s^{-1}$	$\alpha, \%$	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

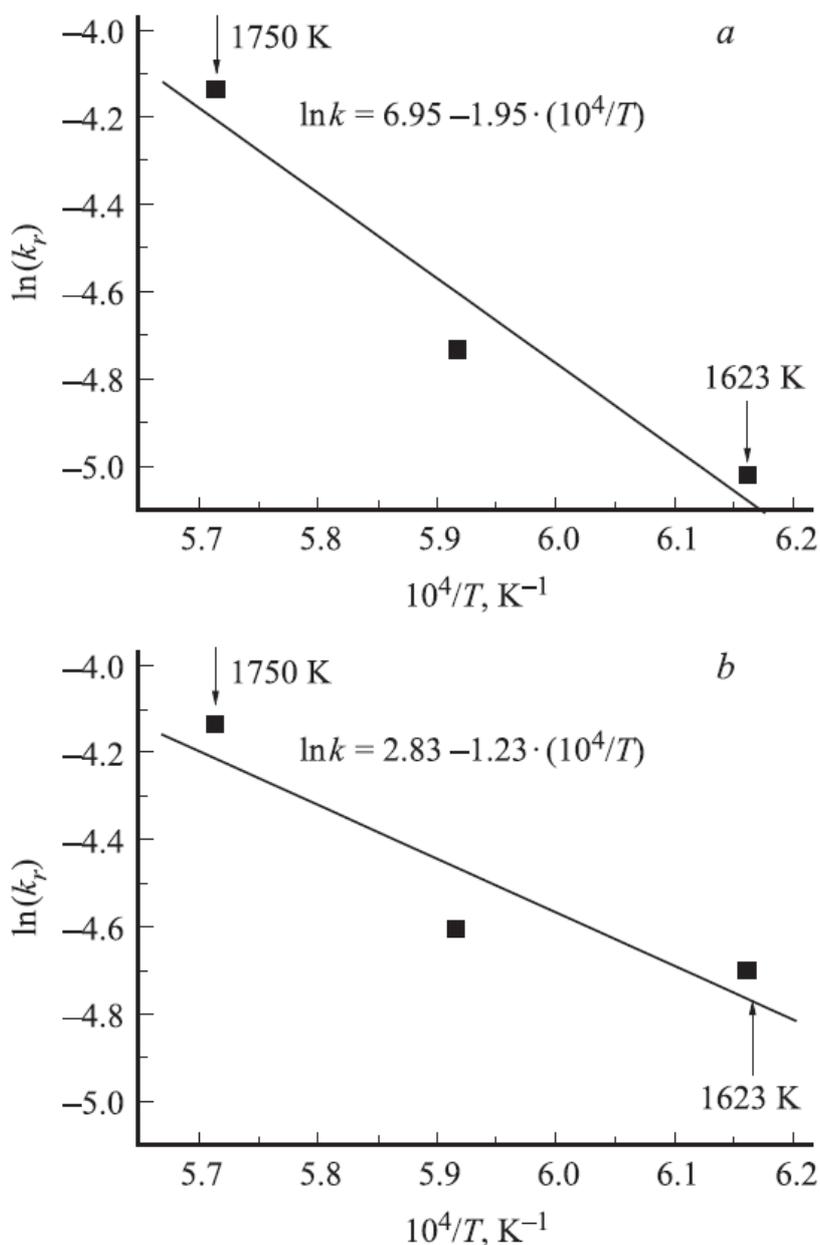
В таблице 2.2 приведены расчетные значения константы скорости реакции фазовых переходов графит–алмаз (состав № 1, таб. 2.2) и графит-алмаз при модификации исходной смеси фуллеренами (состав № 2, таб. 2.2), происходящих при различных температурах.

На рис. 2.19 построены зависимости константы скорости реакции фазовых переходов графит–алмаз (состав № 1, табл.2.2) и графит-алмаз при модификации фуллеренами (состав № 2, табл. 2.2). Для состава № 1:  $\ln(A)=6.95\pm 2.99$ ,  $E_a/R = (1.95\pm 0.50)\times 10^4$  К (рис. 2.19, а), 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. 2.19, б), откуда  $E_a = 100 \pm 40$  КДж/моль.

В работе [146] энергия активации фазового перехода графит–алмаз была оценена равной 112 КДж/моль.

Для сравнения приведем некоторые характерные значения энергии: энергия кристаллической решетки алмаза 711.8 КДж/моль (сублимация), теплота плавления графита 100 КДж/моль, теплота плавления алмаза 120 КДж/моль и теплота плавления кремния 49.8 КДж/моль. Таким образом, найденная энергия активации фазового перехода

графит–алмаз согласуется с литературными данными и находится в диапазоне величин теплоты плавления графита и алмаза.



**Рис. 2.19** Зависимость константы скорости реакции от температуры для фазового перехода графит–алмаз. а) — состав № 1 таб. 2.2, б) — состав № 2 таб. 2.2.

**Таким образом** можно заключить, что 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. Она равна  $160 \pm 40$  КДж/моль. Энергия активации фазового перехода графит–алмаз из аналогичной исходной шихты, модифицированной 0.045 мас. %

экстракта фуллеренов  $C_{60}+C_{70}$ , составляет  $100 \pm 40$  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.

## 2.6 Выводы к главе 2

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.

Добавка фуллеренов увеличивает выход алмаза из графита в стандартных условиях синтеза алмаза при высоком давлении и высокой температуре. 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 ускорения фазового перехода в процессе роста кристалла алмаза.

Прочность и габитус кристаллов алмаза, полученных при добавке фуллеренов не ухудшаются по сравнению с НРНТ синтезом алмаза без фуллереновой добавки, 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 фуллереновой добавки. 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.

Наблюдать количественные эффекты, связанные с модификацией шихты различными материалами, по интегральному массовому выходу алмазов для данной камеры высокого давления, можно при соблюдении ряда условий: 1) температура должна быть выше температуры плавления металла-катализатора; 2) необходимо давление, соответствующее давлению термодинамической стабильности алмаза; 3) температура и время должны быть выбраны так, чтобы выход алмазов определялся составом шихты, а не техническими ограничениями процесса синтеза и типом камеры высокого давления. В данном случае увеличение процента перехода графит–алмаз за счет модификации шихты фуллеренами или добавления микроалмазов проявляется при температурах от 1300 до 1500 °С при времени синтеза 45 с.

При синтезе алмазов из графита в присутствии металлов-катализаторов модификация графита фуллеренами приводит к увеличению объёма спонтанной кристаллизации алмазов из графита. Это проявляется в более раннем начале роста алмазов и неизменном распределении получаемых алмазов по размерам по сравнению с контрольными образцами, приводя к увеличению процента перехода графит–алмаз до 1.3 раза.

Добавка алмазных микропорошков в шихту, состоящую из NiMn и графита, приводит к повышению интегрального выхода алмазов за счет дополнительного роста алмазов на затравках. Это проявляется в изменении распределения алмазов по размерам по сравнению с контрольными образцами — происходит существенное увеличение массы алмазов с размером менее 80 мкм. При этом скорость роста алмазов на затравках составляет около 20 мкм в минуту.

Предложена модель участия молекул фуллерена в образовании алмаза из графита в присутствии металлов-катализаторов. Выдвинута гипотеза, что возникающие в процессе синтеза реакции циклоприсоединения фуллерена на краях графитовых (графеновых) листов приводят к образованию адамантаноподобных (без водорода), по сути, алмазоподобных структур. Это приводит к зародышеобразованию кристаллов наноалмаза, последующий рост которых происходит путем объемной перестройки всей массы графита из-за наличия локальной перестройки решетки графита с  $sp^2$ -гибридизацией в алмазную решетку с  $sp^3$ -гибридизацией. Указанная модель позволяет качественно понять наблюдаемое экспериментально увеличение коэффициента фазового преобразования графит-алмаз при добавлении фуллеренов в смесь графита с металлами-катализаторами.

Следует отметить, что, возможно, инициировать реакцию с фуллереном могут и точечные деформации плоской графеновой структуры, образующиеся под влиянием металлов-катализаторов.

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. Она равна  $160 \pm 40$  КДж/моль. Энергия активации фазового перехода графит–алмаз из аналогичной исходной шихты, модифицированной 0.045 мас. % экстракта фуллеренов C<sub>60</sub>+C<sub>70</sub>, составляет  $100 \pm 40$  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.

### **Глава 3 Фазовый переход графит-алмаз в присутствии наноалмазов детонационного синтеза**

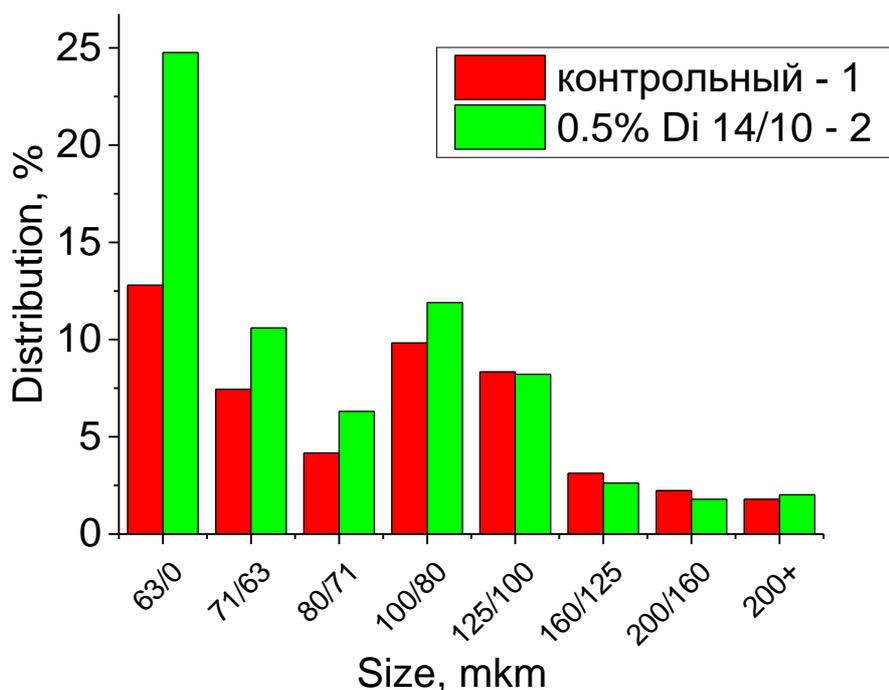
Изложенный материал опирается на опубликованные автором работы [А6, А5] и патент РФ на изобретение [П1].

#### **3.1 Эффект добавления микрокристаллических алмазов в шихту для синтеза алмазов при высоких давлениях и температурах.**

Известно [171], что добавление микропорошков синтетических алмазов в шихту для синтеза алмазов, состоящую из графита и металлов- катализаторов, позволяет увеличить выход алмазов и существенно изменить распределение полученных алмазов по крупности при статическом синтезе при высоком давлении и высокой температуре, поскольку наряду со спонтанной кристаллизацией происходит рост алмазов на центрах кристаллизации, внесенных в шихту (затравках). В статьях [143, 150, 165] представлены результаты исследования модификации стандартной шихты для синтеза алмазов при высоких давлениях и температурах фуллеренами. В [165] показано, что фуллерены, не являясь центрами кристаллизации, приводят к увеличению процента фазового перехода графит–алмаз.

В параграфе 2.3. данной работы приведены экспериментальные данные по влиянию добавки микрокристаллов алмазов размером 10-14 мкм в шихту. Добавка алмазных микропорошков в шихту, состоящую из NiMn катализатора и графита, приводит к повышению интегрального выхода алмазов за счет дополнительного роста алмазов на затравках (микрокристаллов алмаза) (рис. 3.1).

Появление достаточного количество новых центров нуклеации при синтезе проявляется в изменении распределения алмазов по размерам по сравнению с контрольными образцами — происходит существенное увеличение массы алмазов с размером менее 80 мкм. При этом скорость роста алмазов на затравках составляет около 20-30 мкм в минуту.



**Рис. 3.1** Массовое распределение по размерам алмазов, полученных при температуре синтеза 1350 °С из шихт составов 1 (контрольный - красный), 2 – зеленый из шихты, содержащей 0.5 мас. % микроалмазов. Распределение алмазов, полученных из шихты состава 1, принято за 100 %, распределение алмазов, полученных из шихты составов 2 приведено с учетом большего процента фазового перехода графит-алмаз.

### **3.2 Влияние детонационных наноалмазов на фазовый переход графит-алмаз в условиях синтеза алмазов при высоких давлениях и температурах.**

В этом параграфе приведены результаты исследований влияния наноалмазов детонационного синтеза (ДНА) [172] на фазовый переход графит-алмаз в условиях синтеза алмазов при высоких давлениях и температурах. Выделение ДНА из детонационного углерода проводилось по модифицированной методике [172]. Размер агрегатов частиц ДНА составлял в среднем 100–200 нм; таким образом, каждая частица агрегата содержит  $10^4$ – $10^5$  алмазных ядер с размером области когерентного рассеяния 4–5 нм. Примесный состав практически отсутствовал. Зольность составляла 0.1%.

Рассмотрим процессы, происходящие в стандартной шихте, содержащей графит/металл-катализатор и малую добавку ДНА.

Составы шихты, используемой для синтеза алмазов, и соответствующий каждому составу процент фазового перехода графит-алмаз приведены в таблице 3.1.

**Таблица 3.1** 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

Синтез алмазов проводился в камере высокого давления типа наковальня с лункой (рабочий объем 1.7 см<sup>3</sup>) при давлении 5.5 ГПа и температуре 1350 и 1420 °С, по методике, описанной ранее в главе 2, параграфы 2.1-2.3. [150, 165]. 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 ДНА или ДНА, интеркалированного Ni (ДНА:Ni). Модификация поверхности ДНА никелем проводилась по методике, описанной в [173]. Содержание никеля в модифицированных образцах ДНА:Ni составляло 3 мас. %. В [173] отмечается, что на поверхности ДНА идентифицированы химически связанные функциональные группы, основной из которых является карбоксильная (-COOH). Карбоксильные группы образуют с ионами тяжелых металлов соли, а поскольку концентрация карбоксильных групп на поверхности ДНА примерно постоянна тем самым обеспечивается равномерность распределения ионов металла по поверхности ДНА. Как указано в [173] практическое осуществление процесса легирования заключалось в следующем: 1) Приготавливался водный раствор металлической соли ацетатов или нитратов никеля, 2) Растворы после приготовления смешивались со слабокислой суспензией ДНА с концентрацией около 5 мас.% и значением pH = 3–4, 3) Суспензия промывалась дистиллированной водой, отстаивалась и высушивалась. В [173] было показано, что в полученном таким образом порошке ДНА могло содержаться до 10 % металла. Вместе с тем по данным рентгеновской дифрактометрии в порошках не обнаруживается никаких других кристаллических фаз, кроме алмаза [173].

Идея модификации поверхности ДНА никелем состояла в проверке возможного влияния никеля как дополнительного катализатора фазового перехода графит-алмаз.

Нагрев шихты проводился непосредственным пропусканием переменного электрического тока 50 Гц через шихту в режиме стабилизации электрической мощности с

точностью 1 %. Точность определения абсолютных значений температуры во время синтеза составляет 50 °С из-за неконтролируемого нагрева матриц во время синтеза, время синтеза составляло 45 с .

Составы шихт, которые использованы для синтеза алмазов, приведены в таблице 3.1. Подготовка шихты проводилась в смесителях со смещенной осью вращения типа «пьяная бочка» в течение 60 мин. Общая масса смешиваемой шихты каждого состава 250 г. Для каждого состава делалось по 16 пресс-спеканий. Общая погрешность синтеза по выходу алмазов не превышала 5 мас. %.

После синтеза алмазосодержащие спеки дробились до частиц размером менее 800 мкм и проводилось химическое обогащение алмазов по методике, описанной в [174, 175].

После обогащения алмазы просеивались через колонну сит с размером ячеек от 40 до 200 мкм и определялась масса алмазов каждого размера.

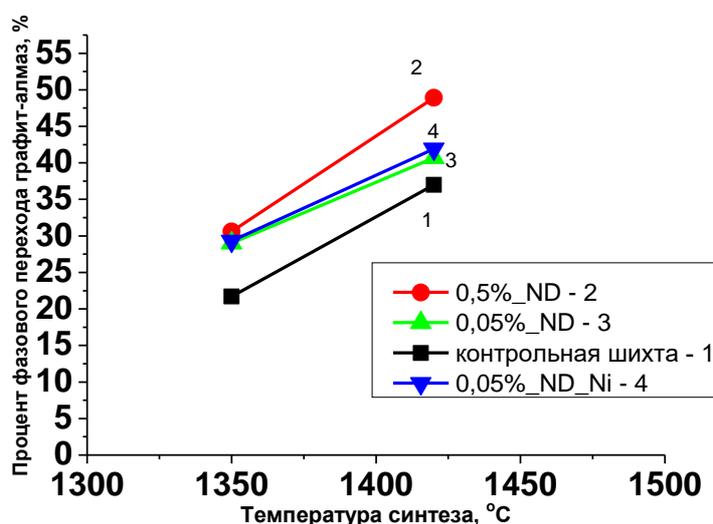
Процент фазового перехода графит-алмаз в шихте, содержащей 0.05 мас. % ДНА (состав № 3) и 0.05 мас. % ДНА:Ni (состав № 4), практически не отличается (см. таблицу 3.1 и рис. 3.2). По-видимому, при термическом воздействии во время синтеза происходит агломерация введенных в ДНА атомов никеля в кластеры макроскопического размера, как и предполагалось в [173]. 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 добавленному в незначительных количествах.

Ранее нами было показано (параграф 2.3, рис. 2.11), что при температуре синтеза ниже температуры плавления NiMn-катализатора 1250 °С не происходит фазового перехода графит–алмаз [165].

В экспериментах с ДНА при температуре 1350 °С (рис. 3.2) процент фазового перехода графит-алмаз зависит незначительно от концентрации ДНА в шихте. Так, для концентрации ДНА 0.05 % (состав № 3, таб. 3.1) и 0.5 % (состав № 2, таб. 3.1) 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. 3.1) 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 ДНА 0.5 масс. % в исходную шихту. При такой температуре малые добавки 0.05 масс. % ДНА практически не влияют на выход алмазов. Выход алмазов увеличивается более чем в 1.4 раза при добавлении 0.5 масс. % ДНА (рис. 3.2).

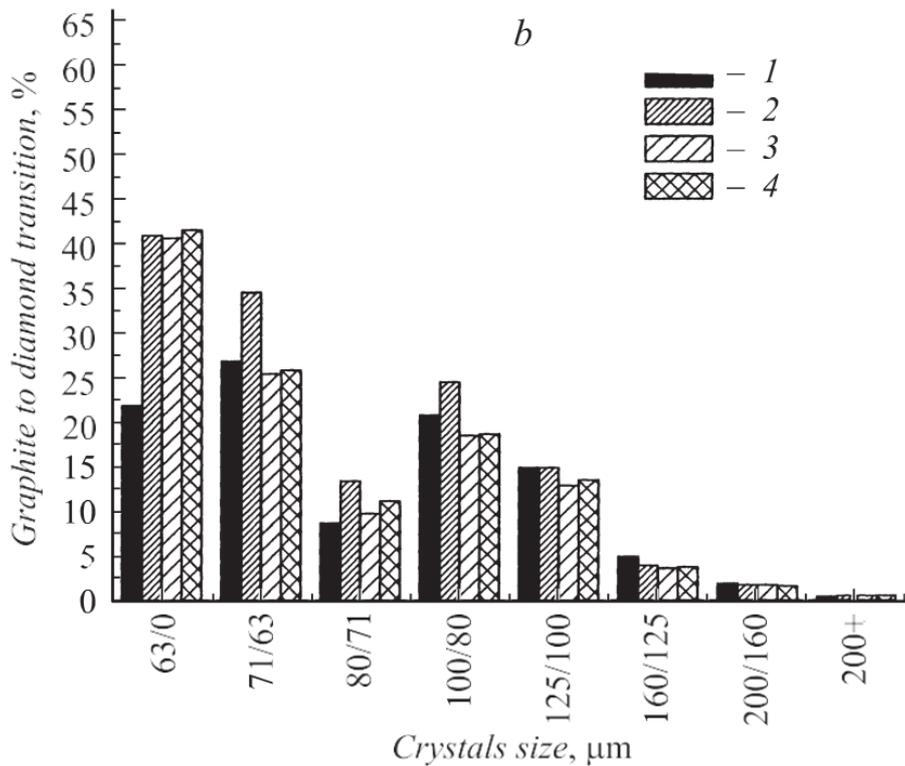
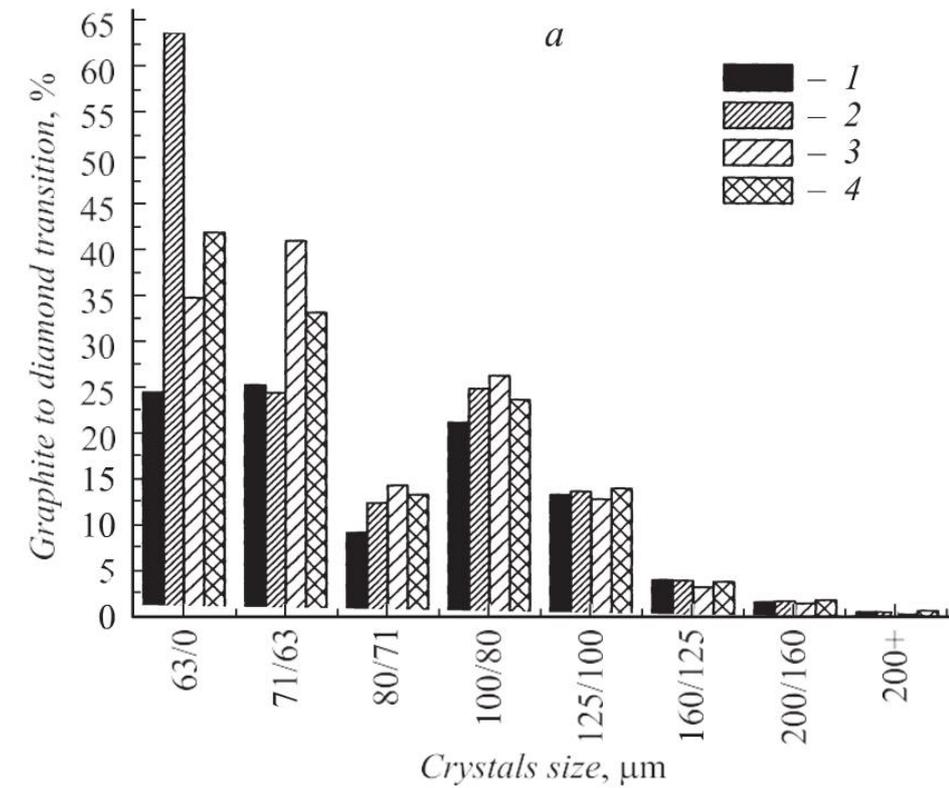


**Рис. 3.2** Переход графит-алмаз при различных температурах синтеза. 1 — состав 1 (контрольный) 2 — состав 2, 3 – состав 3, 4 – состав 4. Составы указаны в таб. 3.1.

Исследование рассева по крупности алмазов синтезированных при температуре 1350 °C (*a*) и 1420 °C (*b*) с добавлением ДНА (см. рисунок 3.3) 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.

Распределение алмазов по крупности для составов № 3 и № 4 (см. состав в таб. 3.1) имеет одинаковый характер (см. рисунок 3.3, *a*, *b*), т. е. наблюдается увеличение массы синтезированных алмазов с крупностью < 63 и 63-71 мкм (см. рисунок 3.3*a*) и < 63 мкм (см. рисунок, 3.3*b*) почти в 2 раза по сравнению с массой алмазов, полученных в контрольном опыте (состав № 1, таб. 3.1).

При увеличении температуры синтеза до 1420 °C существенно возрастает спонтанная кристаллизация. Интегральный переход графита в алмаз увеличился с 22 до 37%.



**Рис. 3.3** Распределение синтезированных алмазов, по крупности при температуре: *a* — 1350 °C, *b* — 1420 °C. Составы № 1-4 приведены в таблице 3.1. Интегральное распределение для состава № 1 составляет 100 %. Распределения для других составов приведены с учетом большего процента фазового перехода графит–алмаз.

Поскольку спонтанная кристаллизация и кристаллизация на затравках являются конкурирующими процессами, масса алмазов, образовавшихся на затравках, существенным образом определяется количеством введенных затравок ДНА. Существенный рост массы алмазов в 1.3 раза за счет центров кристаллизации, как и при температуре 1350 °С (в 1.4 раза), происходит только для состава № 2 (состав см. таблицу 3.1). При меньшей концентрации ДНА 0.05 масс. % (состав № 3 и 4) преобладает спонтанная кристаллизация, и увеличение массы алмазов не превышает 1.1 раза.

Экспериментально показано, что фазовый переход графит-алмаз при давлении 5 ГПа и температуре 1250-1500 °С из шихты, состоящей из 50 мас. % NiMn и 50 мас. % графита и добавкой ДНА с концентрацией 0.05 и 0.5 мас. % от массы графита, больше, чем фазовый переход графит-алмаз в стандартной не модифицированной шихте без ДНА, в 1.4 раза.

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.

Процент перехода графит алмаз, так же, как и форма распределения синтезированных алмазов по крупности для составов № 3 и 4 практически не отличается. Не обнаружено отличий влияния чистых ДНА и ДНА, модифицированных атомами никеля, на механизм роста алмазов на затравках при их добавлении в шихту.

### **3.3 Выводы к главе 3**

Экспериментально исследовано влияние детонационных наноалмазов на фазовый переход графит алмаз при высоких давлениях и температурах. Показано, что использование детонационных наноалмазов в качестве добавки к графиту при синтезе алмазов позволяет при сравнительно небольших давлениях 4.5-5.5 ГПа и температурах 1250-1500 °С получить более высокий (в 1.4 раза) процент фазового перехода графит-алмаз. Добавление детонационных наноалмазов в графит при синтезе влияет на распределение микрокристаллических алмазов по размерам.

## Глава 4. Теплопроводность алмазных и наноалмазных поликристаллов.

В главе представлены результаты публикаций [А4, А7, А9, А13].

Известно, что природный алмаз обладает самой высокой теплопроводностью. Для монокристаллического алмаза типа IIa она достигает 2200 Вт/(м·К). Однако этот параметр сильно зависит от степени совершенства кристаллической структуры и концентрации примесей, таких как азот [176]. Характерное значение теплопроводности широко распространённых монокристаллических алмазов составляет порядка 1200 Вт/(м·К), что более чем в три раза больше, чем у меди при 20 °С, около 390 Вт/(м·К).

Широко распространено мнение что теплопроводность алмазно-медных композитов в среднем не превышает 600 Вт/(м·К) при коэффициенте теплового расширения около 3 ppm/K. Имеются сообщения о композитах алмаз-медь с теплопроводностью 700 Вт/(м·К) и более [177]. Спекание алмаза происходит в более мягких условиях, чем при прямом переходе графит-алмаз, а именно при ~7 ГПа и ~2000 °С. Когда спекание проводилось при 8,5 ГПа и 2170 °С в течение 3 мин, плотность композита составила 3,48 г/см<sup>3</sup>, т.е. 99 % от плотности алмаза [178]. В то же время спекание алмазов размером 20 мкм с высоким содержанием азота при 770–1800 °С и 8 ГПа позволяет получить образцы с теплопроводностью всего 160 Вт/(м·К) и низкой плотностью композита 3,3 г/см<sup>3</sup> и 3,5 г/см<sup>3</sup> после 25 ч травления *sp*<sup>2</sup>-фазы хлорной кислотой при 100 °С [56]. Плотность образцов не зависела от условий спекания в очень широком диапазоне температур [56].

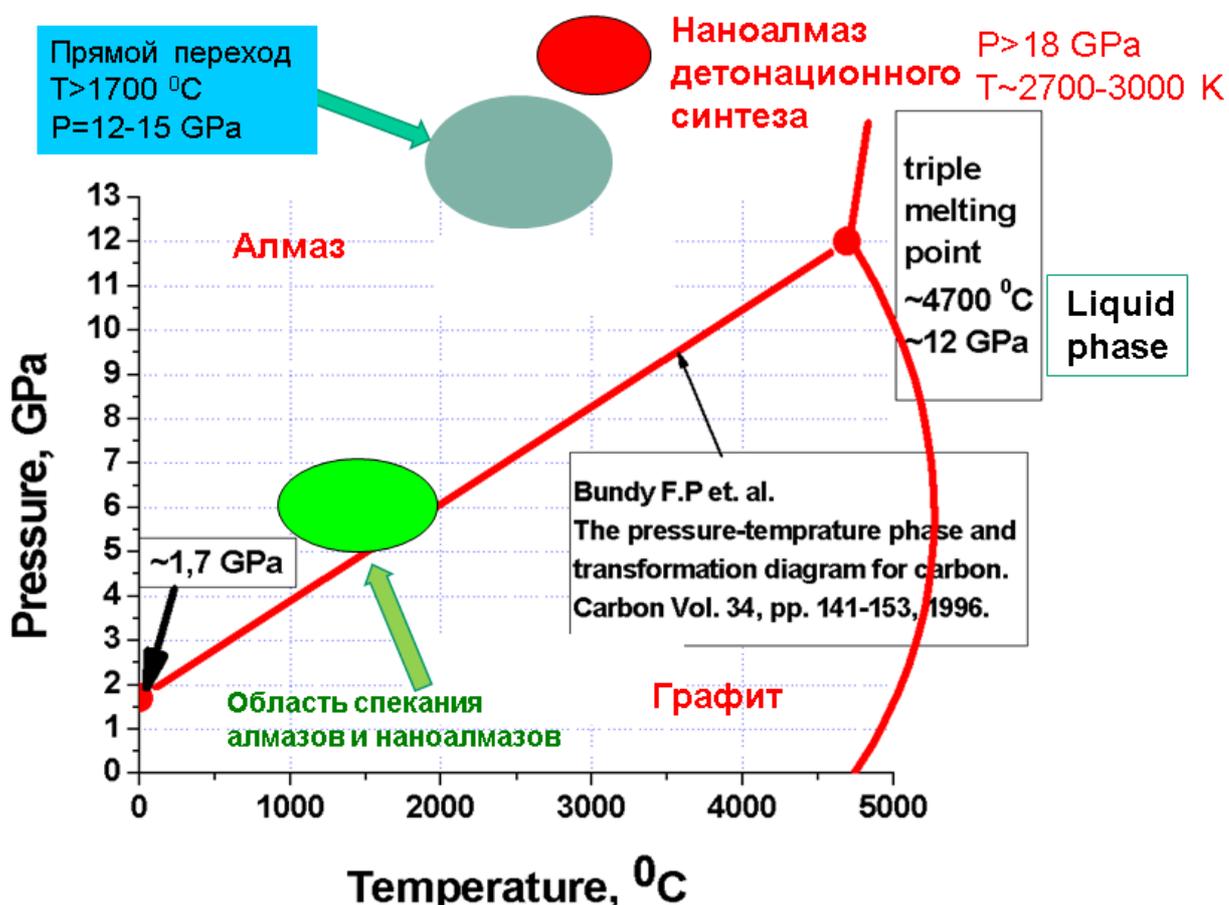
В [85] сообщалось, что наноалмазы, спеченные при высоких статических давлениях и температуре, дают композиты с высокой твердостью 55–65 ГПа и плотностью 2,5–2,7 г/см<sup>3</sup>. В [99] сообщалось, что наноалмазы, спеченные при 8 ГПа и 1550 °С, дают композиты с плотностью 2,45–2,8 г/см<sup>3</sup>. При максимальном значении плотности, равном 2,86 г/см<sup>3</sup>, твердость составила 28 ГПа.

Авторы [179] исследовали теплопроводность композитов алмаз-углерод, содержащих алмазные зерна размером 6 нм, встроенные в углеродную матрицу с *sp*<sup>2</sup>-связями, сформированную в процессе CVD. Установлено, что плотность композита составляет 1,0–1,55 г/см<sup>3</sup>, а теплопроводность варьируется от 0,3 до 1,7 Вт/(м·К) в зависимости от соотношения фаз *sp*<sup>2</sup>/*sp*<sup>3</sup>.

Одной из задач диссертационной работы является определение механизма изменения теплопроводности композитов, получаемых в условиях НРНТ при спекании порошков природных и синтетических алмазов, в том числе и наноалмазов детонационного синтеза. Решению этой задачи и посвящены изложенные в 4-ой главе материалы.

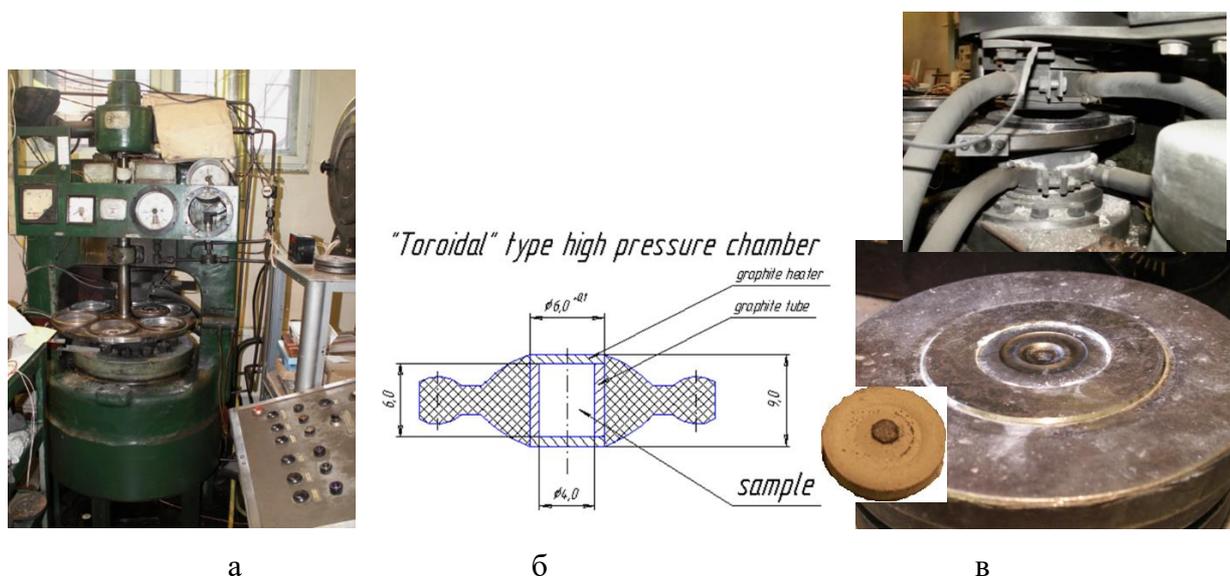
#### 4.1 Теплопроводность поликристаллов на основе алмазов и нанодалмазов получаемых спеканием при высоких давлениях и температурах.

Рассмотрим условия проведения экспериментов по спеканию. Спекание проводили в камере высокого давления тороидального типа объемом 0,1 см<sup>3</sup> 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 5,0 до 6,5 ГПа, температура спекания составляла от 1000 до 2000 °С, а время спекания варьировалось от 6 до 20 с.



**Рис. 4.1.** Фазовая диаграмма углерода в координатах давление-температура. Зеленая область – область спекания алмазов и нанодалмазов по давлению и температуре в условиях НРНТ.

Эксперименты были проведены на прессе усилием 5 МН в типовом аппарате высокого давления (АВД) с камерой типа «тороид», объём образца соответствовал величине порядка 0.1 см<sup>3</sup> (рис. 4.2).



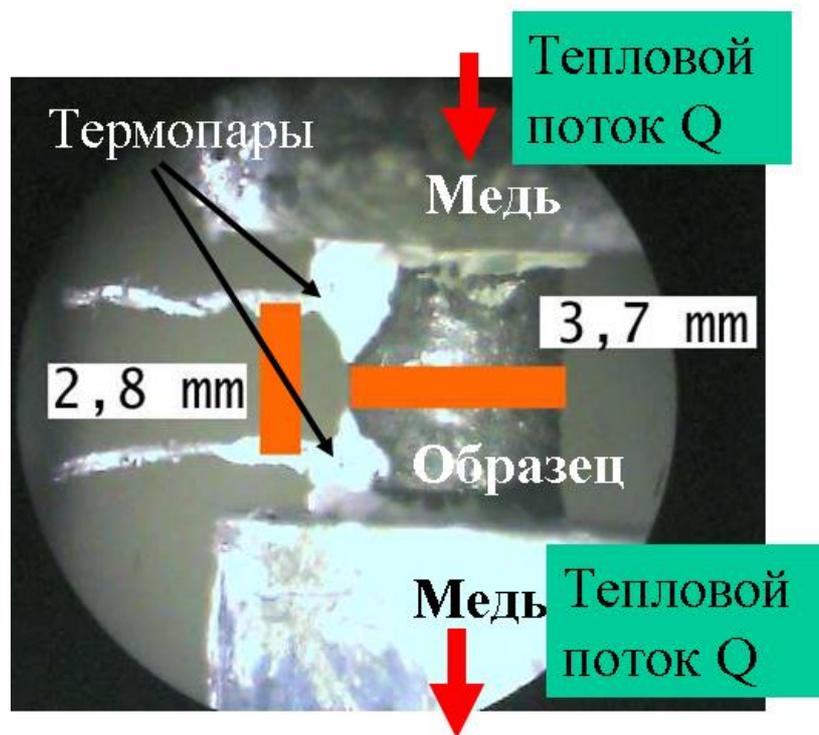
**Рис. 4.2.** Пресс усилием 5 МН – а, схема в разрезе контейнера АД «тороид», размеры даны в мм - б, вид контейнера АД «тороид» изготовленного из  $\text{CaCO}_3$  и твердосплавная матрица АД для размещения в межплунжерном пространстве прессы – в.

Исходным материалом для спекания был порошок природного алмаза с размером 10–14 и 5–7 мкм, область рентгеновского когерентного рассеяния (ОКР) составляла ~90 и ~100 нм, соответственно. Наличие этой области в образцах, по-видимому, связано с высокими напряжениями в кристаллической решетке. Порошки микроалмазов имели белый цвет. Мы также использовали детонационные наноалмазы с ОКР равным 5 нм и фуллерены  $\text{C}_{60}$  с чистотой 99,5%. Порошок детонационного наноалмаза имел светло-серый цвет.

Исходные смеси с различными концентрациями алмазов и наноалмазов готовили путем их смешивания в спирте. Фуллерены добавляли к алмазам из раствора орто-ксилола.

После спекания образцы подвергались химическому травлению при температуре ~100 °С в смеси азотной и серной кислот с небольшой примесью  $\text{CrO}_3$  для удаления остатков графитового нагревателя и неалмазного углерода с поверхности. Затем боковые стороны цилиндрического образца были отполированы для улучшения теплового контакта при измерении теплопроводности методом прямого теплового потока.

Теплопроводность измерялась при установившемся тепловом потоке в диапазоне температур 50–200 °С в вакууме. Градиент температуры на образце регистрировался с помощью термопар, а тепловой поток  $Q$  в системе определялся с помощью стандартных медных образцов, включенных последовательно с экспериментальным образцом (рис. 4.3). Точность измерений теплопроводности составила около 15 % от значения.



**Рис. 4.3.** Вид алмазного образца между двумя медными цилиндрами, включенными в последовательный стационарный тепловой поток (красные стрелки). К образцу прикреплены две термопары для определения градиента температуры по длине образца. Образец находится в вакууме.

Теплопроводность образца в режиме стационарного теплового потока определялась по формуле 4.1

$$\lambda = (Q \cdot \Delta L) / (\Delta T \cdot S) \quad (4.1)$$

где  $\lambda$  – теплопроводность,  $Q$  – тепловой поток через образец, определяемый по эталонному медному образцу, располагаемому последовательно с исследуемым образцом,  $\Delta T$  – градиент температуры между термопарами на образце,  $S$  – поперечное сечение образца,  $\Delta L$  – расстояние между термопарами на образце (рис. 4.3).

Плотность образцов определялась путем гидростатического взвешивания в дистиллированной воде. Точность измерений плотности составляла около  $\pm 1\%$ .

Была проведена серия опытов с получением образцов различного состава в различных условиях. Общее количество образцов составило около ста. Характеристики исходного материала и усредненные данные по плотности и теплопроводности для всех типов образцов приведены в табл. 4.1.

**Таблица 4.1.** Состав, теплопроводность и плотность спеченных образцов.

Состав образцов	Максимальная теплопроводность, Вт/(м·К)	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Область на рис. 4.3
Алмаз 10-14 мкм	~470	3.23–3.37	6
Алмаз 5-7 мкм	~370	3.13–3.26	4
Наноалмаз	~8.5	2.5–2.85	1
99,5 % Алмаз 10–14 мкм + 0,5 % Фуллерен C <sub>60</sub>	~350	3.23–3.33	5
99 % Алмаз 10–14 мкм + 1 % Наноалмаз	~365	3,23–3,33	5
85 % Алмаз 10–14 мкм + 15 % Наноалмаз	~45	3.12–3.26	3
50 % Алмаз 10–14 мкм + 50 % Наноалмаз	~75	2.78–3.0	2

#### **4.1.1 Спекание природных микроалмазов**

Были изготовлены серии образцов при постоянном давлении и времени спекания, но при разных температурах. Обнаружено изменение цвета поверхности образцов от белого (цвет исходных микроалмазов) до светло-серого при повышении температуры более ~1100 °С. Без сомнения, цвет изменился, скорее всего, из-за графитизации алмаза.

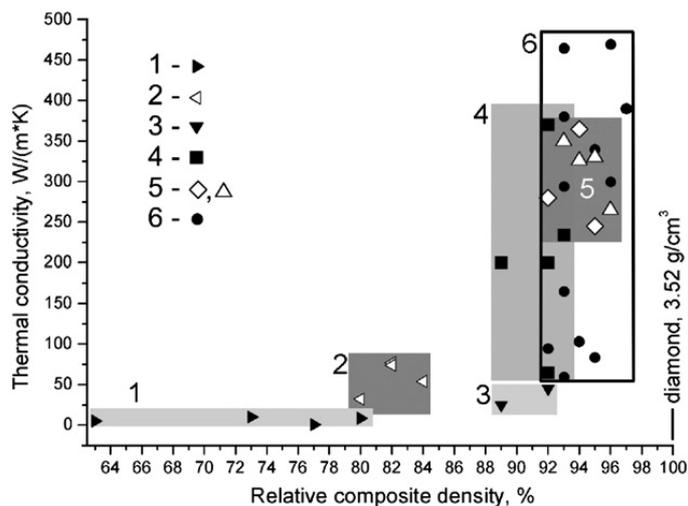
При температуре ниже ~1000 °С спекания не наблюдалось и образцы распадались на исходные микрокристаллические алмазы. При температуре выше ~2000 °С образцы приобретали черный цвет, обладали низкой износостойкостью и легко царапались. При травлении в смеси азотной и серной кислот с триоксидом хрома образцы полностью или частично растворялись, что свидетельствует о графитизации алмаза.

При температуре 1000–1100 °С образцы были белыми, т.е. приобретали тот же цвет, что и исходные алмазные порошки размером 10–14 и 5–7 мкм. Теплопроводность композитов, полученных из кристаллитов размером 10–14 мкм, была ниже ~100 Вт/(м·К).

Кроме того, измеренная плотность оказалась  $> 3,26 \text{ г/см}^3$ , что составляет более 92 % от плотности монокристаллического алмаза ( $3,52 \text{ г/см}^3$ ).

Набор экспериментальных данных по изменению теплопроводности в зависимости от плотности композитов представлен на рис. 4.3.

При дальнейшем повышении температуры спекания поверхность образцов становилась темнее, но теплопроводность все равно увеличивалась. Нам удалось изготовить образцы с наибольшей теплопроводностью  $\sim 500 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$  в очень узком диапазоне температур,  $\sim 1800 \pm 50 \text{ }^\circ\text{C}$ , рис. 4.3, область 6.

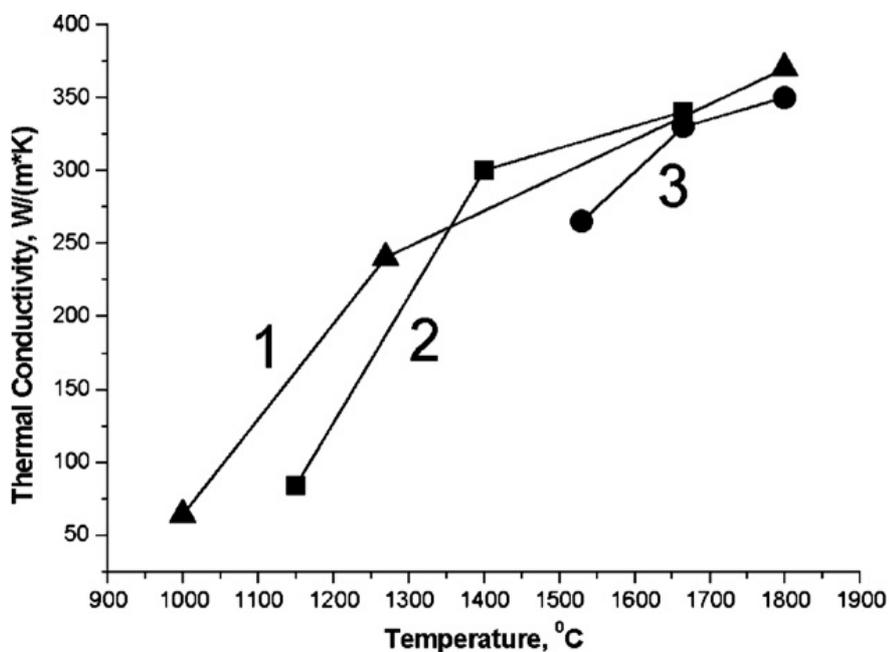


**Рис. 4.3** Зависимость теплопроводности композитов, спеченных из порошков микро- и наноалмазов, от плотности, приведенной к плотности монокристаллического алмаза ( $3,52 \text{ г/см}^3$ ). Области, показывающие данные для различных составов образцов: 1 – 100 % наноалмазы; 2 – 50 % алмазов размером 10–14 мкм и 50 % наноалмазов; 3 – 85 % алмазов размером 10–14 мкм и 15 % наноалмазов; 4 – 100 % алмазов размером 5–7 мкм; 5 – 99,5 % алмазов 10–14 мкм и 0,5 % фуллеренов в совокупности с данными образцов состава 99 % алмазов 10–14 мкм и 1 % наноалмазов; 6 – 100 % алмазов 10–14 мкм.

Плотность образцов, синтезированных из кристаллитов 5–7 мкм, составила 89–93 % от плотности монокристаллического алмаза ( $3,52 \text{ г/см}^3$ ), а образцы из кристаллитов 10–14 мкм имели более высокую плотность, 92–97 % при тех же условиях спекания.

На основании этих данных мы сделали вывод, что образцы, полученные на линии фазового перехода графит–алмаз на фазовой диаграмме углерода, обладают наибольшей теплопроводностью. При давлении 6,0–6,5 ГПа оптимальная температура спекания может быть оценена как  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Отметим, что существенной разницы в теплопроводности композитов из кристаллитов 5–7 и 10–14 мкм при одинаковых условиях не наблюдалось из-за примерного равенства их ОКР.



**Рис. 4.4** Зависимость теплопроводности композита от температуры спекания. Кривая 1 — алмазы 10–14 мкм; 2 — алмазы размером 10–14 мкм с массовой долей наноалмазов 1 %; 3 — алмазы размером 5–7 мкм. Давление спекания для кривых 1 и 2 было значительно ниже, чем для кривой 3.

На рис. 4.4 представлена зависимость теплопроводности композитов от температуры спекания. Видно, что чем выше температура спекания, тем выше теплопроводность. Однако дальнейшее повышение температуры выше  $\sim 1800$  °C приводит к графитизации алмазов и падению теплопроводности.

#### 4.1.2 Спекание детонационных наноалмазов

Спекание детонационных наноалмазов проводили в тех же условиях, что и микроалмазов. Полученные композиты имели черный цвет. Было проведено получение образца сжатием наноалмазов без нагрева; его плотность оказалась равной  $2,22$  г/см<sup>3</sup> (63 % плотности монокристаллического алмаза). Плотность образцов, полученных спеканием наноалмазов, была значительно ниже, чем у микроалмазных композитов, и находилась в пределах  $2,50$ – $2,85$  г/см<sup>3</sup>, что составляет менее  $\sim 81$  % плотности монокристалла алмаза. Эти данные хорошо согласуются с [85, 99].

Теплопроводность наноалмазных композитов представлена на рис. 4.3, область 1. Видно, что в условиях спекания, в том числе включая предварительное прессование образцов без нагрева, этот показатель был менее  $10$  Вт/м·К. Теплопроводность образца с наибольшей плотностью составила  $\sim 8,5$  Вт/(м·К). Представляется, что для получения из

наноалмазов композитов с высокой теплопроводностью требуются более жесткие условия спекания, чем для микроалмазных композитов. Возможно, следует подвергать обработке поверхность наноалмазов для лучшего спекания и/или проводить синтез при более высоком давлении.

#### *4.1.3. Спекание смесей микроалмазов, детонационных наноалмазов и фуллеренов.*

В главе 2 было показано, что фуллерены могут быть использованы в качестве акселератора для стимуляции фазового перехода графит-алмаз в статическом синтезе алмаза из графита с металлическим катализатором для увеличения выхода алмаза [143]. В связи с этим возникло предположение, что фуллерен, добавляемый в исходную смесь для спекания, может действовать как модификатор поверхности алмаза, приводя к улучшению спекаемости алмазов и улучшению тепловой проводимости границ.

Исходные образцы представляли собой порошки кристаллитов алмаза размером 10–14 мкм, к которым добавлялось 0,5 мас. % фуллерена. Первые эксперименты показали, что добавка фуллерена, по крайней мере, не снижает теплопроводность композита, хотя в [180] сообщалось, что теплопроводность твердого углерода, полученного из  $C_{60}$ , при 3 ГПа и 700 °С не превышала 10 Вт/м·К. В нашем случае для лучших образцов этот параметр достигал ~350 Вт/(м·К) (рис. 4.3, область 5). Значения плотности для этих композитов находились в пределах 93–96 % от справочной плотности монокристаллов алмаза, как и для образцов, изготовленных из чистых кристаллитов размером 10–14 мкм.

Для увеличения потенциальной теплопроводности образцов из микроалмазов размером 10–14 мкм путем устранения возможных полостей в композитах были предприняты попытки заполнения этих полостей между кристаллическими частицами детонационными наноалмазами. Были синтезированы композиты из алмазных порошков размером 10–14 мкм с добавками детонационных наноалмазов в концентрации 1, 15 и 50 % от массы микроалмаза. Значения их теплопроводности приведены на рис. 4.3, области 5, 3 и 2 соответственно. Видно, что композиты с 1 мас. % наноалмазов, как и с примесью фуллерена, не показывают заметного изменения теплопроводности по сравнению с композитами из алмазных порошков размером 10–14 мкм. Теплопроводность лучших образцов составила ~370 Вт/(м·К) (область 5). Добавление фуллеренов и наноалмазов в небольших количествах (менее 1 мас. %) к порошкам микроалмазов не оказывает существенного влияния на процесс спекания, проводимого при 6,0–6,5 ГПа и 1800 °С в течение 6–20 с, и, следовательно, не изменяет заметно характеристики образцов по теплопроводности.

Видно, что теплопроводность уменьшается с увеличением концентрации наноалмазов (области 3 и 2 соответственно) и остается ниже 80 Вт/м·К для композитов с содержанием наноалмазов 50 и 15 мас. %.

Однозначно важно, что более высокие концентрации наноалмазов приводят к более низкой плотности композита. При добавке 15 мас. % плотность составляет  $\sim 3,1$  г/см<sup>3</sup>, т.е.  $\sim 90$  % плотности монокристаллического алмаза. Для композитов с 50 мас. % наноалмазов плотность падает до  $\sim 2,8$  г/см<sup>3</sup>, или до  $\sim 82$  % плотности монокристаллического алмаза (рис. 4.3, области 3 и 2 соответственно).

**Таким образом** установлено, что теплопроводность композитов, синтезированных из детонационных наноалмазов при давлении 6,0–6,5 ГПа и температуре около 1800 °С в течение 6–20 с, составляет менее 10 Вт/(м·К). Вероятно, это связано с наличием большого количества границ зерен, на которых происходит рассеяние фононов. Теплопроводность композитов из микроалмазов иногда достигает в тех же условиях около 500 Вт/м·К, в среднем составляя величину между 300 и 400 Вт/м·К. Добавление фуллеренов и наноалмазов в небольших количествах (менее 1 мас. %) к порошкам микроалмазов не приводит к заметному изменению значений теплопроводности. Более высокие концентрации наноалмазов в исходной смеси наноалмаз-микроалмаз снижают плотность композитов, а также происходит падение их теплопроводности.

Плотность композитов, полученных из кристаллитов размером 5–7 мкм, ниже, чем у композитов, синтезированных из кристаллитов размером 10–14 мкм в тех же условиях.

#### **4.2 Теплопроводность спеченных детонационных наноалмазов и микроалмазов**

Существует обширная литература по спеканию алмазов с целью получить образцы в основном с высокой твердостью и частично с высокой теплопроводностью. При этом используются и различные наполнители, в частности металлы. Например, теплопроводность алмазов с медью, полученных при 1420–1470 К и при 4,5 ГПа в течение 15 мин, может быть очень высокой, но редко превышает 600 Вт/(м·К) при комнатной температуре, изменяясь в зависимости от кристаллитов алмаза, составляющих композиты [177]. Спекание системы алмаз-кобальт [71] показало, что этот процесс включает поверхностную графитизацию исходного алмаза в диапазоне его термодинамической стабильности при 5,8 ГПа и при температурах 1300, 1400 и 1500 °С. В процессе спекания кобальт взаимодействует с графитом, образующимся на кристаллитах алмаза, после чего происходит превращение графита в алмаз. Хорошее соединение между алмазными зернами

очень трудно достичь, когда чистый алмазный порошок спекается без металлического катализатора, даже при температуре 2000 °С и давлении 7,7 ГПа в течение 1 ч [53]. Hall [178] сообщил, что плотность спеченного композита составила 3,48 г/см<sup>3</sup> (99 % относительной плотности), когда спекание проводилось при давлении 8,5 ГПа и температуре 2170 °С в течение 3 мин. Stromberg и Stephens наблюдали спекание алмаза при 6,0–6,5 ГПа и 1800–1900 °С [181]. Авторы работы [182] обнаружили, что теплопроводность поликристаллов алмаза составляет 543 Вт/(м·К) при 20 °С.

Когда алмазный порошок, состоящий из зерен размером менее 0,5 мкм, спекался при 5,8 ГПа и температурах 1370 и 1400 °С в течение 30 мин, образцы представляли собой слабосвязанные структуры, поскольку их сопротивление шлифованию было очень низким [68]. Авторы пришли к выводу, что температура спекания была слишком низкой для возникновения прямого соединения между алмазными зернами. В другом эксперименте алмазный порошок с размером зерна от 3 до 5 мкм спекался в тороидальной камере при давлении 8–9 ГПа и температуре 1700–2400 °С в течение 60 с [72]. Когда алмаз спекался в различных условиях без примесей, наличие графита в образцах подтверждалось данными рентгенографии [71, 72, 74]. В этих экспериментах оптимальные параметры композитов, такие как максимальная твердость, прочность, скорость звука и плотность, достигались в момент образования графита на поверхности алмаза, если в исходный алмазный порошок предварительно добавлялись карбидообразующие металлы.

Однако мало что известно о спекании ДНА и теплопроводности их спеков. Установлено, что графитизация начинается примерно при 900 °С при отжиге наноалмазов в вакууме. При температурах 1130–1630 °С они превращаются в частицы с алмазным ядром, покрытым непрерывной графитовой оболочкой, переходящей в луковичную форму углерода [183, 184]. С другой стороны, наноалмазы, отожженные в потоке аргона при 1600 °С, превращаются в нанографит [185]. Однако в [186] было показано, что даже небольшая примесь воды, оксида углерода или кислорода приводит к их взаимодействию с углеродом, в результате чего происходит эрозия частиц наноалмаза с образованием крупных графитовых структур с относительно низкой поверхностной энергией. Эти же авторы обнаружили, что удельная площадь поверхности луковичной формы углерода почти в 1,5 раза больше, чем у чистого ДНА. Авторы работы [187] сообщили о температурном диапазоне 1530–1730 °С, в котором изменялась скорость графитизации. Они предполагают, что существует два механизма графитизации и что температура Дебая для алмаза (1577 °С) является границей между этими двумя областями. В работе [88] спекание наноалмазов проводилось при 1400 °С и 4,5–7 ГПа в течение 3 мин. После измельчения и обработки раствором серной и хромовой кислот в компакте не было обнаружено присутствия

луковичной формы углерода или графита, а только гранулы большего среднего размера, чем у исходных зерен наноалмаза. Эксперименты по спеканию, описанные в [82], проводились при давлении 8 ГПа и температурах 1700–1800 °С в течение 60 с. Образец имел низкий модуль Юнга около 180 ГПа и, как показала рентгеновская дифракция, состоял из алмаза и графита. Насколько нам известно, имеется только одно сообщение [85] о графитизации ДНА, происходящей при температурах выше 1800 °С и давлении 7 ГПа.

В этом разделе диссертационной работы будут рассмотрены механизмы спекания и теплопроводность ДНА. Кроме того, в качестве модельного объекта были проведены эксперименты по изучению тепло- и электропроводности композитов, спеченных из природных алмазов с размером зерна 10–14 мкм.

#### ***4.2.1 Теплопроводность природных микрокристаллических алмазов при спекании.***

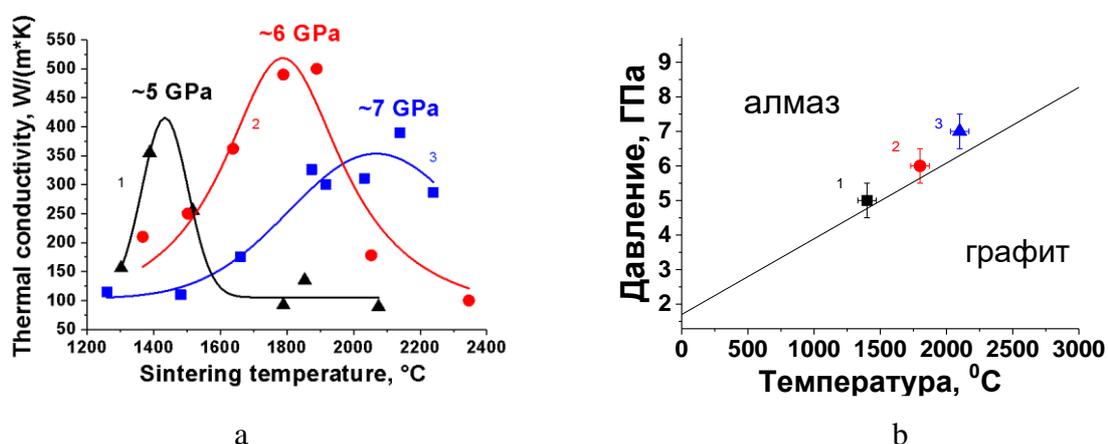
Эта часть диссертационной работы является продолжением исследований теплопроводности композитов на основе алмазов микронного размера и ДНА (см. параграф 4.1) [188].

В качестве исходных материалов использовались природные алмазы размером 10–14 мкм, очищенные наноалмазы и фуллерены  $C_{60}$  чистотой 99,5 %. Используемая камера высокого давления была тороидального типа с внутренним диаметром 6 мм. Диаметр композитов варьировался от 3 до 4 мм, а их высота составляла около 4–5 мм. Для электрического нагрева шихты под давлением использовались графитовые втулки. Спекание проводилось в режиме стабилизированной электрической мощности. Температура в камере определялась по калибровочной кривой, связывающей электрическую мощность, подаваемую в камеру высокого давления, и температуру, измеряемую термопарой. Воспроизводимость температуры во время нагрева составляла около 50 °С. Также мы использовали калибровочную кривую высокого давления, определенную по фазовым переходам в  $Bi$ ,  $Va$ ,  $Tl$  и  $PbSe$ ,  $PbTe$ . Измерения теплопроводности проводились с использованием метода стационарного теплового потока в диапазоне температур 30–200 °С в вакууме. Градиент температуры измерялся на поверхности образцов двумя термопарами. Величина теплового потока определялась с помощью эталонного медного образца, соединенного последовательно с экспериментальными образцами. Точность измерений теплопроводности составляла величину менее 15 %.

Электропроводность измерялась с помощью четырех зондов с прижимными контактами. Перед измерением образцы обрабатывались в растворе серной (50 %) и

хромовой (50 %) кислот и в деионизированной воде для удаления остатков графита нагревателя. Исходным материалом для спекания служил порошок природного алмаза с размером зерна 10–14 мкм.

На рис. 4.5а 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. 4.5b) в диапазоне давлений 5,0–7,0 ГПа. Мы полагаем, что это связано с взаимной диффузией атомов углерода алмазных микрочастиц.



**Рис. 4.5** а - Теплопроводность образцов 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. 4.5а) 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.

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

На рис. 4.6 представлены данные по исследованию удельного электросопротивление 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 нагревательных втулок, после чего было проведено измерение их электропроводности.

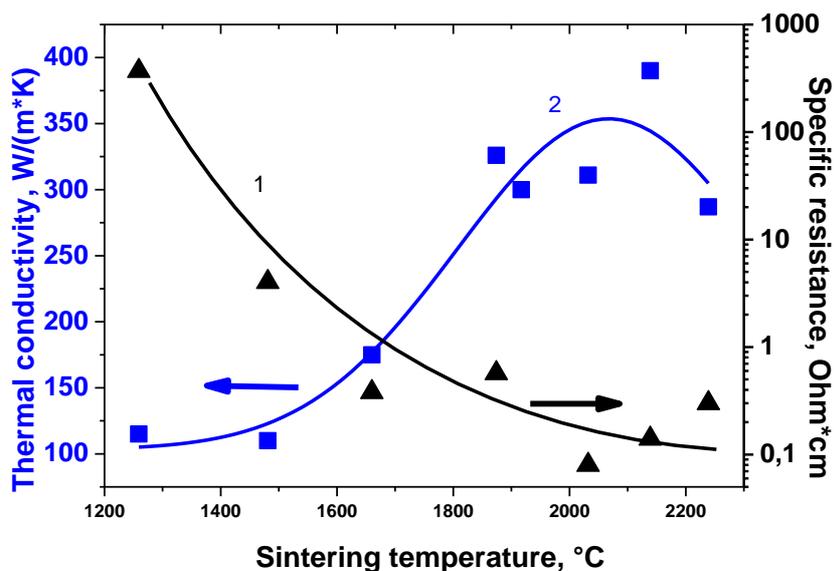


Рис. 4.6 Удельное электросопротивление при комнатной температуре (1) и теплопроводность (2) образцов микроалмазов, спеченных при температурах 1200–2200 °С и давлении 7,0 ГПа.

Образцы с теплопроводностью менее  $\sim 150$  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  $\Omega\cdot\text{см}$ . Теплопроводность возрастает в значительной степени, а электропроводность растет 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 объема показала, что цвет и удельное сопротивление не изменились. Это свидетельствует о внутренней однородности образцов.

Из рис. 4.5 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 графитизации в объеме образца. Этот вывод подтверждается тем фактом, что объем образца увеличился на 40 %, что соответствует соотношению плотности графита и алмаза, и что сопротивление шлифованию стало ниже. Графитизация в объеме - очень быстрый процесс при

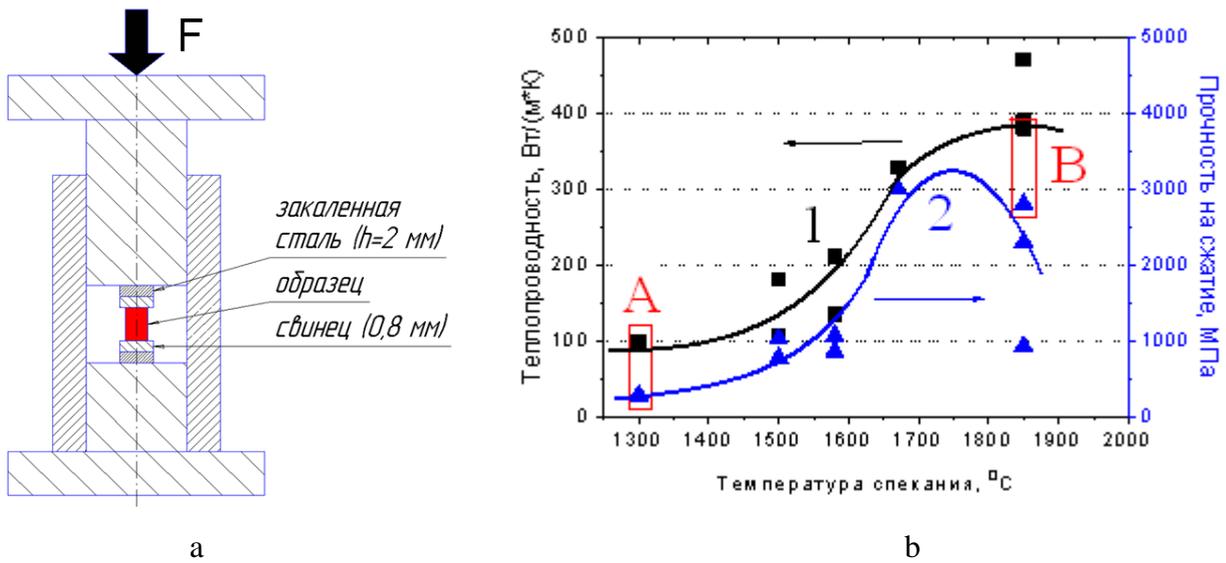
температурах выше, чем температура линии равновесия фазовой диаграммы алмаз-графит. Поэтому получить устойчивые образцы в широком диапазоне соотношения графит/алмаз не удавалось. Два образца, полученные при температурах, превышающих температуру равновесия фазовой диаграммы алмаз-графит (см. рис. 4.5, кривая 1 при 1500 °С и кривая 2 при 2070 °С), имеют массовое отношение алмаз/графит  $\sim 0,44$ . 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 [188]. Плотность образцов, полученных при температурах ниже температуры спекания, когда теплопроводность достигает максимума практически не зависит от температуры спекания и составляет 93-97 % от плотности монокристаллического алмаза (3,52 г/см<sup>3</sup>). Плотность образцов, полученных при температурах выше температуры спекания, когда 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.

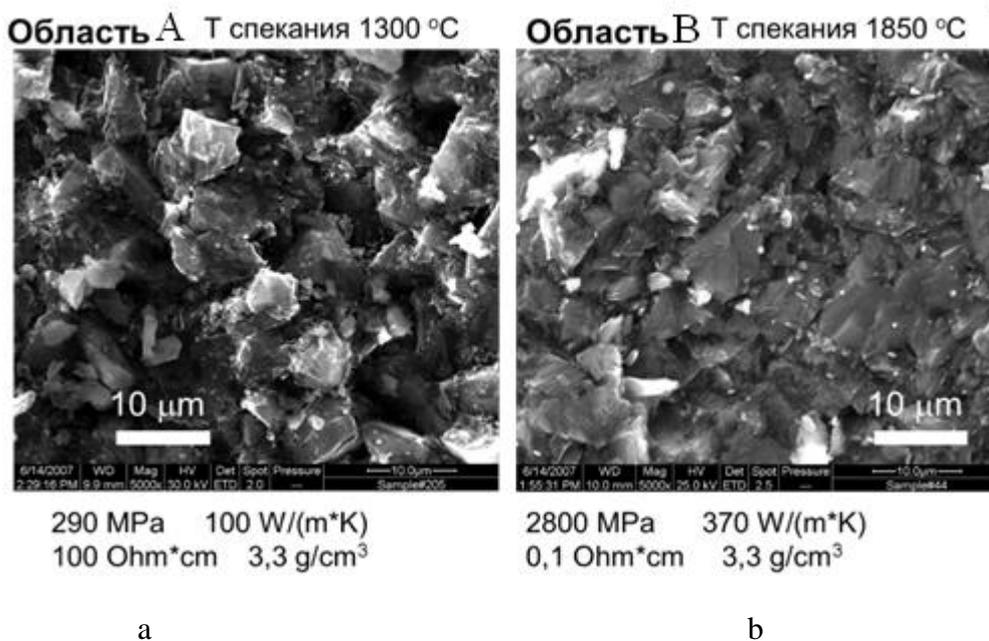
Эти утверждения подтверждаются исследованием прочности получаемых поликристаллов на сжатие. Методика определения прочности на сжатие достаточно проста. Образец помещается между двумя наковальнями и прикладывается осевая нагрузка к образцу с усилием  $F$  от 300 до 3000 кг (рис. 4.7а). При разрушении образца фиксируется сила и по площади образца определяется прочность на сжатие, измеряемая в МПа.

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.



**Рис. 4.7** а – Схема установки для измерения прочности на сжатие, б – Зависимости прочности на сжатие (2) и теплопроводности (1) образцов микроалмазов, спеченных при температурах 1300–1900 °С и давлении 7,0 ГПа.

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. 4.8** а -СЭМ изображение скола образца, полученного в условиях А, б – в условиях В. Области условий спекания А и В указаны на рис. 4.7б красными прямоугольниками.

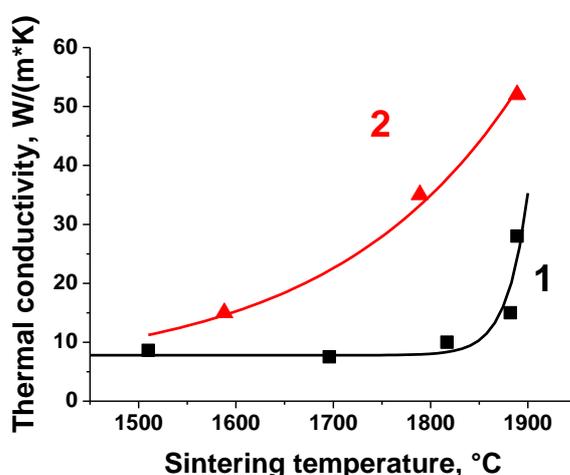
На рис. 4.8 представлена совокупность СЭМ изображений образцов полученных в условиях по давлению и температуре в областях 1 и 2 (красные прямоугольники) на рис. 4.7b.

Из рис. 4.8 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/см<sup>3</sup>.

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

#### 4.2.2 Теплопроводность спеченных детонационных наноалмазов

В этом параграфе будут рассмотрены результаты спекания детонационных наноалмазов в условиях высоких давлений и температур. На рис. 4.9 представлены 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. 4.9, кривая 1) приводит к существенному повышению теплопроводности в узком диапазоне температур более 1800 °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, вероятно, из-за графитизации.

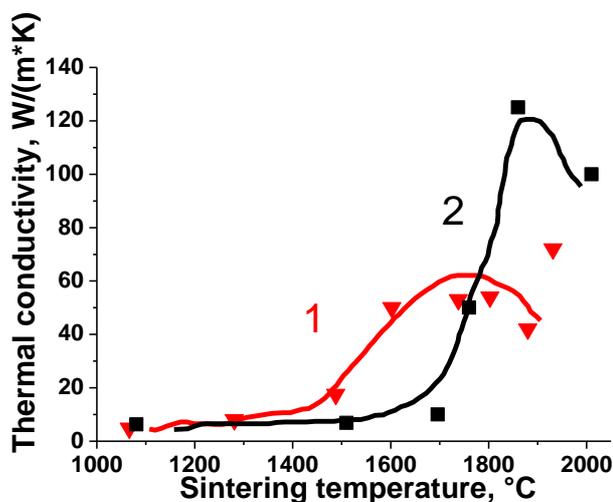


**Рис. 4.9** Теплопроводность чистого ДНА, спеченного при различных температурах. 1 - 6,0 ГПа, 11 с; 2 - 5,5 ГПа, 25 с.

При увеличении времени спекания с 11 до 25 с с одновременным снижением давления до 5,5 ГПа (рис. 4.9, 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  $sp^2$ .

В главе 2 было показано, что незначительная добавка фуллеренов (0,3 мас. %) в графит с металлом катализатором акселерирует фазовый переход графит-алмаз, когда синтез проводится при высоком статическом давлении и температуре [143]. В параграфе 4.1 было показано, что добавление 1 % фуллеренов к порошку микроалмаза практически не влияет на параметры спекания и теплопроводность образцов [188].

В данном разделе диссертационной работы было исследовано спекание в условиях добавления фуллеренов  $C_{60}$  (5 мас. %) к чистому ДНА и при этом удалось наблюдать существенное изменение зависимости теплопроводности от температуры спекания по сравнению со спеканием чистых ДНА.



**Рис. 4.10** 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.

На рис. 4.10 (кривая 1) показано, что теплопроводность начинает расти даже при 1500 °C при давлении 5,5 ГПа. Образцы, полученные при температуре выше 1600 °C, 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 их теплопроводность близка к 50 Вт/(м·К).

При давлении спекания 6,0 ГПа (кривая 2 на рис. 4.10) начало графитизации сдвигается

в сторону более высоких температур спекания примерно до 1800 °С, при этом максимальная теплопроводность составляет  $\sim 120$  Вт/(м·К), что сравнимо с теплопроводностью графита  $\sim 100$  Вт/(м·К). При этом разрушения образца из-за интенсивной графитизации, как было указано выше, не происходит.

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 спеченные 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 объема наноалмаза. Механизм этого воздействия остался неясным.

**Итак**, теплопроводность образцов при спекании наноалмазов и микроалмазов в условиях высоких давлений и температур составила около 50 Вт/(м·К) для образцов ДНА и около 500 Вт/(м·К) для микроалмазов. При этом теплопроводность композитов, спеченных из природных микроалмазов, увеличивается за счет взаимной диффузии кристаллитов с увеличением температуры спекания. Температурный диапазон, в котором возможно получение композитов с высокой теплопроводностью уширяется по возможным температурам спекания с увеличением давления. Фактически, повышение давления приводит к снижению скорости поверхностной графитизации микроалмазов. Их объемная графитизация начинается при давлении и температуре, близких к температуре фазового равновесия алмаз-графит по давлению и температуре. При повышении температуры происходит переход от поверхностной к объемной графитизации и теплопроводность и плотность композита становятся ниже.

Графитизация чистых наноалмазов происходит в узком диапазоне температур, близком к 1900 °С. Выше этого значения часть материала выбрасывается из камеры высокого давления, что указывает на значительное увеличение объема образца из-за графитизации. Примесь фуллерена существенно влияет на фазовый переход наноалмазов приводя к замедлению фазового перехода наноалмаз-графит.

В результате предложена модель спекания, которая объясняет динамику теплопроводности микроалмазов от температуры спекания как обусловленную взаимной диффузией атомов углерода алмазных микрочастиц и образованием графитовой фазы между кристаллитами алмаза и последующей объемной графитизацией.

### 4.3. Теплопроводность на границе зерен в нанодиазньных композитах

Известно, что параметры структурных фазовых переходов в наночастицах сильно отличаются от параметров объемных материалов. Хотя эти параметры не могут быть точно рассчитаны теоретически, это различие неоднократно обнаруживалось экспериментально в наночастицах различных материалов [95, 98, 189-191]. Интерес к структурным фазовым переходам в алмазных наночастицах, вызванный наблюдением этой общей тенденции, объясняется рядом факторов. Во-первых, алмаз с его замечательными физико-химическими свойствами, делающими его поистине уникальным материалом, широко используется в современной промышленности и технике. Во-вторых, можно легко выбрать для исследований частицы ДНА, состоящие из кристаллических зерен со средним размером около 4-5 нм, которые в настоящее время хорошо изучены и представляют собой удобный объект для соответствующих исследований. Однако основная предпосылка этих усилий, по-видимому, заключается в стремлении найти возможность объединения алмазных наночастиц в композиционный материал, конкурентоспособный по своим механическим свойствам и теплопроводности с металлами и может быть даже с монокристаллическим алмазом. Именно эта проблема в последние годы привлекает значительное внимание [85, 88-90, 99, 188, 192]. Большинство из приведенных выше исследований посвящено процессу спекания ДНА при высоких давлениях и температурах.

При нормальной температуре и давлении ДНА представляет собой порошок, состоящий из стабильных алмазных кластеров, которые образуют агрегаты в водных суспензиях размером ~ 100–200 нм [193]. Среди особенно полезных методов в продвижении нашего понимания природы ДНА является метод рентгеновской дифракции, который позволяет, с одной стороны, количественно определить соотношение углеродных фаз в образце по интенсивности соответствующих излучений, а с другой стороны, дает возможность отслеживать изменение параметров ДНА под давлением и/или при высокотемпературной обработке по уширению или сужению дифракционного пика. Следует указать, что уширение дифракционных пиков в алмазах, полученных дроблением, может быть вызвано либо их фрагментацией до наноразмеров, выявленных при рентгеновской дифракции, либо увеличением плотности дислокаций и внутренних деформаций в кристалле. Отметим, что возможное сужение рентгеновских линий, если оно будет наблюдаться при исследовании наноразмерных частиц после каких-либо воздействий (давление, температура), может быть связано только с увеличением области когерентного рассеяния (размера) частиц по сравнению с исходным порошком.

Pantea et al. [61] провели спекание синтетических, полученных методом НРНТ, алмазов,

измельченных до размера менее 50 нм, с последующим их исследованием методом рентгеновской дифракции. Было установлено, что спекание при температуре 1470 К при давлениях 2,0, 3,0, 5,5 и 8,0 ГПа в течение 60 с приводит к росту плотности дислокаций с увеличением давления, начиная с  $0,6 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$  без давления до  $25 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$  при давлении 8 ГПа, при этом средний линейный размер зерна увеличивается с 6 нм в исходном порошке до 10 нм после приложения давления 5,5 ГПа. При давлениях 2,0 и 3,0 ГПа наблюдалась графитизация.

Исследование с помощью ТЭМ [88] показали, что после спекания ДНА при температуре 1400 °С и давлении 4,5–7,0 ГПа в течение 3 мин зерна ДНА увеличиваются в размерах и достигают 27 нм.

Анализ дифрактограмм образцов ДНА, подвергнутых давлению 8 ГПа и температуре от 873 до 1673 К проведенный Давыдовым и др. [89], позволяет сделать вывод, что частицы ДНА растут до определенного критического размера  $\sim 18$  нм, выше которого они превращаются в графит. Подчеркивается, что 8 ГПа – это самое низкое давление, при котором в ДНА не происходит графитизация в вышеуказанном диапазоне температур.

Также Шульженко и др. было показано [99], что прочность образцов ДНА растет с увеличением температуры спекания при давлении 8 ГПа.

Было проведено ТЭМ-исследование композитов, полученных спеканием детонационного наноалмаза при 7,7 ГПа в интервале температур 1200–2300 °С в течение 60–180 с [90]. Было обнаружено, что повышение температуры спекания приводит к росту размеров алмазов от 1–7 нм до 50–80 нм, что свидетельствует о самосборке нанокристаллов. Это может означать, что самосборка частиц ДНА на самом деле является процессом релаксации, приводящим к уменьшению свободной энергии системы.

Исследование CVD-выращенных алмазных пленок показывает, что теплопроводность пленок не превышает 12 Вт/(м·К) [194] или  $\sim 13$  Вт/(м·К) [101], что является очень малой величиной по сравнению с монокристаллами алмаза.

В параграфе 4.2.2 данной работы было показано, что теплопроводность образцов ДНА увеличивается с  $\sim 5$  до 50 Вт/(м·К) при увеличении температуры спекания с 1200 до 1800 °С при давлении 6–6,5 ГПа и времени спекания 10–20 с [192].

В этом параграфе будет рассмотрено исследование теплопроводности композитов, приготовленных спеканием ДНА при высоких давлениях, до 7 ГПа, и температурах до 2000 °С, причем внимание сосредоточено на изучении механизма теплопроводности и теплопроводности границ зерен ДНА в образованных таким образом композитах и связанных с этим структурных фазовых превращений.

#### **4.3.1. Экспериментальные образцы и условия спекания**

Исходный материал, подготовленный для спекания, был очищен по методике, описанной в работе Aleksenskii и др. [195]. ДНА был модифицирован 98,5 %-ным чистым фуллереном C<sub>60</sub>. Концентрация фуллерена в ДНА составляла 5 мас. %.

Фуллерен-модифицированный ДНА спекался в тороидальной камере высокого давления при 7 ГПа в течение 11 с по методике, описанной в параграфе 4.1. Исследуемый образец порошка ДНА загружался в цилиндрический полый графитовый нагреватель, через который пропусклся переменный ток. Температуру спекания можно было изменять от 700 до 2000 °С с точностью ±50 °С. Высота подготовленных таким образом цилиндрических образцов после спекания составляла 4–5 мм, а их диаметр – 3–4 мм.

Измерения теплопроводности проводились по методу стационарного теплового потока в диапазоне температур 30–200 °С в вакууме. Градиент температуры измерялся на поверхности образцов двумя термопарами. Величина теплового потока определялась с помощью эталонного медного образца, помещенного последовательно с экспериментальными образцами. Точность измерений теплопроводности составила около 15 %.

Рентгеноструктурные измерения проводились в геометрии вращающегося анода на порошке, приготовленном путем измельчения цилиндрического образца до размера зерен менее 100 мкм.

#### **4.3.2. Результаты экспериментов по спеканию детонационных наноалмазов**

В этом параграфе приведены данные проведенных исследований рентгенофазового анализа, спеченных при высоких давлениях и температурах образцов ДНА и попытки согласовать эти данные с наблюдаемыми зависимостями теплопроводности получаемых образцов спеченных ДНА.

В таблице 4.2 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.

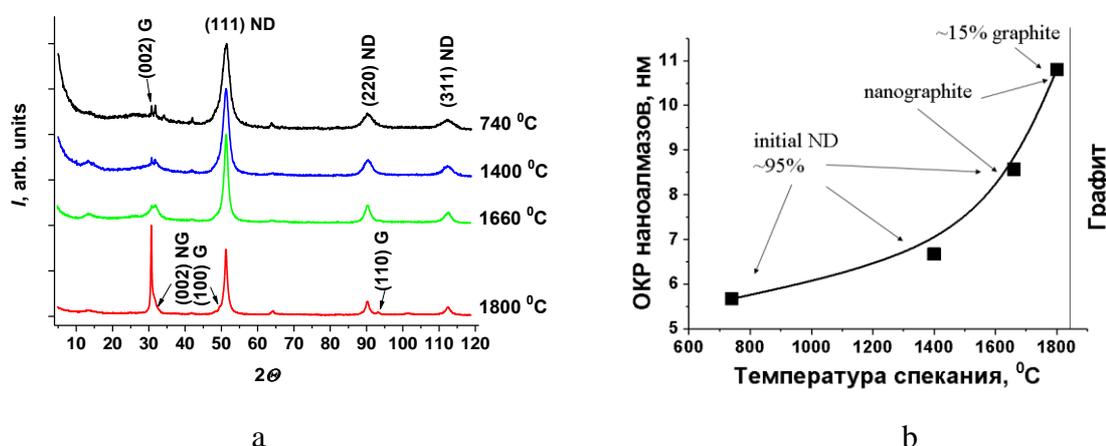
Размер ОКР, определенный из данных рентгенофазового анализа (рис. 4.11a) по уравнению Шеррера (4.2), показал увеличение размера ОКР с увеличением температуры спекания от 5,5 до 11 нм (рис. 4.11b).

$$d = \frac{K\lambda}{[\beta \cos \theta]} \quad (4.2)$$

где  $d$  — ОКР (средний размер кристаллов),  $K$  — безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера),  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения,  $\beta$  — ширина рефлекса на полувывоте (в радианах, и в единицах  $2\theta$ ),  $\theta$  — угол дифракции (брегговский угол).

Коэффициент  $K$  в зависимости от формы частиц может принимать различные значения. Например, для сферических частиц  $K$  обычно принимают равным 0,9

Как видно из рис. 4.11а с увеличением температуры спекания дифракционные пики сужаются, что, как было отмечено выше, может быть связано только с увеличением размеров кристаллитов.



**Рис. 4.11** а - Рентгенофазовый анализ детонационных наноалмазов спекенных в условиях НРНТ при различных температурах. б – Рассчитанная по уравнению Шеррера (4.2) ОКР ДНА. Рентгеновское излучение  $\text{Co}, K_{\alpha} = 1,789 \text{ \AA}$ .

Данные сведены в таблицу 4.2. Как видно из таблицы 4.2, теплопроводность  $\lambda$  образца спекенного ДНА увеличивается с повышением температуры спекания на порядок.

**Таблица 4.2** Параметры образцов и условия спекания.

Температура спекания $T, \text{ }^{\circ}\text{C}$	Время спекания $t, \text{ s}$	$\lambda,$ $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	$G,$ $\text{МВт}/(\text{м}^2\cdot\text{К})$	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 +нанографит	94	8,57
1800	11	52	3800	20 графит +нанографит	76	10,8

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

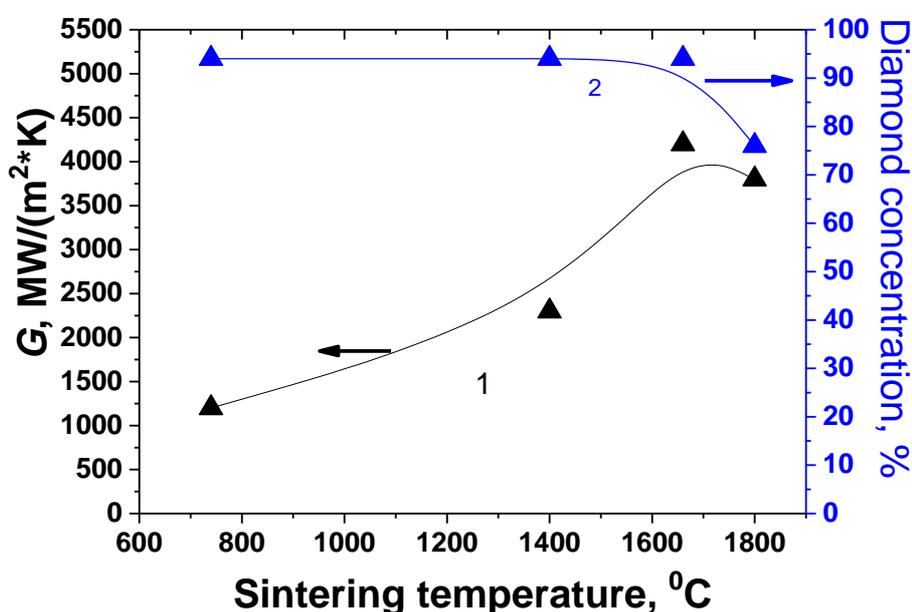
Используя модель теплового сопротивления [196] образца, представляющего собой систему алмазных сфер диаметром  $D_d$ , теплопроводностью ядра  $\lambda_D$  и теплопроводностью границ зерен  $G$  [Вт/(м<sup>2</sup>·К)] между сферами, теплопроводность  $\lambda$  [Вт/(м·К)] такой системы может быть получена из уравнения (4.3)

$$\lambda = \frac{\lambda_D}{\left[1 + \frac{\lambda_D}{G \cdot D_d}\right]} \quad (4.3)$$

Величина, обратная  $G$  - граничное термическое сопротивление  $R_T$  [К/Вт] единицы площади  $S$  (уравнение 4.4):

$$R_T = \frac{1}{G \cdot S} \quad (4.4)$$

Рассмотрим имеющиеся экспериментальные данные по теплопроводности ДНА, спеченного при различных температурах (табл. 4.2). Из таблицы можно заметить, что увеличение температуры спекания приводит к увеличению размера ОКР в спеченном ДНА, а также к увеличению теплопроводности образца.



**Рис. 4.12** Зависимость теплопроводности границ ДНА–ДНА (1) и содержания алмазной фазы (2) в образце от температуры спекания.

На рис. 4.12 показаны теплопроводности границ зерен ДНА–ДНА, полученные из экспериментальных данных по  $\lambda$  и  $D_d$  с использованием уравнения (4.3) 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 ее 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.

Модельные расчеты [194] показали, что максимальная проводимость на границе зерен не превышает 4600 МВт/(м<sup>2</sup>·К) между зернами наноалмаза правильной полиэдрической формы размером 2 нм и теплопроводностью зерна  $\lambda_D = 2200$  Вт/(м·К).

Экспериментальные значения теплопроводности границ ДНА–ДНА, которые были найдены равными 4200 МВт/(м<sup>2</sup>·К), в два раза превышают значения, измеренные для границы раздела кремний-германий в сверхрешетке [197].

Данные, полученные в нашем случае при спекании частиц ДНА, согласуются с этими величинами (см. таб. 4.2).

Оценим теплопроводность наших композитов из ДНА по модели Максвелла, разработанной для двухфазных композитов, состоящих из наполнителя и связующего. Модель описывается уравнением (4.5) и мы используем ее для оценки интегральной теплопроводности образцов спеченных ДНА. В качестве наполнителя принимаем ДНА с теплопроводностью  $\lambda_D = 2000$  Вт/(м·К) в объемной доле  $\nu$ , а в качестве связующего —  $sp^2$ -фазу с теплопроводностью  $\lambda_{Gr} = 5-10$  Вт/(м·К) (в среднем перпендикулярно графитовым плоскостям, так как имеем скорее всего неупорядоченное расположение частиц). Это означает, что теплопроводность  $\lambda_{Gr}$  была выбрана в предположении, что фаза  $sp^2$  представляет собой графит, тепло в котором переносится перпендикулярно границе раздела фаз:

$$\lambda = \lambda_{Gr} \frac{\lambda_D + 2\lambda_{Gr} + 2(\lambda_D - \lambda_{Gr})\nu}{\lambda_D + 2\lambda_{Gr} - (\lambda_D - \lambda_{Gr})\nu} \quad (4.5)$$

Известно, что максимальная объемная доля сфер одного диаметра в объеме равна 0,63; это дает диапазон теплопроводности  $\lambda = 30-59$  Вт/(м·К). Эти значения хорошо согласуются с экспериментальными значениями.

Плотность  $\rho$  наноалмазного композита можно оценить из выражения (4.6)

$$\rho = \frac{\rho_{Gr}\rho_D}{\rho_{Gr}\nu + \rho_D(1-\nu)} \quad (4.6)$$

где  $\rho_{Gr} = 2,23$  г/см<sup>3</sup> и  $\rho_D = 3,52$  г/см<sup>3</sup> — плотность графита и алмаза соответственно. При

этих значениях получаем  $\rho = 2,9 \text{ г/см}^3$ , что хорошо согласуется с экспериментально определенной плотностью  $2,85 \text{ г/см}^3$  [188].

Мы также использовали другой подход для оценки теплопроводности по границе зерен ДНА. Предположим, что ядро ДНА покрыто несколькими слоями графита, теплопроводность которого в перпендикулярном направлении слоям графита, как упоминалось выше, равна  $\lambda = 5 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ . Теперь мы можем вывести теплопроводность из выражения (4.7)

$$G = \frac{\lambda_{Gr}}{h} \quad (4.7)$$

где  $h$  — толщина слоя графита, которую можно определить как  $h = n \cdot a_{Gr\perp}$ , где  $n$  — количество слоев графена,  $a_{Gr\perp} = 0,3354 \cdot 10^{-9} \text{ м}$  — межплоскостное расстояние в графите. Для четырех слоев графита (по два слоя на каждую нанодIAMазную частицу) получаем  $3700 \text{ МВт/(м}^2\cdot\text{К)}$  для теплопроводности на границе зерен и  $\sim 3000 \text{ МВт/(м}^2\cdot\text{К)}$  для пяти слоев.

Зная теплопроводность по границе зерен в поликристаллическом материале, можно легко найти длину Капицы  $L$  из уравнения (4.8) [198]

$$L = \frac{\lambda_D}{G} \quad (4.8)$$

Длина Капицы определяет толщину идеального кристалла, термическое сопротивление которого равно граничному термическому сопротивлению. В нашем конкретном случае оценка, сделанная для  $G = 4000 \text{ МВт/(м}^2\cdot\text{К)}$  и теплопроводности алмазного ядра  $\lambda_D = 2000 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ , дает длину Капицы порядка  $L = 500 \text{ нм}$ .

Таким образом, довольно низкая теплопроводность наших образцов может быть объяснена тем, что количество границ ядра ДНА–ДНА настолько велико (из-за малого размера алмазного ядра), что обуславливает низкую интегральную теплопроводность композита, несмотря на очень высокую теплопроводность по границам зерен.

**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 через границы 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.

#### 4.4 Выводы к главе 4

Установлено, что теплопроводность композитов, синтезированных из детонационных наноалмазов при давлении 6,0–6,5 ГПа и температуре около 1800 °С в течение 6–20 с, составляет менее 10 Вт/(м·К). Вероятно, это связано с наличием большого количества границ зерен, на которых происходит рассеяние фононов. Теплопроводность композитов из микроалмазов иногда достигает в тех же условиях около 500 Вт/м·К, в среднем колеблясь между 300 и 400 Вт/м·К. Добавление фуллеренов и наноалмазов в небольших количествах (менее 1 % по массе) к порошкам микроалмазов не приводит к заметному изменению значений теплопроводности. Более высокие концентрации наноалмазов в исходной смеси наноалмаз-микроалмаз снижают плотность композитов, а также происходит падение их теплопроводности.

Плотность композитов, полученных из кристаллитов размером 5–7 мкм, ниже, чем у композитов, синтезированных из кристаллитов размером 10–14 мкм в тех же условиях.

Теплопроводность образцов при спекании наноалмазов и микроалмазов в условиях высоких давлений и температур составила около 50 Вт/(м·К) для образцов ДНА и около 500 Вт/(м·К) для микроалмазов. При этом теплопроводность композитов, спеченных из природных микроалмазов, увеличивается вследствие взаимной диффузии атомов углерода алмазных микрочастиц с увеличением температуры спекания. Температурный диапазон, в котором возможно получение композитов с высокой теплопроводностью уширяется по возможным температурам спекания с увеличением давления. Фактически, повышение давления приводит к снижению скорости поверхностной графитизации микроалмазов. Их графитизация в объёме начинается при давлении и температуре, близких к температуре фазового равновесия алмаз-графит по давлению и температуре. При повышении температуры происходит графитизация в объёме и теплопроводность и плотность композита становятся ниже.

Графитизация чистых наноалмазов происходит в узком диапазоне температур, близком к 1900 °С. Выше этого значения часть материала выбрасывается из камеры высокого давления, что указывает на значительное увеличение объема образца из-за графитизации. Примесь фуллерена существенно влияет на фазовый переход наноалмазов приводя к замедлению фазового перехода наноалмаз-графит.

Предложена модель спекания, которая объясняет динамику теплопроводности микроалмазов от температуры спекания как обусловленную взаимной диффузией атомов углерода алмазных микрочастиц и образованием графитовой фазы между кристаллитами алмаза и последующей графитизацией в объеме.

Спекание ДНА при высоком давлении 7 ГПа и температуре 700–2000 °С инициирует повышение теплопроводности композитов за счет увеличения размеров кристаллитов и повышения теплопроводности через границы 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.

## **Глава 5 Механизм спекания и свойства монокристаллов алмаза, полученных из ДНА. Ориентированное присоединение. Синтез и свойства.**

В главе представлены результаты работ [A13, A16, A21, A22, П4, П5].

### **5.1. Дифракция рентгеновских лучей – рентгенофазовый анализ поликристаллов, полученных спеканием ДНА.**

В этом параграфе рассмотрим дифрактограммы спеченных ДНА при различных условиях по температуре и давлению 7 ГПа. Рентгенофазовые диаграммы были аналогичны приведенным на рис. 4.11а.

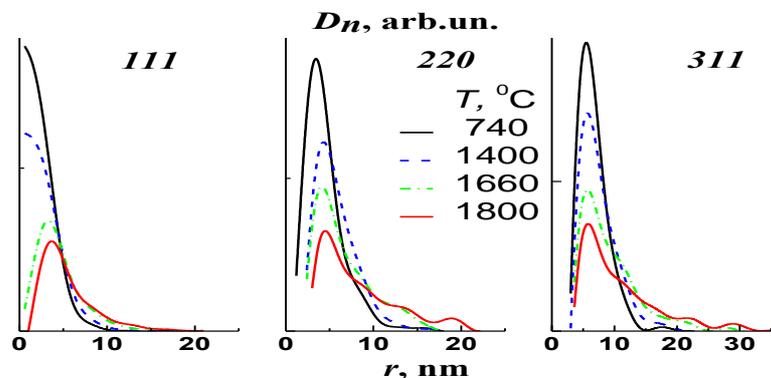
После предварительного сглаживания экспериментальные профили отражений аппроксимировались колоколообразными функциями (гауссовой, гауссовой+лоренцевой, лоренцевой, логнормальной, Пирсона VII, Фойгта). Наилучшее соответствие было получено со смешанной функцией Гаусса + Лоренца с довольно высоким вкладом Лоренца (0,65–0,98). Известно [199], что если профиль линии аппроксимировать функцией Лауэ (уравнение 5.1) вида

$$I(S) = \sin^2(\pi S_a) / (\pi S_a)^2 \quad (5.1)$$

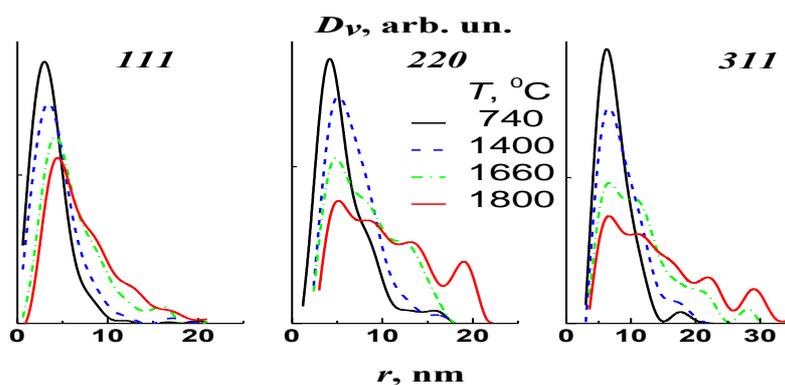
где  $S = 2\sin(\theta)/\lambda$ , а  $\theta$  — угол дифракции излучения с длиной волны  $\lambda$ , то распределение кристаллитов по размерам охватывает только те, которые имеют размер  $l = a$ , т. е. распределение в этом случае должно быть  $\delta$ -функцией. Поскольку функция профиля Гаусса достаточно хорошо согласуется с профилем функции Лауэ, тот факт, что Гауссиан не совпадает с экспериментальным распределением профилей линий аналогичных дифрактограмм рис. 4.11а, говорит о том, что размеры кристаллитов в исследуемых образцах ДНА подчиняются другой функции распределения по размерам.

Существенно, что для надежной развертки функции распределения по размерам по экспериментальному спектру отражения измеряемая база отражения должна быть не менее 5–6 полуширин отражения. Это условие удовлетворительно выполнилось только для рефлекса (111) на дифрактограммах ДНА. Попытки такой деконволюции отражений (220) и (311) не увенчались успехом (наложение отражений, малая интенсивность и т. д.). По этой причине рассчитанные распределения по размерам зерен в направлениях [220] и [311] заведомо завышены из-за пренебрежения компонентой, включающей мелкие кристаллиты, которые вносят большой вклад в основу отражения.

Функции распределения по размерам из рентгеновских спектров были получены из экспериментальных профилей отражения без использования каких-либо подгоночных профильных функций [200-202]. Численные распределения кристаллитов по размерам представлены на рис. 5.1а, а распределения по массе (объему) - на рис. 5.1б.



a



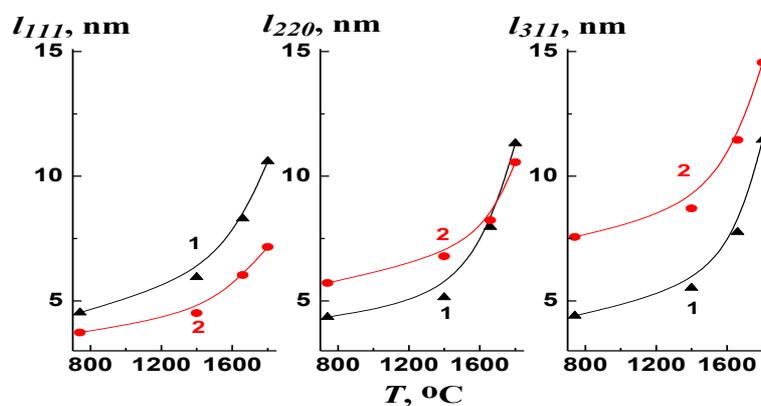
b

**Рис. 5.1** 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.

На рис. 5.2 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 функция распределения по размерам ниже, чем средние значения, рассчитанные по полуширине отражения  $I_{111}$  на рис. 5.2, 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 просто означает, что функции распределения по размерам в исследуемых системах по своей сути являются широкими, а не приближаются к одномодовым распределениям.



**Рис. 5.2** Средний размер кристаллитов при различных температурах спекания: 1 — по интегральной полуширине отражения; 2 — средние значения функций распределения по размерам, отнесенных к массе.

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.

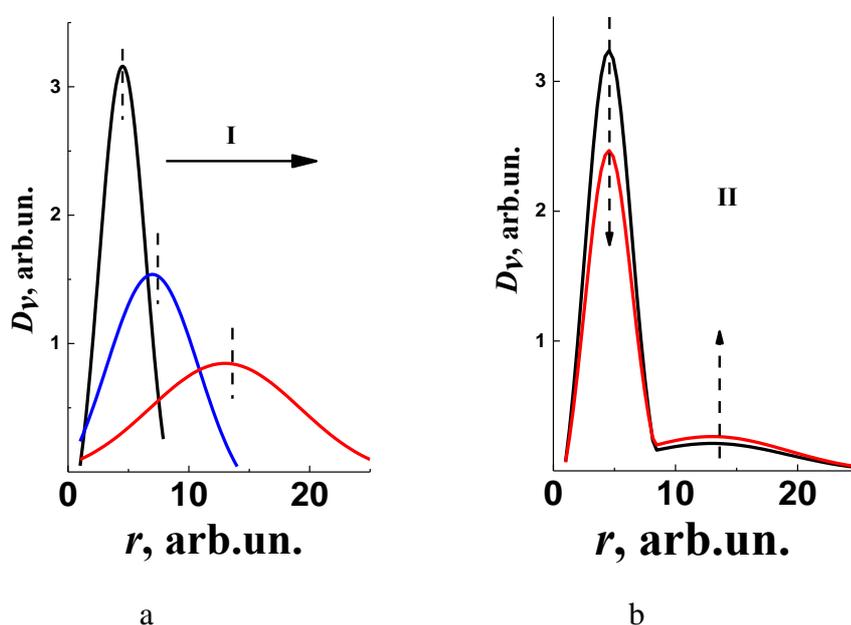
Однако есть еще один аспект проблемы, который представляется более существенным в данном контексте.

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. 5.1 происходят из непрерывных, а не бимодальных распределений.

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 – подход, не требующий независимого доказательства.

В работах [200, 203] было показано, что функция 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. 5.3 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).



**Рис. 5.3** Изменение функции распределения по размерам по сценариям "непрерывного сдвига" I (а) или "переноса мод" (б).

Таким образом, распределения по размерам поликристаллов, полученных спеканием ДНА в условиях высоких давлений и температур, определенные с помощью рентгенофазового анализа (рис. 5.1 а,б), лучше соответствуют сценарию II (рис. 5.3б), чем сценарию I (рис. 5.3а).

Сценарий I наблюдался, например, при рекристаллизации поликристаллических полимеров в процессе спекания (кристаллиты увеличиваются в размерах в результате непрерывного движения диффузной (дефектной) границы) [203].

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 прямо цепочечных кристаллов [200] или роста коллоидных частиц по механизму созревания Оствальда, при котором мелкие частицы исчезают, а крупные увеличиваются в размерах [204].

Этот механизм вряд ли может работать при спекании ДНА из-за отсутствия транспорта через жидкую фазу (дисперсия с последующей эпитаксией). Показано в результате, что реализован процесс ориентированного присоединения, подробно описанный в ряде публикаций [205-207].

**Итак**, спекание порошка ДНА при высоком давлении 7 ГПа и температурах 700–2000 °С инициирует повышение теплопроводности композитов за счет увеличения размеров кристаллитов и увеличения теплопроводности через границы ДНА. Падение теплопроводности границ ДНА-ДНА можно объяснить образованием объемного  $sp^2$ -гибридизированного углерода, что приводит к увеличению теплового сопротивления границ.

Рентгенодифракционные исследования показали, что спекание, проводимое в условиях высоких давлений и температур, приводит к росту ОКР ДНА размером от 4 до 12 нм. ДНА при спекании увеличиваются в размерах по сценарию ориентированного присоединения, что подтверждается отсутствием возможности переноса материала через жидкую фазу.

## **5.2. Малоугловое рассеяние нейтронов детонационными наноалмазами спеченными при высоком давлении и температуре.**

Спекание под давлением детонационных наноалмазов (ДНА) со средним размером частиц 5,5 нм является актуальной задачей для исследований теплового сопротивления границ между частицами нанометровых размеров (см. параграф 4.3) [192]. ДНА при нормальных условиях представляют собой порошок с размером агрегатов порядка ~100-200 нм. При проведении рентгеновской дифракции на ДНА по интенсивности рефлексов можно оценить соотношение углеродных фаз в образце, и, с другой стороны, по уширению и/или сужению дифракционных пиков проследить изменения параметров ДНА при барической и/или температурной обработке, как это было получено в параграфе 4.3.2 [208]. Сужение рентгеновских дифракционных пиков ДНА при спекании, как было показано в параграфе 5.1, связано с увеличением размеров частиц ДНА, которое происходит по механизму ориентированного присоединения [208].

В этом параграфе продолжено исследование влияния барической и/или температурной

обработки на изменение размеров частиц ДНА путем исследования малоуглового рассеяния нейтронов на композитах, полученных спеканием ДНА при высоком давлении до 7 ГПа и температуре до 2000 °С и исследованы структурные фазовые превращения в ДНА при спекании.

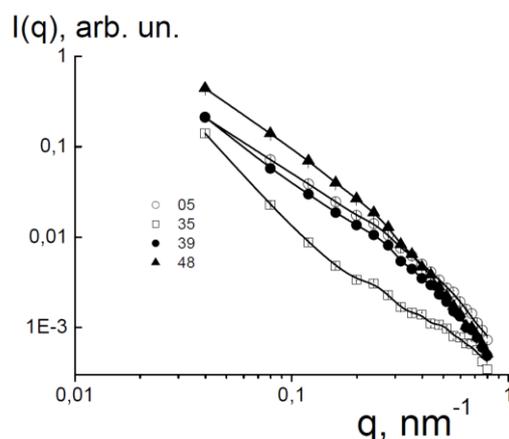
### 5.2.1 Методика эксперимента по малоугловому рассеянию нейтронов

Детонационные наноалмазы спекались в камере высокого давления «тороид» при давлении 7 ГПа, в течение 11 с при различных температурах: 1240 °С (образец ND35), 1420 °С (образец ND39), 1680 °С (образец ND48) по методике аналогичной описанной в параграфе 4.1 [192, 208]. Образец ND05 – контрольный образец, исходный детонационный наноалмаз не подвергнутый спеканию.

На дифрактометре “Мембрана-2” (ПИЯФ РАН) при 20 °С выполнены измерения рассеяния нейтронов (длина волны  $\lambda = 0.3$  нм,  $\Delta\lambda/\lambda = 0.25$ ) на образцах ND05, ND35, ND39, ND48 (порошки, насыпной слой толщиной 1 мм) в диапазоне переданных импульсов (векторов рассеяния)  $\mathbf{q} = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2) = 0.04\text{--}0.8$  нм<sup>-1</sup> ( $\theta$  – угол рассеяния).

### 5.2.2. Результаты экспериментов по малоугловому рассеянию нейтронов детонационными наноалмазами подвергнутыми спеканию в условиях высоких давлений и температур.

На рис.5.4 показаны зависимости интенсивностей рассеяния нейтронов  $I(\mathbf{q})$  от импульса.



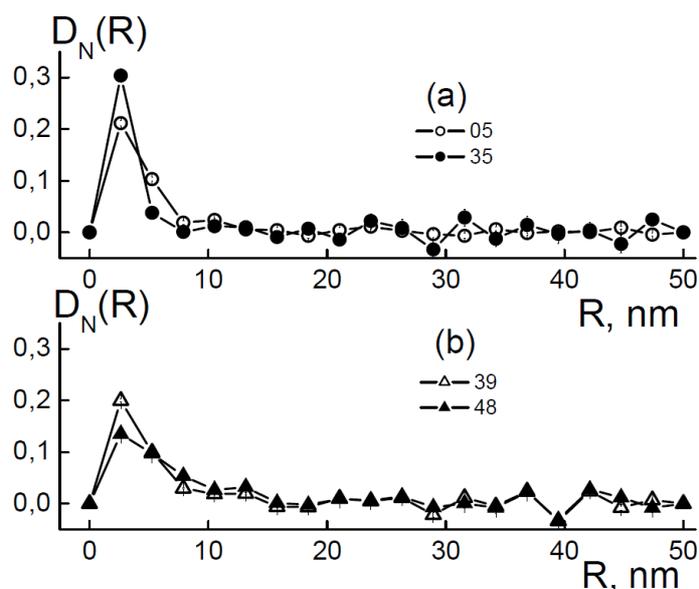
**Рис. 5.4.** Зависимости интенсивностей рассеяния от импульса для образцов ND05, ND35, ND39, ND48. Линии соответствуют функциям рассеяния для восстановленных распределений частиц по размеру (рис. 5.5).

Из полученных данных  $I(\mathbf{q})$  в приближении сферической формы частиц были

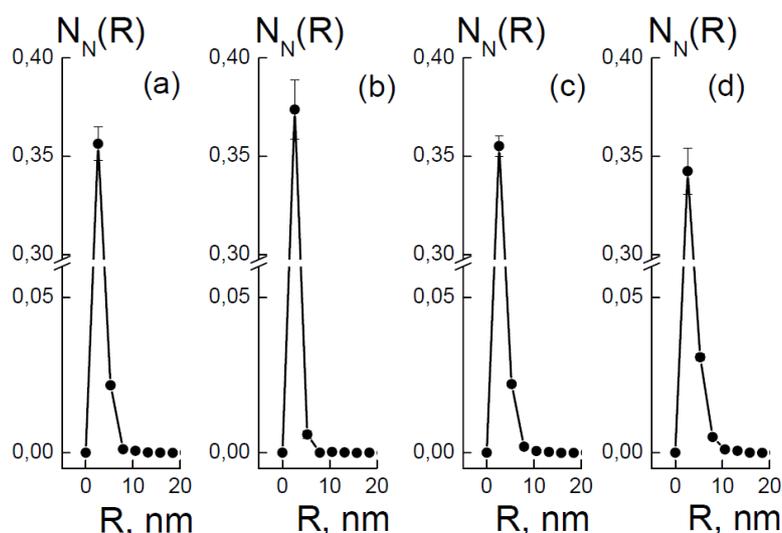
восстановлены распределения частиц по радиусу - объемные доли  $D(R)$  (рис. 5.5), которые входят в уравнение (5.2)

$$I(\mathbf{q}) = \int D(R)V(R)F^2(\mathbf{q})dR \quad (5.2)$$

где  $V = (4\pi/3)R^3$  – объем частицы радиуса  $R$ ,  $F(\mathbf{q}) = (3/R^3)[\sin(\mathbf{q}R) - (\mathbf{q}R)\cos(\mathbf{q}R)]$  – форм-фактор сферы [209] (пакет программ “ATSAS”). Величины  $D(R)dR = (4\pi/3)R^3 \cdot N(R)dR$  представляют собой суммарный объем  $N(R)dR$  частиц в системе, имеющих радиусы в интервале  $(R, R+dR)$ , где функция  $N(R) = (3/4\pi)D(R)/R^3$  - численное распределение частиц по радиусу.



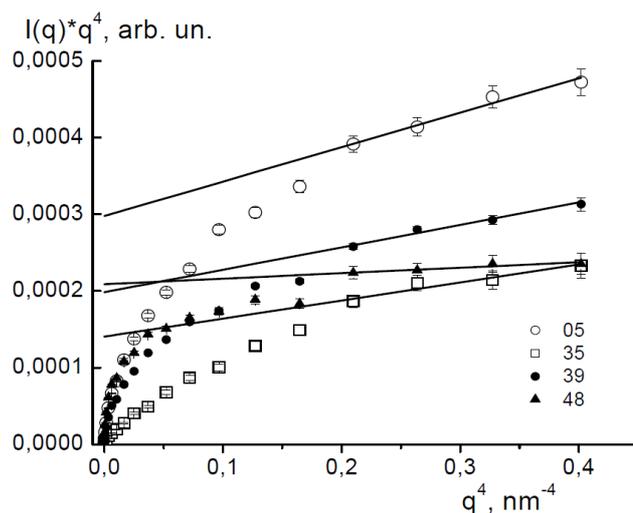
**Рис. 5.5** Относительная объемная доля частиц  $D_N(R)$  в зависимости от их радиуса  $R$  (приближение сфер). (a) – образцы ND05, ND35, (b) – образцы ND39, ND48.



**Рис. 5.6** Относительное численное распределение частиц  $N_N(R)$  по радиусу  $R$ . (a), (b), (c), (d) – образцы ND05, ND35, ND39, ND48 соответственно.

Величины  $D(R)$ ,  $N(R)$  нормировали на площади под соответствующими спектральными кривыми, чтобы получить относительные объемные доли  $D_M(R)$  и относительные числа частиц  $N_M(R)$  с определенными значениями радиуса (рис. 5.5, 5.6).

На рис. 5.5 и 5.6 видно, что характерный радиус частиц во всех образцах составляет  $R \sim 3$  нм, что соответствует позиции главного пика распределения  $D_M(R)$ . Наиболее узкое распределение по размерам наблюдается для образца ND35 (радиус частиц  $\sim 3$  нм) а наиболее широкое для ND48 (видна фракция частиц размером  $R \sim 10-15$  нм).



**Рис. 5.7** Данные рассеяния в представлении Порода. Линии – функции аппроксимации по уравнению 5.3.

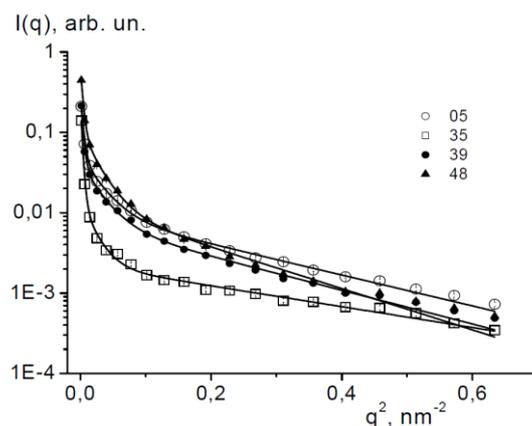
Анализ данных в представлении Порода (уравнение 5.3 и рис. 5.7) позволяет заключить, что частицы - глобулы с резкими границами, т.к. функции  $I(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{q}^4$  от аргумента  $\mathbf{q}^4$  выходят на линейные участки.

$$I(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{q}^4 = S + B \cdot \mathbf{q}^4 \quad (5.3)$$

Параметр  $S$  пропорционален интегральной площади поверхности (границы) частиц в образце, постоянная  $B$  – вклад некогерентного фона в рассеяние (в дальнейшем величина  $B$  вычиталась из данных рассеяния). Параметры  $S$  и  $B$  приведены в табл. 1.

**Таблица 5.1** Параметры функции (5.3).

Образец	$S \cdot 10^5$ , произв. ед.	$B$ , произв. ед.
ND05	$29.8 \pm 2.7$	$44.89 \pm 9.60$
ND35	$14.0 \pm 2.4$	$23.52 \pm 8.47$
ND39	$19.8 \pm 1.1$	$29.24 \pm 3.99$
ND48	$20.9 \pm 2.1$	$7.15 \pm 7.00$



**Рис. 5.8** Гинье-аппроксимация данных для образцов ND05, ND35, ND39, ND48.

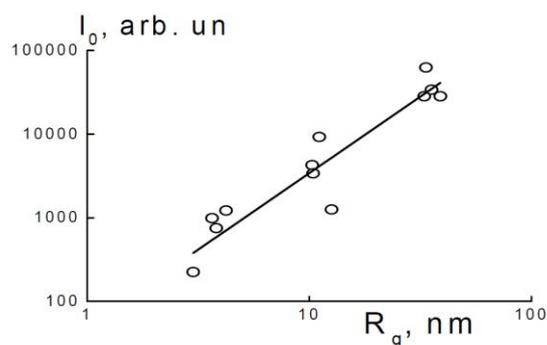
Чтобы получить детальную информацию о размерах частиц (ассоциатов), данные анализировали в Гинье-приближении (рис. 5.8), используя 3-модовую функцию рассеяния, уравнение 5.4.

$$I(\mathbf{q}) = I_{01}\exp[-(\mathbf{q}R_{g1})^2/3] + I_{02}\exp[-(\mathbf{q}R_{g2})^2/3] + I_{03}\exp[-(\mathbf{q}R_{g3})^2/3] \quad (5.4)$$

Параметры  $I_{01}$ ,  $I_{02}$ ,  $I_{03}$  - характеризуют вклады фракций частиц с радиусами инерции  $R_{g1}$ ,  $R_{g2}$ ,  $R_{g3}$  в суммарную интенсивность рассеяния (табл. 5.2).

**Таблица 5.2** Параметры Гинье-аппроксимации данных.

Обр.	$I_{01} \cdot 10^5$ , пр. ед.	$R_{g1}$ , нм	$I_{02} \cdot 10^5$ , пр. ед.	$R_{g2}$ , нм	$I_{03} \cdot 10^5$ , пр. ед.	$R_{g3}$ , нм
ND05	28373 ± 157	32.9 ± 0.2	4259 ± 60	10.3 ± 0.1	991 ± 18	<b>3.65</b> ± 0.03
ND35	28301 ± 259	38.9 ± 0.2	1258 ± 56	12.6 ± 0.3	224 ± 7	<b>3.00</b> ± 0.05
ND39	34039 ± 77	35.5 ± 0.1	3391 ± 20	10.4 ± 0.1	752 ± 7	<b>3.81</b> ± 0.01
ND48	62594 ± 235	33.5 ± 0.1	9258 ± 91	11.1 ± 0.1	1223 ± 23	<b>4.22</b> ± 0.03



**Рис. 5.9** Корреляция параметров  $I_0$  и  $R_g$  для рассеивающих частиц (ассоциатов).

Сопоставление изменений параметров  $I_0$  и  $R_g$  при переходе от мелкой фракции к средней и крупной показывает, что эти фракции собраны из мелких частиц, ассоциированных в цепные структуры, о чем свидетельствует наблюдаемая зависимость  $I_0 \sim R_g^D$  с параметром  $D = 1.8$  (рис. 5.9).

**Таким образом** методом малоуглового рассеяния нейтронов исследованы порошки детонационных наноалмазов, подвергавшихся спеканию при высоком давлении 7 GPa в температурном диапазоне 1000-1800 °С. Показано, что при спекании происходит увеличение размера частиц с 3 nm до 20-30 nm. Частицы спеченного детонационного алмаза имеют резкие границы. В процессе спекания происходит выстраивание частиц в цепочечные структуры. Эти исследования дополняют модель роста размера алмазов по механизму ориентированного присоединения, предложенную в параграфе 5.1 на основе спектров дифракции рентгеновских лучей [208].

### **5.3. Рост микрокристаллов алмаза по механизму ориентированного присоединения при высоком давлении и температуре**

Структурный фазовый переход графит–алмаз уже несколько десятилетий является предметом детальных исследований. Причина этого вполне понятна — этот фазовый переход лежит в основе промышленного синтеза алмаза из графита при высоких давлениях и температурах, так называемого HPHT-синтеза. Обычно HPHT-синтез алмаза происходит в присутствии металла катализатора [135]. Типичные значения давлений и температур составляют  $P = 5\text{--}8$  ГПа,  $T = 1200\text{--}2000$  °С, исходным материалом является смесь графита и металла катализатора, время синтеза варьируется от десятков секунд до десятков минут и даже нескольких дней для получения крупных монокристаллов [210]. При этих условиях синтез происходит в термодинамически равновесных условиях в  $P$ – $T$ -области стабильности алмаза в отличие от осаждения из газовой фазы, так называемый CVD-синтез, при котором синтез происходит вне  $P$ – $T$ -области стабильности алмаза. Получаемые HPHT-методом алмазные микропорошки имеют размеры от десятков до сотен микрон и содержат примеси металла катализатора, что ограничивает возможные области их применений.

Нанотехнологии, и в первую очередь технология создания биомаркеров [211], определили необходимость получения алмазных кристаллов с размерами в нанометровой области. Механическое измельчение и последующее фракционирование HPHT-алмазов позволило получить алмазные частицы с размерами до 10 нм, но при сложном многоступенчатом процессе дробления кристаллов [127]. Альтернативный способ

получения алмазных кристаллов нанометровых размеров — детонационный синтез из углерода взрывчатых веществ — позволил получить алмазные водные суспензии и порошки с размерами кристаллов 4–5 нм [108, 212]. Исследование фазовых переходов при повышенных температурах и давлениях таких детонационных наноалмазов (ДНА) выявило ряд необычных особенностей. Так, при длительном отжиге порошка ДНА при температурах 600–800 °С в атмосфере водорода был обнаружен фазовый переход атомов углерода в тонком поверхностном слое из  $sp^2$ - в  $sp^3$ -гибридизованное состояние, что соответствует переходу от графитовой к алмазной структуре [213].

Такой тип перехода отличается от традиционных представлений о неизбежной трансформации алмаза в графит при нагревании при атмосферном давлении. В [213] также сообщалось, что в процессе отжига ДНА в водороде наблюдалось образование кристаллов с размерами до 0.1 мм, что позволило выдвинуть предположение о связи этого эффекта с непосредственной компактацией частиц ДНА в объемные монокристаллы.

Указание на возможность формирования из порошка ДНА частиц микронных размеров при высокотемпературном спекании можно найти в работах [85, 86, 88, 214, 215], при этом в [215] была высказана идея о механизме роста алмаза из наночастиц ДНА как за счет коалесценции наночастиц, так и за счет присоединения к ним отдельных атомов углерода или небольших углеродных кластеров, присутствующих в исходном материале в виде примесей.

В статье [216] сообщалось об изучении процесса рекристаллизации ДНА в присутствии водородсодержащих флюидов при давлении 6–8 ГПа и температуре выше 1300 °С и показано, что в присутствии водородсодержащего флюида происходит формирование микронных алмазных кристаллов. Авторы предположили, что в области термодинамической стабильности алмаза увеличение размеров кристаллов происходит за счет укрупнения частиц ДНА, которые выступают в роли центров кристаллизации. При этом источником атомов углерода служат водородсодержащие флюиды, разлагающиеся при высокой температуре.

В работах [217-219] рассматривается широко изучаемый в последнее время рост кристаллов по методу ориентированного присоединения. Однако возможность роста алмазов по такому механизму не была известна до начала исследований, изложенных в диссертационной работе.

В данной параграфе излагаются результаты исследования влияния различных органических соединений и спиртов на спекание порошка ДНА в  $P$ – $T$ -области стабильности алмаза. При постановке эксперимента исходили из того, что рост алмазных частиц происходит по механизму ориентированного присоединения. Именно такой

механизм был предложен ранее (см. параграфы 5.1 и 5.2 данной работы) для объяснения существенного увеличения области когерентного рассеяния (ОКР) алмазных кристаллов, обнаруженного при спекании порошков ДНА при высоких давлениях и температурах [208, 220].

В отличие от роста алмаза из графита в присутствии металла катализатора, который в расплавленном виде является ростовой средой, в представленном в данном параграфе эксперименте такая «ростовая среда» отсутствует. В процессе спекания не происходит фазовых превращений графита в алмаз или алмаза в графит, так как графитизации наноалмаза не происходит. При выбранных  $P$ – $T$ -параметрах процесс происходит в области стабильности алмаза [192].

Успешный синтез микрокристаллических алмазов с размерами от 500–1000 нм и до нескольких микрон при спекании ДНА при давлениях 5–8 ГПа и температурах 1300–1800 °С при добавлении к порошку ациклических углеводородов и/или одноосновных спиртов подтвердил правильность предложенного механизма [221].

Для НРНТ-спекания в настоящей работе использовался порошок ДНА высокой степени очистки, полученный по технологии, описанной в работе [222]. Количество несгораемых примесей составляло не более 0.1 мас. %. Размер ОКР в порошке до спекания составлял 4–5 нм, распределение частиц по размерам в гидрозолье из такого же порошка соответствовало этому значению.

К порошку ДНА до спекания добавлялся один из предельных ациклических углеводородов, в том числе гексан или 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. %.

Спекание порошка ДНА проводилось в камерах высокого давления типа «тороид». Выдержку полученного состава проводили при статическом давлении 5–8 ГПа и температуре 1300–1800 °С в течение 10–90 с. Детали использованной аппаратуры описаны в предыдущем параграфе 4.1 диссертационной работы [143, 165, 208, 220].

После спекания образцы очищались от материала контейнера ( $\text{CaCO}_3$ ) в кислотах  $\text{HBr}$  и/или  $\text{HCl}$  и от неалмазного углерода (остатков графитового нагревателя) методом гравитационного разделения в бромформе ( $\text{CHBr}_3$  — жидкость с плотностью 2.9 г/см<sup>3</sup>). После указанной очистки, промывки в деионизованной воде и высушивания образцы представляли собой белый порошок.

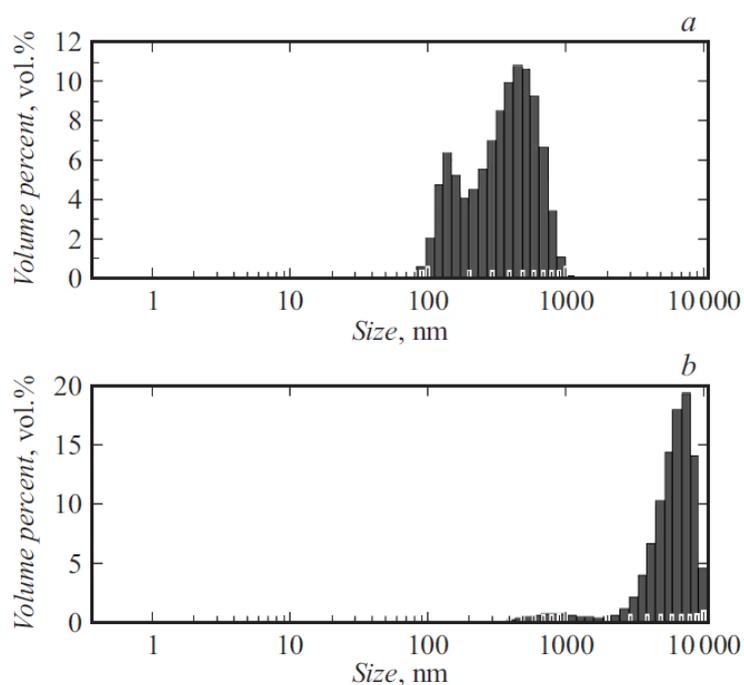
Массовый выход получаемых порошков микрокристаллов составляет от 90 до 95 мас. % ( $\pm 5$  %) от массы порошка ДНА, загруженного в контейнер высокого давления. Этот

факт является очень важным и говорит о росте микрокристаллов алмаза из исходного порошка ДНА без участия какого-либо значительного количества других компонентов.

Структура полученных образцов была исследована методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света.

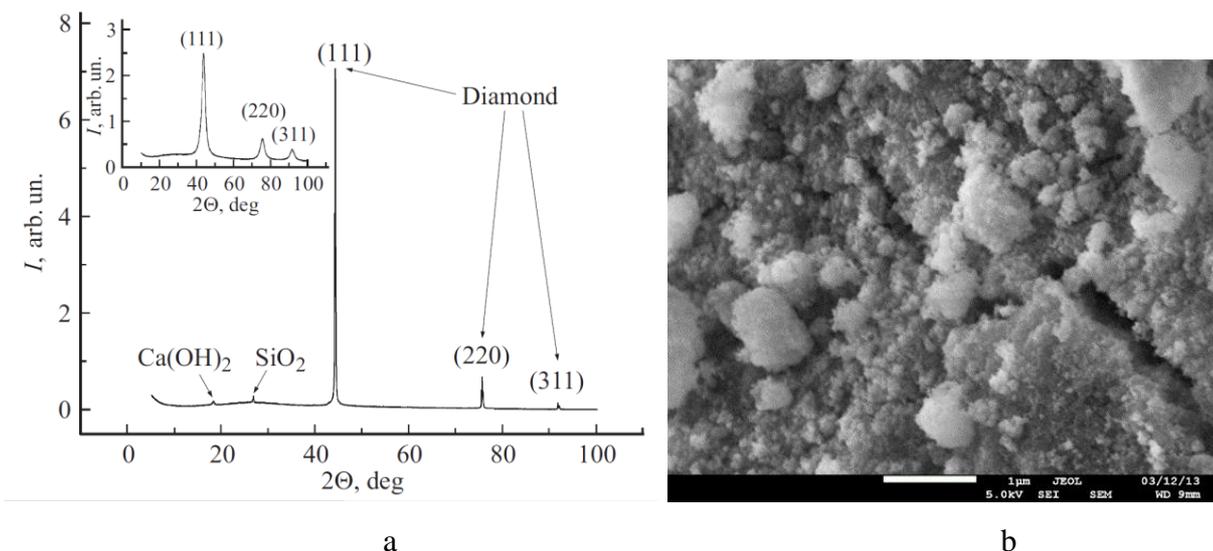
Размер частиц измерялся в гидрозолье методом динамического рассеяния света. При измерении распределения полученных алмазных частиц в гидрозолье со временем наблюдалось оседание более крупных частиц.

На рис. 5.9а представлено объемное распределение частиц для верхней (неоседающей) части гидрозоля, а на рис. 5.9b — для нижней части гидрозоля. 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.



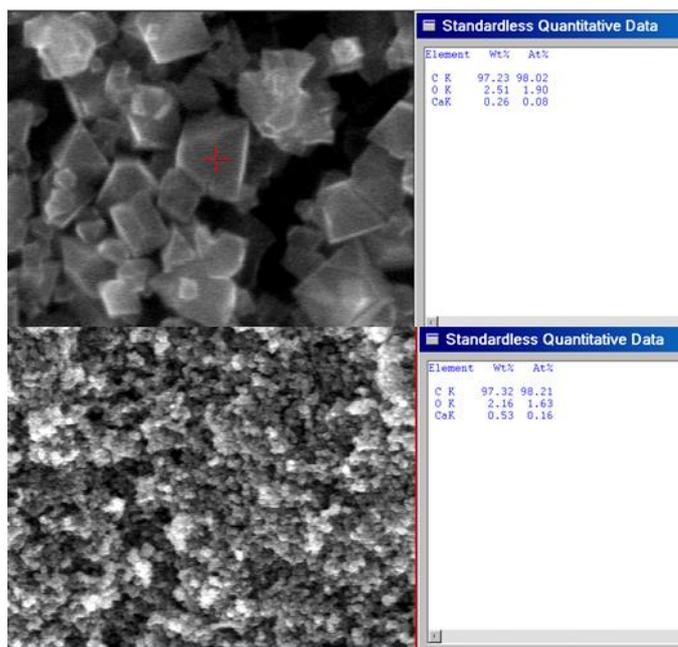
**Рис. 5.9** Объемное распределение частиц по размеру: а — для верхней (не оседающей) части гидрозоля, б — для оседающей части гидрозоля.

Рентгеновский дифракционный анализ (дифрактометр D2 Phaser,  $\text{CuK}\alpha$ ) подтвердил образование алмазных кристаллов с размерами, существенно превышающими размер ОКР исходного ДНА (рис. 5.10). Получены рефлексы с очень узкими линиями, соответствующими монокристаллическому алмазу. В образцах иногда обнаруживалось присутствие двух сторонних фаз —  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в количестве не более 2 мас. %. Источник  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  по всей видимости, связан с материалом используемого контейнера  $\text{CaCO}_3$ , в который помещался порошок ДНА для спекания.



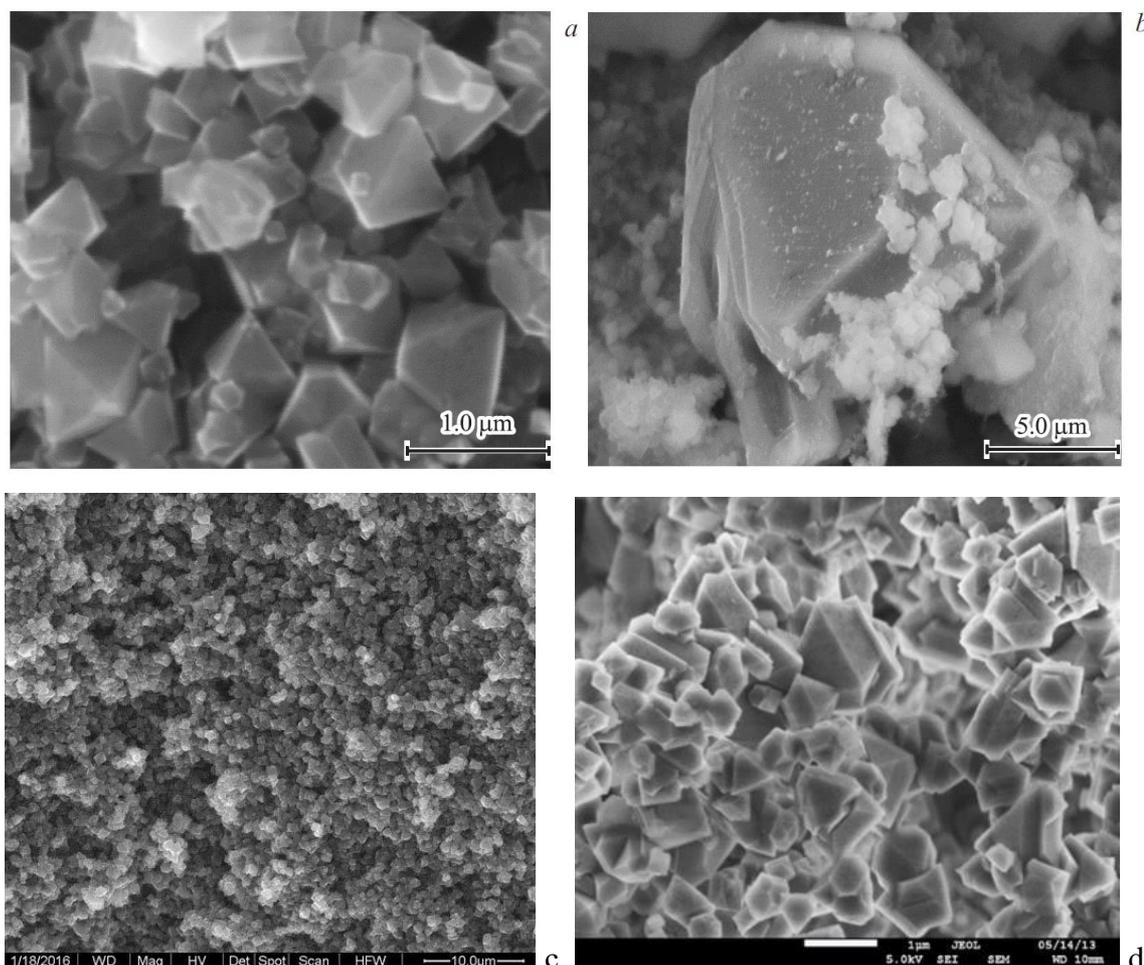
**Рис. 5.10** а - Рентгенофазовый анализ синтезированных микрокристаллов алмазов. На вставке показана дифрактограмма исходного ДНА. б – СЭМ изображение исходного порошка ДНА до спекания. Масштабная линейка 1 мкм.

Достаточно высокая чистота получаемых монокристаллов алмазов была подтверждена при исследовании элементного состава методом EDX полученных алмазных микрокристаллов (СЭМ Quanta 200), которое показало, что основными примесями являются кальций входящий в состав контейнера аппарата высокого давления и кислород скорее всего адсорбированный на поверхности частиц. В отдельных кристаллах алмаза был обнаружен также Si в количествах, не превышающих 0.15 мас. %, источником которого также может служить материал контейнера (рис. 5.11).



**Рис. 5.11** Данные по исследованию элементного состава полученных алмазных микрокристаллов методом EDX (СЭМ Quanta 200).

Как видно из рис. 5.12 *a-d*, кристаллы синтезированного алмаза представляют собой ограненные монокристаллы с размерами до 15 мкм. При определенных условиях спекания большая часть кристаллов может иметь форму октаэдров (рис. 5.12а).

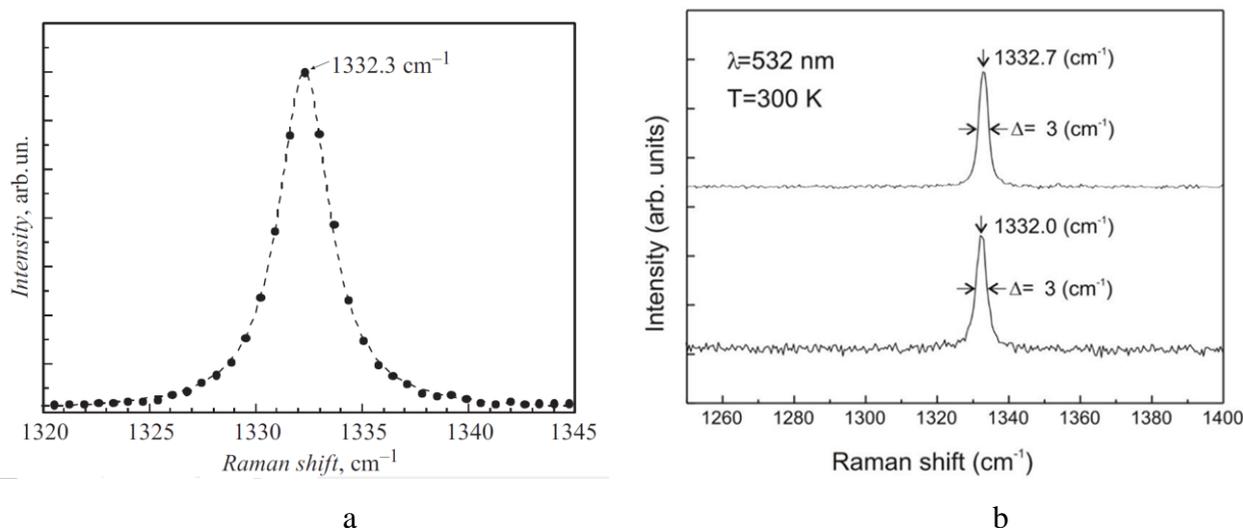


**Рис. 5.12** СЭМ-изображения синтезированных алмазов (a-d). Масштабная линейка: a — 1 мкм, b — 5 мкм, c — 10 мкм, d — 1 мкм. b — большой кристалл алмаза размером около 15 мкм.

Хорошо видно, что отдельные частицы имеют форму ограненных кристаллов во всем поле зрения. По результатам анализа элементного состава (рис. 5.11) они состоят на 95–97 мас. % из углерода. Вторым обнаруженным элементом является кислород, очевидно адсорбированный на поверхности частиц. Средний размер кристаллов на рис. 5.12 составляет около 1 мкм.

То, что синтезированный порошок состоит из монокристаллических частиц алмаза, подтверждается и данными комбинационного рассеяния (рис. 5.13). Хорошо видно, что он содержит единственный узкий симметричный пик на длине волны порядка  $1332\text{ см}^{-1}$ , 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, например [108, 212].



**Рис. 5.13** а - Спектр КР света синтезированного кристалла алмаза, полученный при возбуждении  $\text{Ar}^+$ -лазером ( $\lambda_{\text{ex}} = 476$  нм) (символы). Пунктирная линия — аппроксимация контура фоновой линии ( $1332.3 \text{ см}^{-1}$ ) функцией Лоренца; ширина этой линии на половине высоты составляет  $2.9 \text{ см}^{-1}$ . б - Рамановские спектры типичного синтезированного кристалла алмаза (вверху) и монокристаллического алмаза, предоставленного компанией Element6 (внизу). Условия возбуждения ( $\lambda_{\text{ex}} = 532$  нм) одинаковы для обоих образцов на рис. 5.13б. Ширина КР линий на половине высоты составляет  $3.0 \text{ см}^{-1}$ .

Спектр комбинационного рассеяния (КР) света получен при возбуждении  $\text{Ar}^+$ -лазером ( $\lambda_{\text{ex}} = 476$  нм) и твердотельным DPSS лазером с длиной волны возбуждения ( $\lambda_{\text{ex}} = 532$  нм). Полуширина полосы КР алмаза  $1332.3 \text{ см}^{-1}$  составляет  $2.9 \text{ см}^{-1}$  (рис. 5.13а), а полуширина полосы КР алмаза ( $1332.7 \text{ см}^{-1}$ ) составляет  $3.0 \text{ см}^{-1}$  (рис. 5.13б). Этот параметр соответствует высококачественным как синтетическим алмазам, получаемым НРНТ-синтезом из графита с металлами-катализаторами (как правило, менее  $3 \text{ см}^{-1}$  [223]) так и природным и указывает на достаточно высокое совершенство кристаллической решетки синтезированных спеканием ДНА алмазов.

**Итак**, впервые экспериментально показано, что при использовании в качестве реакционной смеси порошка детонационных наноалмазов (ДНА) вместе с предельным ациклическим углеводородом, одноосновным или многоосновным спиртом, последующая обработка при высоких давлениях 5–8 ГПа и температурах 1300–1800 °С приводит к образованию монокристаллов алмаза с размерами до 15 мкм. Спектр комбинационного рассеяния света свидетельствует о совершенстве кристаллической решетки алмаза.

Предполагается, что формирование монокристаллов алмаза микронных размеров из частиц ДНА размером около 5 нм при указанных технологических условиях происходит по механизму ориентированного присоединения.

#### **5.4 Рост монокристаллов алмаза по методу ориентированного присоединения из детонационных наноалмазов (модель)**

Алмазы, синтезируемые в природных процессах, известны с незапамятных времен. Публикация о первом успешном синтезе искусственных алмазов относится к 1955 году, когда оборудование, разработанное компанией General Electric, помогло достичь давления и температуры, необходимых для фазового перехода графит-алмаз [20]. В зависимости от используемого металла-катализатора необходимые давление и температура находятся в диапазоне  $P = (5,0 - 7,0)$  ГПа,  $T = (1300 - 1800)$  °С [45]. Этот синтез, так называемый синтез при высоком давлении и высокой температуре (HPHT), позволяет получать кристаллы субмиллиметрового размера [224, 225].

Механизмы синтеза алмаза из графита и из углеродсодержащих материалов продолжают оставаться в центре внимания исследователей. Изучаются детали прямого мартенситного перехода графит-алмаз [226, 227], влияние различных металлических катализаторов на фазовый переход графит-алмаз (см., например, [228]), а также механизм синтеза алмаза из других углеродсодержащих материалов [8, 229]. Все эти механизмы основаны на структурном фазовом переходе.

Известно, что наряду с классическим процессом кристаллизации атом за атомом, кристаллы могут образовываться в результате так называемого ориентированного присоединения отдельных кластеров или мелких кристаллов с образованием более крупных монокристаллов. Как правило, такой рост кристаллов происходит в жидкой среде. Впервые рост кристаллов по механизму ориентированного присоединения был представлен в [230] и развит в [231]. Этот механизм хорошо известен для оксидных, карбонатных и хлоридных систем [217, 218].

До начала работ по теме диссертации не было информации о синтезе монокристаллов алмаза по механизму ориентированного присоединения [219].

Современные нанотехнологии, и, прежде всего, технология тонкой механической резки и полировки требуют монокристаллов алмаза размером до 1,5 микрон [232]. Традиционный метод получения таких частиц заключается в дроблении и последующем фракционировании более крупных кристаллов [126].

В данном параграфе будет рассмотрен синтез монокристаллов алмаза микронного

размера из наночастиц детонационных наноалмазов без какого-либо металла-катализатора, основанный на механизме ориентированного присоединения.

Известно, что детонационный синтез алмазов из взрывчатых веществ дал возможность получать алмазные суспензии и порошки, так называемые детонационные наноалмазы (ДНА) [108, 212]. Промышленно синтезированные порошки ДНА представляют собой твердые агломераты субмикронного размера с областью когерентного рассеяния (ОКР) 4–5 нм. Проблема деагломерации была недавно решена: сначала механическим измельчением порошков ДНА с использованием мельниц с шарами из диоксида циркония, стабилизированные иттрием, со средним диаметром 30 мкм [233], а затем термической обработкой в атмосфере водорода [234] или на воздухе [222] без механической обработки. С помощью всех трех методов деагломерации удалось получить стабильные гидрозоли наночастиц алмаза со средним размером 4–5 нм.

В параграфе 5.3 было показано, что при НРНТ обработке ( $P \approx 7$  ГПа,  $T \approx 1300$  °С) порошка ДНА с размером кристаллического зерна около 5 нм образуются монокристаллы алмаза размером до 1.5 мкм. Оказалось, что необходимым условием образования монокристаллов является добавление при синтезе в камеру НРНТ веществ, содержащих С–Н и/или С–ОН группы. Этот метод синтеза монокристаллов алмаза микронного размера из наночастиц алмаза размером 5 нм описан в патенте РФ на изобретение [221].

Не лишним будет упомянуть, что спекание детонационных наноалмазов с помощью НРНТ-обработки изучалось ранее, однако без добавления веществ, содержащих С–Н и/или С–ОН группы [88, 208, 235].

В [88, 235] было обнаружено огрубление частиц ДНА и образование пористых твердых структур. В то же время в параграфе 4.3.2 данной работы было показано увеличение области когерентного рассеяния рентгеновских лучей в частицах ДНА после обработки НРНТ и было высказано предположение, что рост кристаллов алмаза происходит по механизму ориентированного присоединения [208]. Важно подчеркнуть, что в экспериментах, описанных в вышеупомянутых статьях, не добавлялись углеводороды или спирты в исходную шихту до спекания ДНА.

В параграфе 5.3 были представлены экспериментальные результаты, подтверждающие, что монокристаллы алмаза могут быть выращены из детонационных наноалмазов с углеводородами при обработке НРНТ.

В этом параграфе помимо описания параметров спекания и дополнительных данных по результатам экспериментов по характеристике получаемых монокристаллов также будет рассмотрена возможная модель этого процесса.

### 5.4.1 Образцы и методы

Образцы готовились следующим образом. Порошок ДНА помещался в нагреватель, который вставлялся в контейнер высокого давления. Жидкие углеводороды добавляли непосредственно в аппарат высокого давления перед спеканием, а порошкообразные добавляли путем перемешивания заранее с порошком ДНА. Значение оптимальной концентрации определялось таким образом, чтобы для С–С димера на поверхности алмазной частицы подходил один атом углерода и три или более атомов водорода из добавленного углеводорода.

Для обеспечения высокого давления для синтеза использовался гидравлический пресс усилием 1000 тонн с тороидальной камерой (нагрузка на одну ось) и контейнером высокого давления из природного кальцита ( $\text{CaCO}_3$ ) (см. параграф 4.1). Продолжительность синтеза составляла около 15 с. Аппаратура для спекания была подробно описана в публикациях [143, 208, 222].

Спекание детонационных наноалмазов проводилось в трех температурных диапазонах: менее  $1300^\circ\text{C}$ , от  $1300^\circ\text{C}$  до  $1700^\circ\text{C}$  и выше  $1700^\circ\text{C}$ .

При температуре спекания свыше  $1700^\circ\text{C}$  наблюдалось начало фазового перехода от алмаза к графиту. Эти данные совпадают с приведенными ранее результатами для ДНА и природного монокристаллического алмаза с размером кристаллов 10–14 мкм и подробно описаны в параграфах 4.1–4.3 [165]. При температуре спекания ниже  $1200^\circ\text{C}$  образование микрокристаллического алмаза не наблюдалось.

В диапазоне температур от  $1300^\circ\text{C}$  до  $1700^\circ\text{C}$ , и давлении около 7 ГПа ДНА спекается в белый порошок, который, как будет показано ниже, состоит из кристаллов алмаза субмикронного размера. Напомним, что как было показано в параграфах 4.1–4.3 образования белого порошка не наблюдалось в экспериментах без добавления углеводородов.

После спекания образцы были очищены от остатков материала контейнера ( $\text{CaCO}_3$ ) путем травления в кислотах (обычно использовались  $\text{HNO}_3$  или  $\text{HCl}$ ). Затем их очищали от неалмазного углерода (графитовых частиц нагревателя) гравитационной сепарацией в трибромметане. Наконец, образцы промывали деионизированной водой и затем сушили.

Массовый выход микрокристаллов достигает практически 95% ( $\pm 5\%$ ) от исходного количества ДНА, загруженного в контейнер высокого давления. Это позволяет сделать вывод, что именно из наночастиц ДНА были выращены алмазные кристаллы микронного размера.

СЭМ изображения, а также данные по элементному составу были получены с помощью

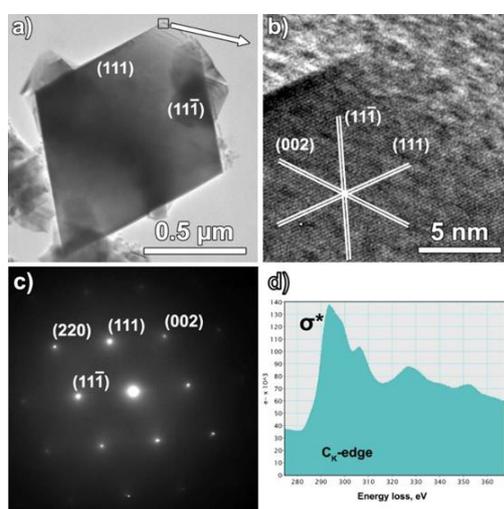
прибора Quanta 200 с опцией рентгеновского микроанализа (см. рис. 5.11, 5.12).

Для получения ТЭМ изображений использовался прибор Jeol JEM-2100F (ускоряющее напряжение 200 КВ, точечное разрешение 0.19 нм) с EELS модулем Gatan Enfina. Образцы для определения характеристик методом ТЭМ были подготовлены путем высушивания гидрозолей ДНА. Сушку проводили на воздухе, на поверхности медной сетки с диаметром отверстий 100 мкм.

Мембрана из графена была сформирована в отверстиях решетки в соответствии с [236]. Спектры энергетических потерь электронов были получены в дифракционном режиме.

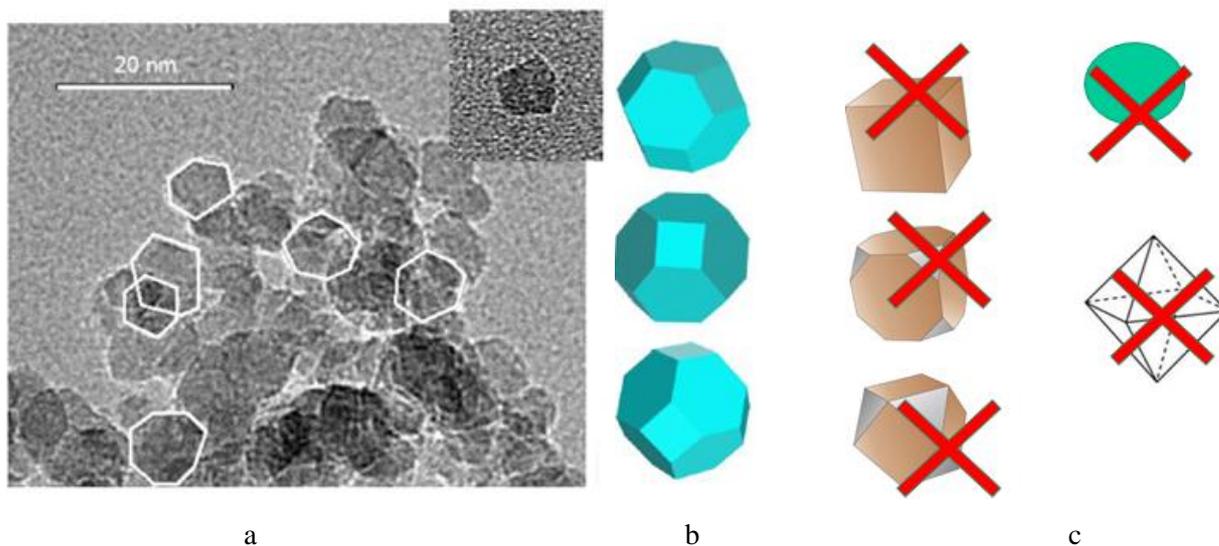
#### 5.4.2 Характеристики синтезированных монокристаллов алмаза.

С помощью нескольких аналитических методов была идентифицирована кристаллическая решетка частиц в синтезированном порошке, полученном спеканием ДНА, как частицы монокристаллического алмаза. ТЭМ изображение одиночной частицы размером около 1 мкм с выраженной огранкой на (111) плоскостях (рис. 5.14а) хорошо согласуется с четко выраженной картиной атомной структуры решетки алмаза (рис. 5.14б), дифракционной картиной электронов (рис. 5.14с) и спектром EELS (рис. 5.14д).



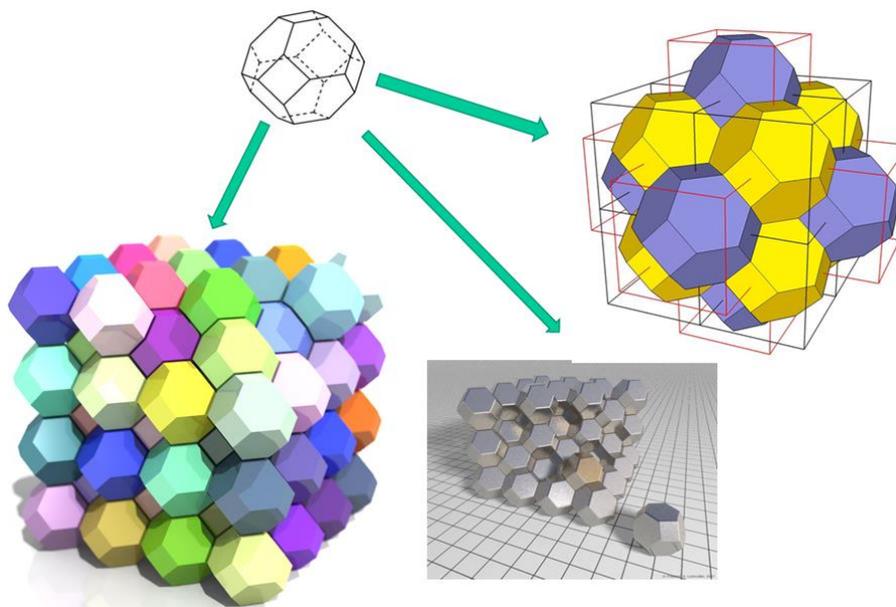
**Рис. 5.14** ТЭМ-изображение алмазной частицы размером около 1 мкм (а). Стрелкой показан увеличенный фрагмент структуры (б), картина дифракции электронов (с) и спектр EELS (д).

Важным аспектом возможности достижения роста алмазов из наночастиц ДНА по механизму ориентированного присоединения является их форма. В работе [237] было показано, что частицы ДНА представляют собой в основной массе частицы, имеющие форму усеченного октаэдра (рис. 5.15а, б), а не кубическую, не усеченного куба, не кубоктаэдра, не просто шаро- или эллипсообразные и не октаэдры (рис. 5.15с).



**Рис. 5.15** а – ТЭМ изображение исходных частиц ДНА до спекания. б – Модель частиц ДНА в форме усеченного октаэдра. с – не соответствующие формы для частиц ДНА [237].

Благодаря такой форме в виде усеченных октаэдров частицы ДНА могут собираться в бесполостные образования. Усеченный октаэдр один из немногих многогранников, дающих 100% заполнение объёма без полости. (рис. 5.16).



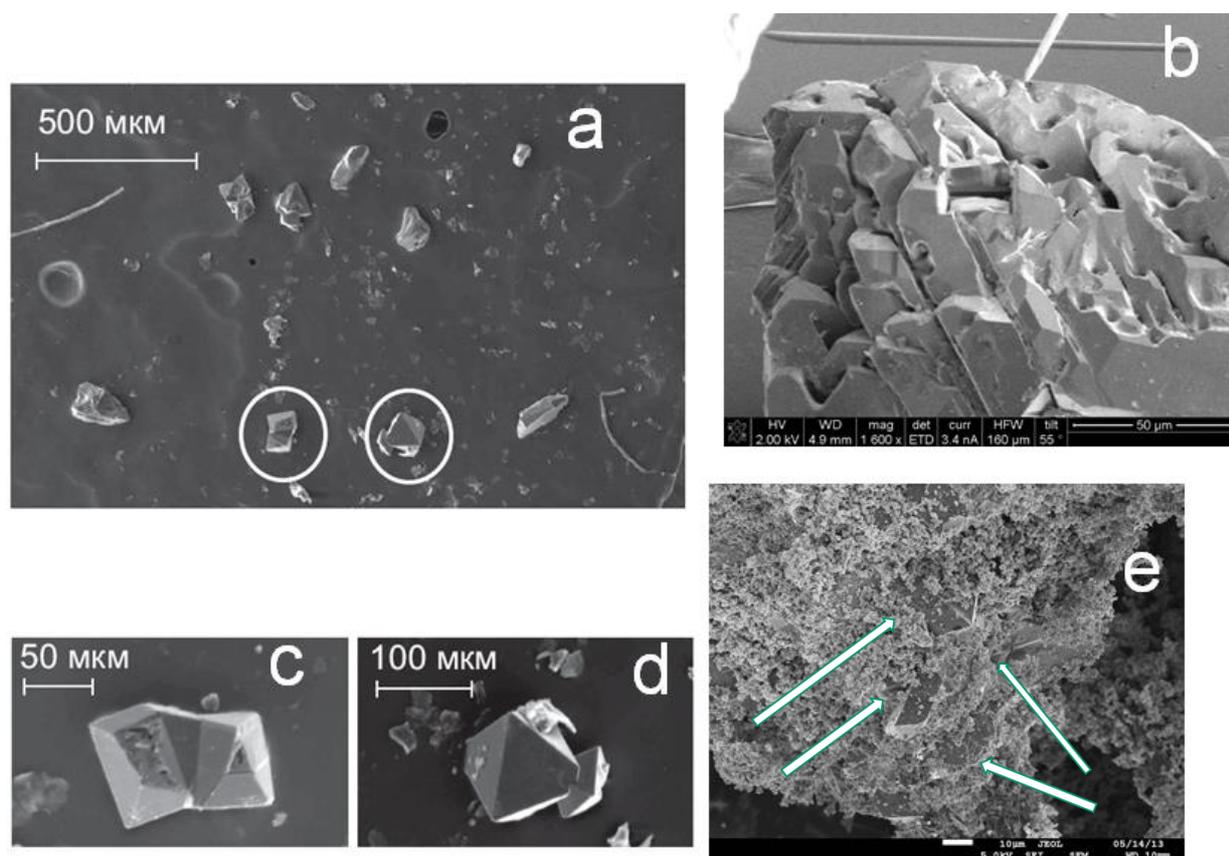
**Рис. 5.16** Способность усеченного октаэдра заполнять пространство без полостей при присоединении одного к другому.

Основная идея 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 удается облегчить ориентированное присоединение наночастиц ДНА друг к другу при росте монокристаллов алмаза.

Эти вещества также могут играть роль поставщиков незначительного количества углерода для заравливания нанодетфектов 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. 5.17) без металлов катализаторов.



**Рис. 5.17** 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, е – 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.

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.

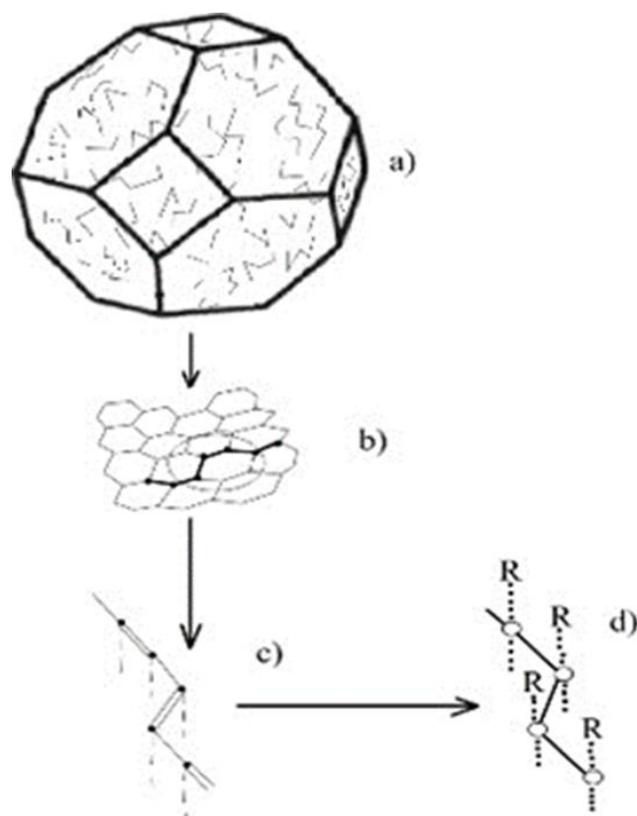
Следует отметить два важных экспериментальных факта. Нет заметных различий между кристаллами алмаза, полученными из агломерированного ДНА и деагломерированного ДНА, использованного в качестве исходного материала. Формирование микроразмерного монокристалла без добавления углеводов не наблюдалось. Не было обнаружено достаточной разницы в монокристаллах алмаза, полученных с использованием различных типов углеводов. Ниже будет рассмотрена возможная модель для объяснения экспериментальных результатов.

### ***5.4.3 Модель ориентированного присоединения частиц детонационного наноалмаза***

В предложенной модели мы предполагаем, что образование монокристаллов происходит путем плотной упаковки ограненных частиц ДНА путем соединения одноименных граней. Тесная упаковка, которая полностью заполняет пространство без образования пустот, возможна только в том случае, если частица ДНА является одним из полиэдров Вороного [238]. Такая форма усеченного октаэдра характерна для частиц ДНА и используется в модели см. рис. 5.15*a, b* [239]. Еще два необходимых условия, которые учитывались, это достаточное количество оборванных связей на гранях частицы ДНА и добавка углеводов.

Согласно предложенной модели, синтез монокристаллов алмаза путем ориентированного присоединения наночастиц алмаза проходит несколько этапов (см. рис. 5.18).

Известно, что уменьшение поверхностной энергии в кристаллах сопровождается перестройкой поверхности. В частности, соседние атомы углерода на гранях {111} алмаза перестраиваются, образуя связанные цепочки Pandey [240, 241] (рис. 5,18 *a, b*). Как было показано в [242], наличие цепочек Pandey приводит к новому эффекту - поверхность алмаза приобретает свойства полупроводника с энергетической щелью  $E_g \sim 2$  эВ. Адсорбция света на поверхности является причиной черного цвета гидрозолей и порошков деагрегированных до 5 нм частиц ДНА [243]. Свободные электроны и дырки образуются на поверхности частиц ДНА при высокой температуре в результате переходов между валентной зоной и зоной проводимости цепочек Pandey. Это означает, что связи в цепочках на поверхности становятся незамкнутыми (рис. 5.18 *c, d*) и появляются некомпенсированные связи. В то же время высокое давление, соответствующее области термодинамической стабильности алмаза, препятствует превращению алмаза в графит при высокой температуре.



**Рис. 5.18** Схема наночастицы алмаза в форме усеченного октаэдра, *a)* цепочки Pandey на поверхности, *b)* отдельные цепочки Pandey, *c)* пунктиром показаны связи между цепочкой Pandey и телом алмазной частицы, *d)* при повышении температуры появляются связи, относящиеся к углеводородным радикалам (R). Цепочки есть только на гранях  $\{111\}$ .

Оборванные связи образуют делокализованные электронные состояния над поверхностью граней алмазных наночастиц. Необходимым условием ориентированного присоединения является взаимное расположение одноименных граней алмазных частиц. В противном случае присоединение приведет к образованию поликристаллов, а не монокристаллов.

Рассмотрим механизм ориентации частиц.

Перераспределение электронной плотности вдоль цепочек Pandey приводит к формированию состояния с меньшей энергией, когда частицы ДНА расположены близко друг к другу. Оценка показывает, что минимальная энергия соответствует состоянию с параллельными гранями, расположенными точно друг против друга. Оценка основана на том, что перераспределение электронной плотности вдоль цепочек Pandey приводит к формированию состояния с меньшей энергией, когда частицы ДНА расположены близко друг к другу с параллельными одноименными гранями. В результате ориентации цепочка с электронной плотностью на одной грани приближается к цепочке с дырочной плотностью на другой грани.

Качественная оценка общего уменьшения энергии частиц дана в приложении к работе [244], в котором оценивается энергия взаимодействия при фиксированном расстоянии между частицами и здесь не будет приведена в силу своей частности.

Энергия взаимодействия двух алмазных наночастиц состоит из кулоновской энергии притяжения и кинетической энергии электронов и дырок на поверхности. Значения кинетической энергии определяются дисперсионным соотношением, которое представлено в [243]. Очевидно, что кулоновская энергия максимальна, когда электрон и дырка расположены напротив друг друга и сосредоточены на одном димере, на противоположных краях. Однако это состояние имеет высокую кинетическую энергию, поэтому энергетически не является благоприятным.

Для определения энергетически выгодного распределения плотности электронов и дырок по граням была решена вариационная задача минимизации энергии взаимодействия между двумя различными гранями частицы ДНА. Дискретное преобразование Фурье для амплитуд волновых функций электронов и дырок показывает, что вся электронная плотность каждой грани сосредоточена на одной цепочке, а дырочная - на другой. Это определяет энергетически выгодное расположение граней точно друг за другом.

Рассмотрим некоторую оценку температуры для начала процесса роста по методу ориентированного присоединения. Для этого необходимо наличие хотя бы одной оборванной связи на каждой грани. Разрыв одной связи соответствует переходу одного электрона из валентной зоны в проводящую цепь Pandey. Среднее число электронов может быть оценено (уравнение 5.5) как:

$$n_e = N_e \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad (5.5)$$

Число атомов, участвующих в присоединении оборванных связей, расположенных на поверхности (111) грани 4–5 нм алмазной частицы, составляет около 100. Они способны отдавать электроны для рассматриваемой системы оборванных связей. Значение температуры, позволяющей возникнуть связи и тем самым начать ориентированное присоединение, определяется неравенством (5.6):

$$k_B T > \frac{\varepsilon}{2 \ln N_e} \quad (5.6)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $N_e$  – количество атомов углерода на грани,  $\varepsilon$  – ширина запрещенной зоны на поверхности алмазной наночастицы [242].

Наличие даже одной оборванной связи на грани дает минимальную температуру для начала процесса соединения  $n_e > 1$ . Используя значения  $N_e = 100$ ,  $\varepsilon = 1.5$  эВ [243], получаем  $T > 1500$  °С, что хорошо согласуется с экспериментальным результатом.

Роль добавления углеводов заключается в образовании смазки для твердых частиц ДНА, которая позволяет им вращаться. Это вращение является необходимым условием для ориентации частиц ДНА по граням и формирования плотной упаковки без пустот между ними. В то же время нельзя исключить, что водород из добавленных углеводов препятствует графитизации алмаза, а углерод может участвовать в заращивании нанодефектов присоединения. Это означает, что углеводород играет решающую роль в формировании монокристаллов алмаза из частиц ДНА [244, 245]. Это объясняет, почему НРНТ-спекание ДНА без углеводов не приводит к образованию больших монокристаллов [88, 235].

**Таким образом** предложена и экспериментально подтверждена методика роста монокристаллов алмаза размером до 100 мкм из наноалмазных частиц ДНА размером 5 нм по механизму ориентированного присоединения. Экспериментально показано, что необходимым условием для образования монокристаллов алмаза является добавление в камеру НРНТ веществ, содержащих С–Н или С–ОН группы.

Предложена модель, объясняющая детали механизма. Представленная модель учитывает две основные особенности НРНТ-обработки ДНА с добавлением углеводов:

- каждая частица имеет форму усеченного октаэдра,
- углеводороды обеспечивают среду, в которой частицы ДНА сохраняют способность к вращению, плотной упаковке и полному заполнению объема.

Модель объясняет основной экспериментальный результат - формирование микроразмерных монокристаллов из наночастиц алмаза. Форма частиц, характерная для детонационных наноалмазов, является ключевым фактором для сборки монокристаллов микронного размера. Это означает, что монокристаллы алмаза не могут быть получены из наночастиц произвольной формы, например, из наночастиц алмаза, полученных путем дробления крупных НРНТ синтетических алмазов.

Независимость результата от различных типов добавленных углеводов позволяет предположить, что роль этой добавки состоит в основном в формировании смазки для твердых частиц ДНА, которая позволяет им вращаться и встраиваться в решетку растущего алмаза микронных размеров. Вероятно, поверхностные группы на гранях ДНА до спекания не вносят никакого вклада в результат НРНТ спекания из-за их разрушения на первом же этапе спекания - повышении температуры.

## 5.5 Выводы к главе 5

Спекание порошка ДНА при высоком давлении 7 ГПа и температурах 700–2000 °С инициирует повышение теплопроводности композитов за счет увеличения размеров кристаллитов и увеличения теплопроводности через границы ДНА. Падение теплопроводности границ ДНА-ДНА можно объяснить образованием объемного  $sp^2$ -гибридизированного углерода, что приводит к увеличению теплового сопротивления границ.

Рентгенодифракционные исследования показали, что спекание, проводимое в условиях высоких давлений и температур, приводит к росту ОКР ДНА размером от 4 до 12 нм. ДНА при спекании увеличиваются в размерах по сценарию ориентированного присоединения, что подтверждается отсутствием возможности переноса материала через жидкую фазу.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов исследованы порошки детонационных наноалмазов, подвергавшихся спеканию при высоком давлении 7 ГПа в температурном диапазоне 1000-1800 °С. Показано, что при спекании происходит увеличение размера частиц с 3 нм до 20-30 нм. Частицы спеченного детонационного алмаза имеют резкие границы. В процессе спекания происходит выстраивание частиц в цепочечные структуры. Эти исследования дополняют модель роста размера алмазов по механизму ориентированного присоединения, предложенную в параграфе 5.1 на основе спектров дифракции рентгеновских лучей.

Впервые экспериментально показано, что при использовании в качестве реакционной смеси порошка детонационных наноалмазов (ДНА) вместе с предельным ациклическим углеводородом, одноосновным или многоосновным спиртом, последующая обработка при высоких давлениях 5–8 ГПа и температурах 1300–1800 °С приводит к образованию монокристаллов алмаза с размерами до 15 мкм. Спектр комбинационного рассеяния света свидетельствует о совершенстве кристаллической решетки алмаза. Предполагается, что формирование монокристаллов алмаза микронных размеров из частиц ДНА размером около 5 нм при указанных технологических условиях происходит по механизму ориентированного присоединения.

Предложена и экспериментально подтверждена методика роста монокристаллов алмаза размером до 100 мкм из наноалмазных частиц ДНА размером 5 нм по механизму ориентированного присоединения. Экспериментально показано, что необходимым условием для образования монокристаллов алмаза является добавление в камеру НРНТ веществ, содержащих С–Н или С–ОН группы. Предложена модель, объясняющая детали механизма. Представленная модель учитывает две основные особенности НРНТ-обработки ДНА с добавлением углеводов:

- каждая частица имеет форму усеченного октаэдра,
- углеводороды обеспечивают среду, в которой частицы ДНА сохраняют способность к вращению, плотной упаковке и полному заполнению объема.

Модель объясняет основной экспериментальный результат - формирование микроразмерных монокристаллов из наночастиц алмаза. Форма частиц, характерная для детонационных наноалмазов, является ключевым фактором для сборки монокристаллов микронного размера. Это означает, что монокристаллы алмаза не могут быть получены из наночастиц произвольной формы, например, из наночастиц алмаза, полученных путем дробления крупных НРНТ синтетических алмазов.

Независимость результата от различных типов добавленных углеводов позволяет предположить, что роль этой добавки состоит в основном в формировании смазки для твердых частиц ДНА, которая позволяет им вращаться и встраиваться в решетку растущего алмаза микронных размеров. Вероятно, поверхностные группы на гранях ДНА до спекания не вносят никакого вклада в результат НРНТ спекания из-за их разрушения на первом же этапе спекания - повышении температуры.

## **Глава 6 Свойства монокристаллов алмаза, получаемых спеканием ДНА в условиях НРНТ. Излучательные центры. ЭПР свойства. Дефекты.**

В главе обобщены результаты работ [А8, А10-12, А14-15, А17-18, А20, А23-25, П2, П3].

### **6.1 Химический состав поверхности и структура дефектов в монокристаллах алмаза, полученных спеканием детонационных наноалмазов**

Возможность выращивания объемных монокристаллов из частиц детонационного наноалмаза (ДНА) путем ориентированного присоединения в присутствии спиртов и/или углеводородов была предсказана и экспериментально продемонстрирована в главе 5 [208, 244, 245]. Предполагается, что монокристаллы алмаза размером от 500 нм до 100 мкм образуются непосредственно из наночастиц алмаза размером 4 – 5 нм в условиях высокого давления и высокой температуры (НРНТ) ( $P \approx 7$  ГПа,  $T \approx 1300 - 1700$  °С). Одно из наиболее перспективных применений синтезированных микрокристаллов алмаза связано с образованием люминесцентных примесных центров внутри решетки алмаза из собственной системы дефектов, возникающих в процессе роста кристаллов. Различие состава и структуры дефектов решетки в спеченных микрокристаллах и исходных частицах ДНА было впервые обнаружено методом ЭПР [246, 247]. В данном параграфе будет рассмотрено изучение трансформации состава и структуры дефектов ДНА, возникающих в результате формирования микрокристаллов методом НРНТ-спекания, а также оценка возможности получения центров люминесценции (азот-вакансии) в микрокристаллах, полученных спеканием частиц ДНА.

#### ***6.1.1 Детали эксперимента по идентификации дефектов в монокристаллах алмазов, полученных спеканием ДНА***

Образцы высокоочищенных деагломерированных ДНА получали по методике, описанной в [222, 237]. Образцы монокристаллов алмаза размером от 500 нм до 2 мкм были приготовлены методом НРНТ-спекания ДНА при давлении  $\sim 7$  ГПа и температуре  $\sim 1550$ °С в течение 8–15 с в присутствии углеводородов (гексана). Исходные частицы ДНА для спектральных измерений наносились на поверхность кремниевых подложек методом аэрозольной осаждения. Толщина слоя составляла около 100 нм. Микрокристаллы, полученные спеканием ДНА, были вдавлены в поверхность медных подложек. Толщина полученных слоев составляла примерно 50 мкм.

Для преобразования структуры дефектов в исходном ДНА и в синтезированных микрокристаллах алмаза применяли ионное облучение и отжиг. Использовались ионы азота ( $N^+$ ) с энергией  $E = 227$  кэВ и дозой  $D = 2.5 \cdot 10^{15}$  см $^{-2}$ . Отжиг проводился при температуре  $T = 750$  °С в вакуумной камере ( $P = 10^{-8}$  Торр) в течение 1 ч.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (XPS) и спектры СК-краевого рентгеновского поглощения (XAS) были получены на российско-германском канале электронного накопителя BESSY-II (Helmholtz-Zentrum Berlin) с использованием экспериментальной станции сверхвысокого вакуума (UHV) на линии пучка [248]. XPS спектры были получены при фиксированных энергиях фотонов с помощью полусферического анализатора SPECS Phoibos 150, работающего в режиме постоянного пропускания энергии. XAS спектры СК-края измерялись в режиме полного выхода электронов (TEY) путем регистрации значения тока стока образца как функции от энергии падающих фотонов.

Исследования фотолюминесценции (ФЛ) проводили при комнатной температуре на спектрометре Ocean Optics Maya2000 Pro со спектральным диапазоном 200–1100 нм и разрешением 0.45 нм. Длина волны лазерного возбуждения 532 нм.

### 6.1.2 Идентификации дефектов в монокристаллах алмазов, полученных спеканием ДНА

Типичное СЭМ-изображение микроалмазных частиц, полученных в результате НРНТ-спекания ДНА, представлено на рис. 6.1а. Соответствующие XPS спектры исходных ДНА и синтезированных микрокристаллов алмаза представлены на рис. 6.1б.

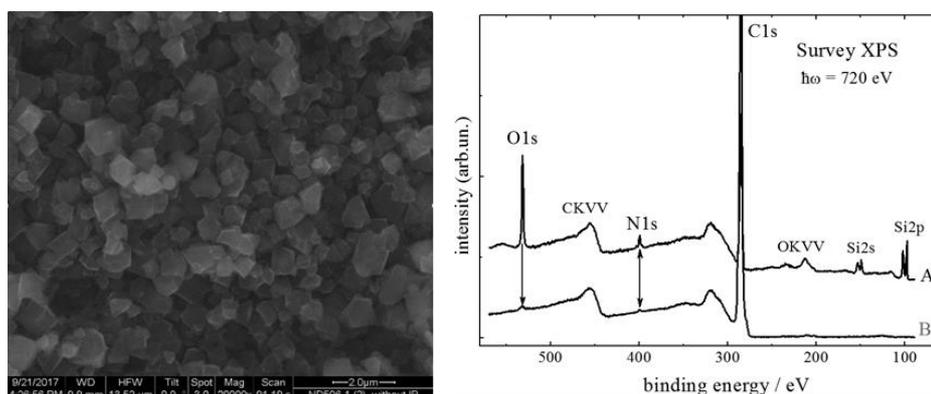


Рис. 6.1 а) СЭМ-изображение синтезированных микрокристаллов алмаза, полученных спеканием ДНА в условиях НРНТ. Масштабная линейка - 2 мкм. Средний размер кристаллов – 0.5-1 мкм. б) Обзорные XPS-спектры ДНА (кривая А) и синтезированных микрокристаллов алмаза (кривая В), записанные при энергии монохроматического синхротронного излучения равной 720 эВ.

Рисунок 6.1а, подтверждает вышеупомянутый диапазон размеров синтезированных микрокристаллов алмаза и дает доказательство их монокристаллической природы. На рис. 6.1b 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 строгим удалением азота из приповерхностных слоев получаемых монокристаллов алмаза.

На рис. 6.2 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/см<sup>2</sup> (спектры 2) и затем на тех же образцах, отожженных в течение 1 ч при температуре 750 °С в высоком вакууме (спектры 3).

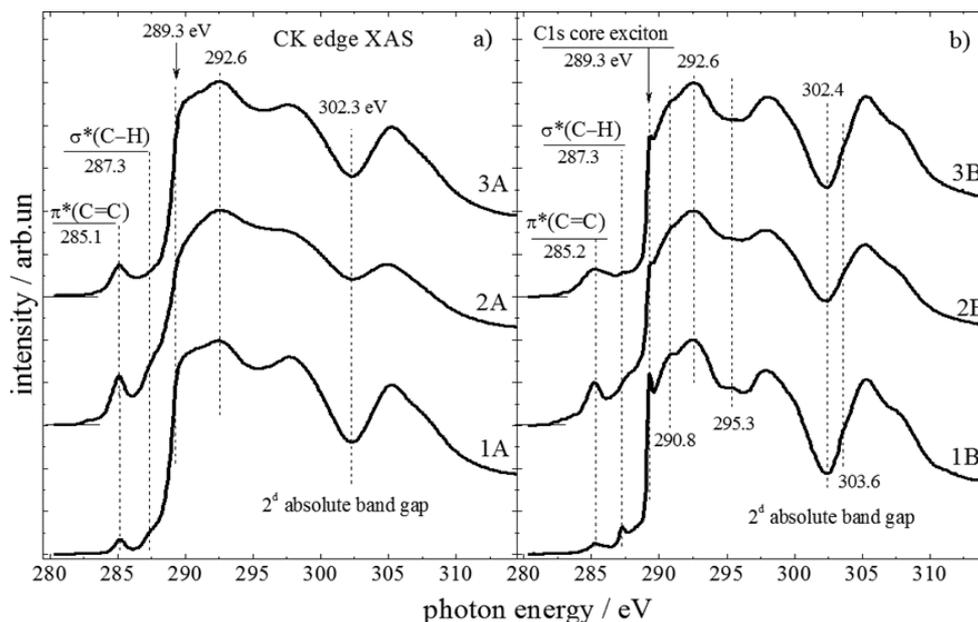


Рис. 6.2. XAS спектры на СК-крае поглощения образцов, приготовленных из деагломерированного ДНА (а) и синтезированных микрокристаллов алмаза (б). Спектры 1А, 1В соответствуют необработанным образцам алмаза. Спектры 2А, 2В - тем же образцам, облученным ионами азота с энергией 227 кэВ и дозой  $2,6 \cdot 10^{15}$  ионов/см<sup>2</sup>. Спектры 3А, 3В - облученным образцам после их 1-часового отжига в условиях высокого вакуума при температуре 750 °С.

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 ( $h\omega > 289$  эВ): очень узкий ( $\sim 0.3$  эВ) пик экситона ядра C1s при  $\sim 289.3$  эВ, широкие объемные  $\sigma^*$ -резонансы при  $\sim 290.8$ ,  $\sim 295.3$  и отчетливое плечо при  $\sim 303.3$  эВ. Все эти особенности обычно считаются признаками высокого структурного совершенства алмаза [249, 250] 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 ( $h\omega < 289$  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 C–H, проявляющейся в высокой интенсивности  $\sigma^*(\text{C–H})$ -резонанса при 287.3 эВ [249, 250].

Другие XAS спектры, также представленные на рис. 6.2 (спектры 2 и 3), показывают, что облучение нано- и микроразмерных алмазов ионами азота с энергией 227 кэВ и дозой  $2.6 \cdot 10^{15}$  ионов/см<sup>2</sup> 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  $\sigma^*$ -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.

На рисунке 6.3а 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<sup>-2</sup>, затем отожжен при температуре  $T = 800$  °С в течение 2 ч в присутствии формирующего газа ( $\text{H}_2$ ) для достижения высокой плотности NV<sup>-</sup>

центров (рис. 6.3а, 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.

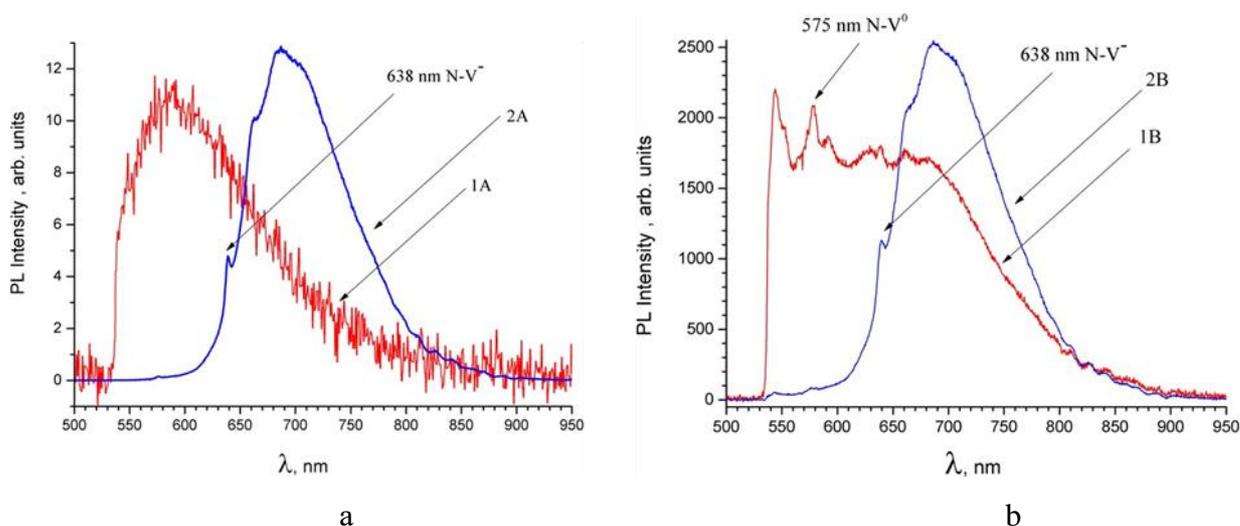


Рис. 6.3. а) кривая 1А - типичный спектр ФЛ исходных порошков ДНА, кривая 2А - спектр ФЛ высококачественного синтетического алмаза от Element6. б) кривая 1В - типичный спектр ФЛ микрокристаллов алмаза, полученных спеканием ДНА, кривая 2В - ФЛ-спектр того же микроалмаза после ионного облучения и отжига.

Рисунок 6.3b (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  $N-V^0$ , 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. 6.3b, кривая 2В), приближающуюся к спектру идеального монокристаллического алмаза (рис. 6.3а, 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 при 638 нм указывает на эффективное образование люминесцирующих  $N-V^-$  центров в процессах ионного облучения и последующего отжига.

**Итак,** 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

## **6.2 Спектры фото- и катодолюминесценции монокристаллов алмаза, образованных спеканием детонационного наноалмаза**

Рост интереса к наноалмазам связан с их потенциальным использованием в качестве наночастиц в системах биовизуализации [251-253]. Идея связана с использованием излучения света люминесцентными центрами в решетке алмаза. Известными в настоящее время центрами являются центры окраски азот-вакансия, кремний-вакансия [254, 255] и примесь ионов Eu в решетке алмаза [256, 257]. Атомы гадолиния особенно привлекательны в качестве примеси в решетке алмаза из-за их потенциального использования в ядерной магнитно-резонансной томографии [258].

Разработанный метод получения гидрозоля детонационных наноалмазов (ДНА) со средним размером частиц 4 – 5 нм [222, 237] и метод модификации поверхности частиц ДНА ионами металлов [259] позволяет надеяться получать монокристаллы алмазов содержащие в своей решетке ионы элементов, которыми была модифицирована поверхность ДНА. Этой идее способствует метод образования монокристаллов алмаза из частиц ДНА при спекании под высоким давлением и при высоких температурах рассмотренный выше в главе 5 [244, 245].

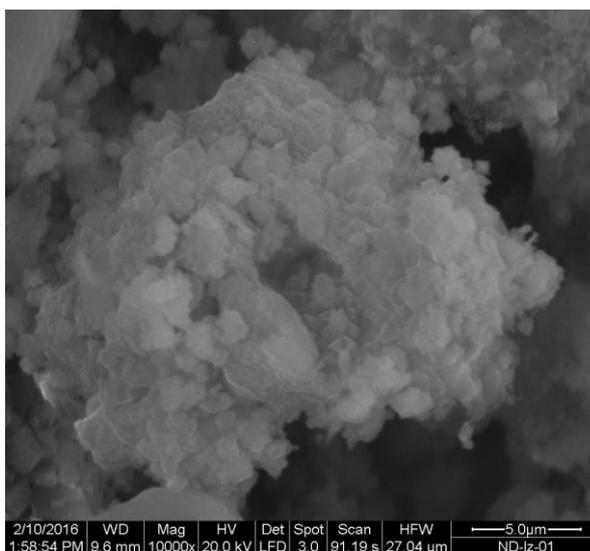
Очевидно, что было бы очень интересно изучить возможность инкапсуляции ионов металлов в кристаллическую структуру алмаза с использованием частиц ДНА с модифицированной поверхностью в качестве исходных материалов для НРНТ-спекания. В данном параграфе представлены результаты этих исследований.

Были изучены следующие три типа образцов. Первый - монокристаллы алмаза (МА), полученные спеканием порошка ДНА в условиях НРНТ в присутствии спиртов и/или углеводородов в камере высокого давления. Подробно методика спекания ДНА описана в главе 5.1 [244, 245]. Второй тип — это МА, спеченный в тех же условиях из ДНА с

поверхностью, модифицированной европием (Eu). Третий тип — это МА, спеченный в тех же условиях из ДНА с поверхностью, модифицированной гадолинием (Gd).

Исходные ДНА размером 4 – 5 нм очищали и проводили процесс деагломерации по методике, описанной в [222, 237]. Модификацию поверхности ДНА элементами  $3d - 4f$  (Eu, Gd) проводили методом ионного обмена по методике, описанной в [259, 260].

Синтезированные образцы МА представляют собой порошок монокристаллов алмаза размером до 5 мкм (см. рис. 6.4)



**Рис. 6.4** СЭМ-изображение МА, полученных спеканием ДНА, модифицированного элементами  $3d - 4f$ , методом НРПТ. Масштаб линейки 5 мкм.

### **6.2.1 Используемые экспериментальные методики**

Состав алмазов был изучен методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) с помощью рентгеновского микроанализатора САМЕВАХМІСROВЕАМ фирмы САМЕСА, оснащенного четырьмя рентгеновскими спектрометрами с набором кристаллических анализаторов. Количественный рентгеноспектральный микроанализ проводился при следующих условиях: ускоряющее напряжение - 20 кВ (энергия электронов 20 кэВ), угол отбора рентгеновского излучения -  $40^\circ$ , ток поглощенных электронов – 10 – 50 нА. Предел обнаружения редкоземельных элементов в углеродной матрице находился при оптимальных условиях в диапазоне 0.02 – 0.05 мас.%. При приближении концентрации к этому значению микроанализ становился полуколичественным, относительная погрешность может достигать 50 - 100 %. Для определения среднего содержания элементов  $3d - 4f$  анализ проводился с помощью расфокусированного электронного зонда диаметром 50 мкм.

Подготовка образцов для масс-спектропии с лазерным испарением заключалась в

приклеивании порции алмазного порошка к мишени с помощью двусторонней клейкой ленты. Измерения проводились с помощью масс-спектрометра с ионным циклотронным резонансом и преобразованием Фурье (Model 902MS MALDI Mass Spectrometer, Varian). Спектрометр был оснащен сверхпроводящим магнитом 9.4 Тесла. Измерения проводились в режиме положительных ионов. Спектрометр был снабжен сверхпроводящим магнитом 9.4 Тл. Измерения проводились в режиме регистрации положительных ионов.

Лазерное испарение образцов проводилось с использованием третьей гармоники Nd:YAG-лазера (355 нм), мощность которого можно изменять в широких пределах. Мы использовали DPSS (твердотельный с диодной накачкой) Nd:YAG-лазер с титанил-калиевым фосфатным кристаллом (KTiOPO<sub>4</sub>, KTP) для удвоения частоты. Точность измерения моноизотопной массы после калибровки была лучше, чем 5 ppm.

Исследование ФЛ проводили на спектрометре Ocean Optics Maya 2000 Pro в спектральном диапазоне 200 – 1100 нм с использованием лазера с длиной волны возбуждения 532 нм. Оптическое разрешение спектрометра составляло 0.45 нм.

Спектры катодолюминесценции (КЛ) были измерены на образцах алмазного порошка, впрессованного в индий и углеродной пленки толщиной 100 нм, осажденной на алмазы. Спектры получены при комнатной температуре. Энергия падающего электронного пучка составляла 15 кэВ [261].

### ***6.2.2 Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ (EDX) состава монокристаллов алмаза, образованных спеканием детонационного наноалмаза***

Согласно измерениям EDX, содержание европия и гадолиния в образцах МА, полученных НРНТ-спеканием ДНА с модифицированной поверхностью, составляло 0.01 – 0.02 ат. % как для образцов Gd, так и для Eu.

К сожалению, метод EDX не позволяет различить атомы  $3d - 4f$ , включенные в кристаллическую структуру и находящиеся на поверхности кристалла алмаза. Таким образом, недостаточно дать исчерпывающие доказательства наличия Gd или Eu внутри DSC, полученного спеканием частиц ДНА с модифицированной поверхностью.

### ***6.2.3 Масс-спектроскопия состава монокристаллов алмаза, образованных спеканием детонационного наноалмаза***

На рис. 6.5а представлен масс-спектр МА, полученного спеканием исходных ДНА без модификации поверхности.

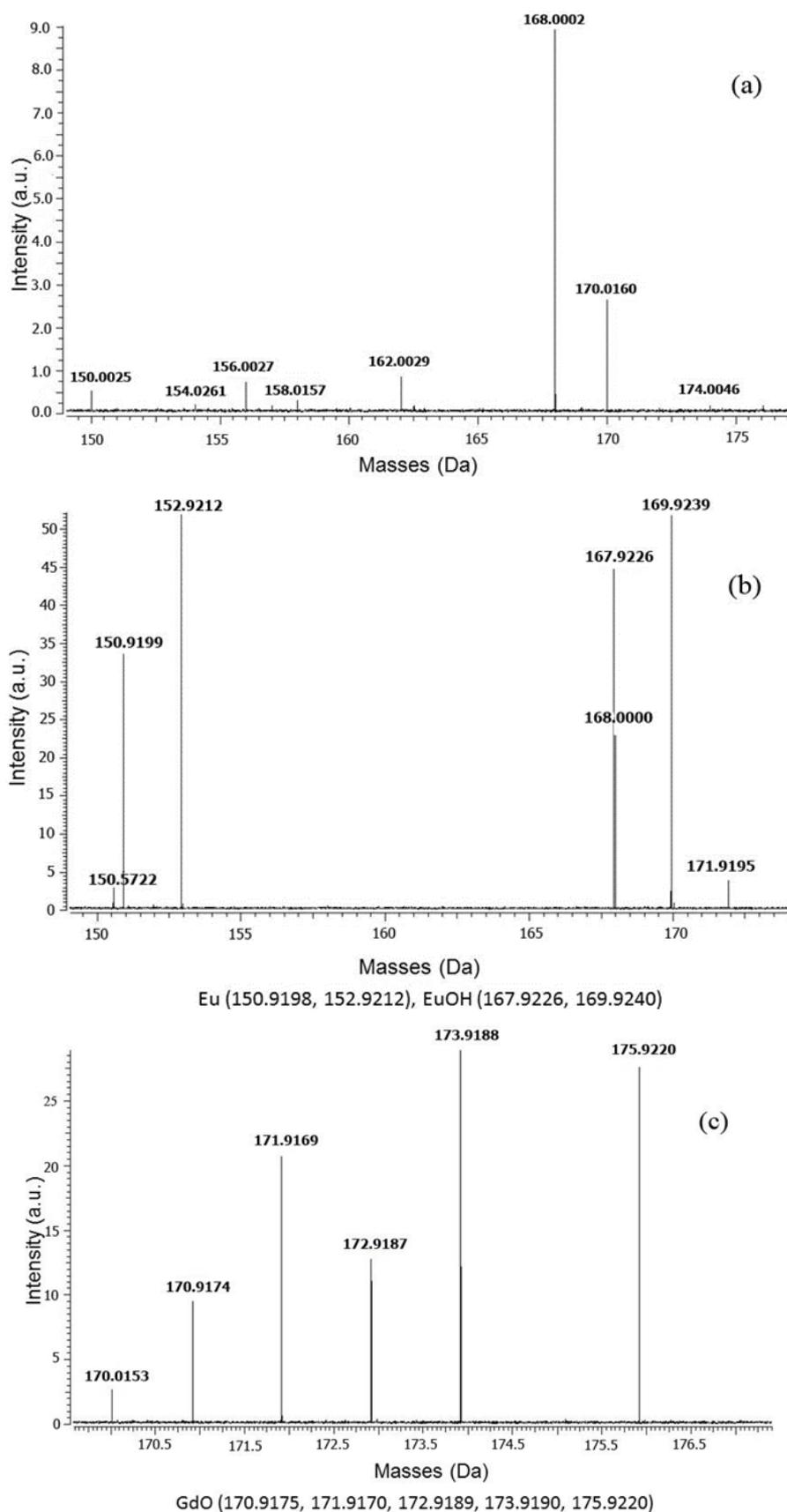


Рис. 6.5. Масс-спектры образцов МА, полученных с помощью лазерного испарения: (а) образца, полученного спеканием немодифицированных ДНА методом НРНТ; (б) образца, полученного спеканием ДНА, поверхность которого модифицирована Eu; (с) образца, полученного методом НРНТ-спекания ДНА с поверхностью, модифицированной Gd.

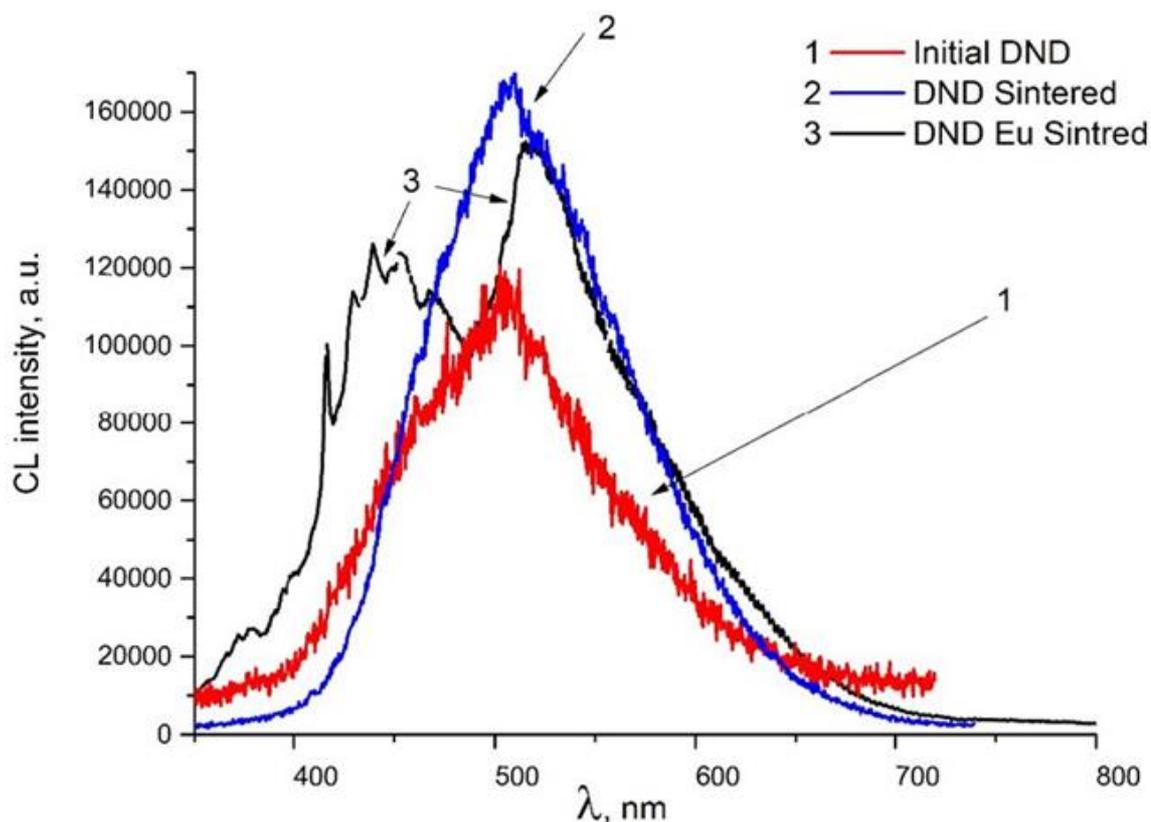
Спектр измеряется с использованием лазерного испарения кристаллов алмаза. В диапазоне 150-175 АМУ он демонстрирует ряд пиков, соответствующих атомным кластерам чистого углерода (при 156,0027, 168,0002) и кластерам, содержащим азот (158,0157, 170,0160) или и кислород, и азот (150,0025, 162,0029, 174,046, 154,0261). Присутствие кислорода и азота характерно для поверхности кристаллов алмаза, полученных НРНТ-спеканием. Эти же спектры демонстрируют образцы МА, полученные спеканием ДНА, модифицированного Eu, а также ионами Gd. При этом в этих условиях снятия масс-спектров не наблюдалось линий, которые можно было бы отнести к Gd и Eu.

На рис. 6.5b показан масс-спектр в той же полосе масс образца МА, полученного спеканием ДНА, модифицированного Eu. В спектре, измеренном при мощности испарительного лазера, увеличенной на порядок по сравнению со спектрами на рис. 6.5a наряду с заметной линией кластеров углерода с массой 168.000, в нем видна серия интенсивных линий, соответствующих изотопам европия (150.9198, 152.9212) и гидроксиду европия EuOH (167.9226, 169.9240).

На рис. 6.5c представлен масс-спектр образца МА, полученного спеканием ДНА, модифицированного Gd при мощности испарительного лазера, увеличенной на порядок. В полосе масс 169.5 – 178.5 наблюдается заметная линия, связанная с азотсодержащими углеродными кластерами (170.0153). Наблюдаемая серия интенсивных линий соответствует оксиду гадолиния GdO (170.9175, 171.9170, 172.9189, 173.9190 и 175.9220). Тот факт, что сигналы, связанные с Eu и Gd, появляются только при увеличении на порядок интенсивности испаряющего лазерного излучения, говорит о том, что соответствующие атомы расположены не на поверхности, а внутри частиц алмаза микронного размера.

#### ***6.2.4 Катодолюминесценция монокристаллов алмаза, образованных спеканием детонационного наноалмаза***

На рис. 6.6 показано сравнение спектров катодолюминесценции (КЛ), измеренных на трех типах образцов: исходный ДНА (кривая 1), МА, спеченный из исходного ДНА (кривая 2), МА, спеченный из ДНА с поверхностью, модифицированной ионами Eu (кривая 3). Принимая во внимание, что форма спектров КЛ алмаза определяется в основном системой структурных дефектов внутри кристаллической решетки частиц и вкладом поверхности [223], можно заключить, что МА сохраняют систему дефектов, унаследованную от той же системы дефектов родительского алмаза. Умеренный сдвиг в более коротковолновую область может быть объяснен уменьшением вклада эффективной поверхности алмазных частиц из-за увеличения размера кристаллитов в результате процесса спекания.

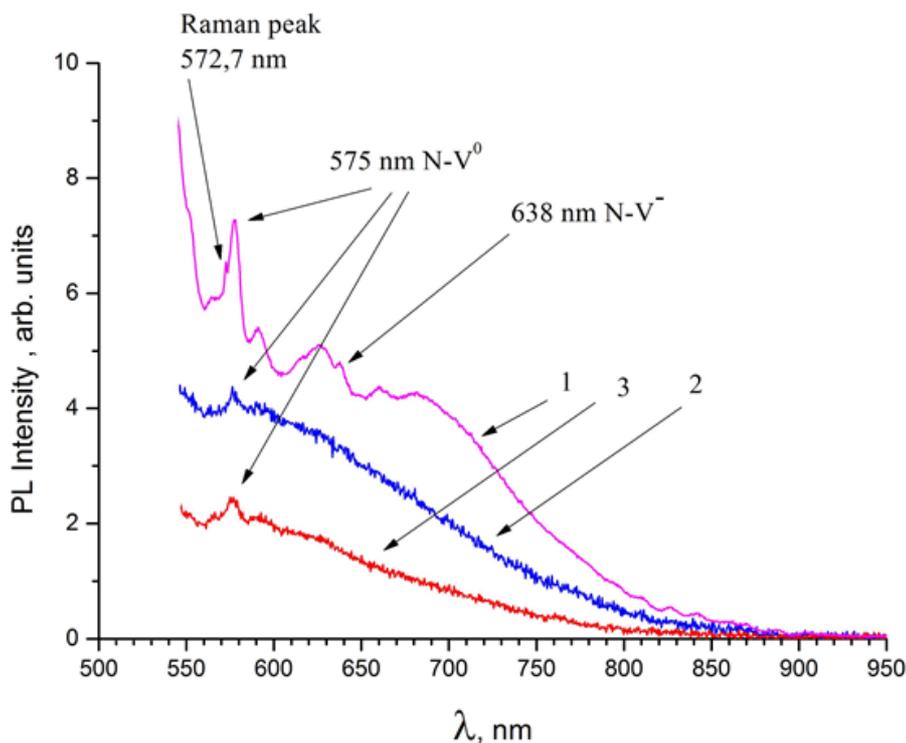


**Рис. 6.6** Сравнение спектров КЛ исходных ДНА (1), МА, полученных из исходных ДНА (2), и МА, полученных из ДНА с поверхностью, модифицированной ионами Eu (3).

Спектры КЛ МА, полученные при спекании ДНА с поверхностью, модифицированной ионами Eu, демонстрируют значительные различия по сравнению с теми же спектрами, измеренными для МА, не содержащих Eu. Наличие двух пиков свидетельствует о значительной трансформации объемной структуры и увеличении дефектов в кристаллической структуре МА. Распространение КЛ в коротковолновую область может свидетельствовать об образовании структурных дефектов решетки алмаза, очевидно, связанных с разницей между эффективными радиусами атомов углерода и европия, входящих в состав алмаза. Формирование провала в середине спектрального диапазона и соответствующего длинноволнового пика может быть связано с тушением люминесценции азотных центров окраски на соответствующих длинах волн из-за искажения кристаллической решетки алмаза вторжением  $3d-4f$  атомов. Наблюдаемая резкая трансформация спектров КЛ, связанных с атомами Eu в структуре исследуемых образцов МА, свидетельствует о том, что структурная модификация кристаллической решетки алмаза, скорее всего, обусловлена присутствием внедренных атомов в позиции, удаленные от поверхности кристалла.

### 6.2.5 Спектры фотолюминесценции монокристаллов алмаза, образованных спеканием детонационного наноалмаза

На рис. 6.7 представлены спектры фотолюминесценции (ФЛ) для трех типов образцов. Первый спектр, измеренный на МА, спеченном из исходных ДНА, не содержащих элементов  $3d - 4f$  (кривая 1). Второй спектр измерен на МА, спеченном из ДНА, модифицированного Gd (кривая 2). Третий спектр соответствует МА, спеченному из ДНА, модифицированного Eu (кривая 3). Спектр МА, не содержащий элементов  $3d - 4f$ , характерен для кристаллов алмаза, полученных спеканием ДНА в присутствии углеводородов при высоком давлении и температуре (см. параграф 6.1) [262].



**Рис. 6.7** Спектры ФЛ монокристаллов алмаза, полученных методом НРНТ-спекания ДНА: кривая 1 - спектр ФЛ монокристаллов алмаза, полученных из чистых ДНА, кривые 2 и 3 полученных из кристаллов ДНА с поверхностью, модифицированной ионами  $3d - 4f$  (Gd - кривая 2, Eu - кривая 3).

Спектр демонстрирует четко видимые линии центров окраски азотной вакансии и различимую особенность, приписываемую рамановскому рассеянию (кривая 1 на рис. 6.7). Фотолюминесценция МА, содержащих Gd и Eu, демонстрирует заметно меньшую интенсивность и практически полное отсутствие выраженных линий от азотных центров.

Скорее всего, это связано с дополнительным искажением решетки алмаза за счет включения крупногабаритных и тяжелых  $3d-4f$  атомов. Дополнительные вакансии и искаженные длины связей способствуют тушению люминесценции центров окраски в решетке алмаза. Таким образом, сравнение спектров ФЛ образцов МА, спеченных из ДНА с атомами  $3d-4f$  на поверхности, со спектрами МА, спеченных из чистого ДНА, демонстрирует успешное встраивание Eu и Gd в решетку монокристаллов алмаза.

**Как видим** 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.

### **6.3 Обнаружение и идентификация азотных центров в наноалмазах методами электронного парамагнитного резонанса**

Исследование свойств углеродных наноструктур является в настоящее время одним из фундаментальных направлений в физике наноматериалов. До настоящего времени не решена проблема легирования наноструктур и создания собственных и примесных дефектов в таких структурах в результате различных физических воздействий (термообработка, ионизирующее облучение, химические воздействия и др.). В последние годы особое внимание уделяется решению проблемы легирования наноалмазов, в связи с перспективами их разнообразных применений [263]. В ряде теоретических работ было показано, что условия легирования наноструктур существенно отличаются от легирования объемных материалов, и проявление этих отличий особенно заметно в наноразмерных частицах [264, 265]. В частности, результаты расчетов предсказывают, что примесные атомы (азот, бор) находятся в метастабильном состоянии внутри наноалмазов, и делается вывод, что эти примеси, вероятно, не могут быть в стабильном состоянии в наночастицах алмаза [265].

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) является одним из наиболее информативных методов диагностики дефектов в полупроводниках на молекулярном

уровне [266]. С помощью ЭПР установлена структура многих собственных и примесных дефектов в объемных кристаллах алмаза [267]. Важным достоинством ЭПР является возможность контролировать примеси, занимающие определенное положение в решетке кристалла, что непосредственно переносится и на наноструктуры.

Азот занимает особое место в исследованиях ЭПР алмазных материалов, поскольку азот является основной примесью в алмазе, более того, форма, в которой азот содержится в алмазах, определяет во многом свойства последних и служит основным фактором для классификации алмазов. Азот создает различные парамагнитные центры в алмазе и существует в форме одиночных атомов азота, а также в виде кластеров азота [267-273]. Большой интерес в последнее время вызывают исследования азотно-вакансионных центров (NV-дефект) в алмазе, для которых удалось наблюдать магнитный резонанс на единичных дефектах при комнатной температуре [162], что позволило даже говорить об "алмазной эре спинтроники". Предполагается, что комбинированная система из NV-дефекта и расположенного поблизости одиночного атома азота является перспективной двухкубитной системой [274]. Однако главной нерешенной проблемой остается получение NV-дефектов (и других типов дефектов) в нанокристаллах малых размеров (менее 10 нм), поскольку пока не удавалось методом ЭПР регистрировать азот и другие примеси в таких наноалмазах, более того, предполагалось, что азот вытесняется из наноалмаза [265].

Переход к наноалмазам с размерами в несколько постоянных решетки позволит создавать изолированные квантовые структуры с одним NV-дефектом на наноструктуру, интегрировать их в системы определенной архитектуры. Особый интерес представляют частицы наноалмаза, получаемые при детонации высокомоощных взрывчатых веществ, так называемые детонационные наноалмазы (ДНА) [275]. Нанокристаллы ДНА характеризуются узким распределением по размерам с резким максимумом при 4-5 нм, при этом каждый кристаллит состоит из ядра с упорядоченной алмазной решеткой ( $sp^3$ -гибридизованными атомами углерода) и возможно незначительной оболочки, состоящей из атомов углерода, имеющих  $sp^2$ -гибридизацию [276-278]. Новые возможности предоставляет обнаруженный эффект увеличения размеров кристаллического алмазного ядра ДНА до 12 нм (см. параграф 4.2) при спекании при высоких давлениях и температурах [208].

Одиночный атом азота, замещающий углерод и находящийся в нейтральном зарядовом состоянии  $N^0$  (P1-центр), является наиболее изученным центром в алмазе.  $N^0$ -центр характеризуется глубоким донорным уровнем с энергией 1.7 эВ относительно зоны проводимости [272], что обусловлено сильной релаксацией решетки.

Среди кластеров азота простейшим центром является пара, состоящая из двух

эквивалентных атомов азота, занимающих соседние углеродные позиции и имеющих один общий неспаренный электрон, то есть  $N_2^+$ -центр (W24-центр) [279, 280].

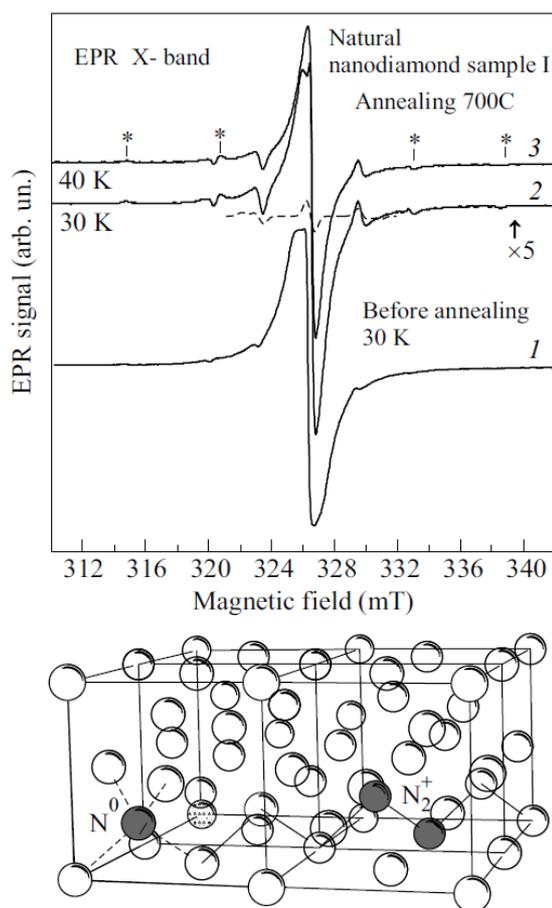
В этом параграфе будет рассмотрено исследование структуры центров, создаваемых азотом в объеме наноразмерных кристаллов алмаза методом ЭПР спектроскопии. Исследовались два вида образцов наноразмерных кристаллов алмаза. Образцы I - порошки природного алмаза с размером менее 250 нм, полученные дроблением микроразмерных кристаллов алмаза с последующим разделением на фракции на центрифуге. Методом динамического светового рассеяния (прибор фирмы Malvern) определен максимум распределения частиц образцов I по размерам, который оказался равен 150 нм. Часть образцов I была подвергнута отжигу в течение 20 мин в атмосфере водорода при температуре 700 °С. Образцы II были получены спеканием порошков ДНА при высокой температуре 1500-1700 °С и давлениях 6-7 ГПа. Исследование рентгеновской дифракции показало, что область когерентного рассеяния, определяющая размер области совершенной кристаллической алмазной решетки в образцах II, составляет ~ 8.5 нм.

Эксперименты проводились на спектрометрах ЭПР с частотами 9.3 ГГц (X-диапазон) и 94 ГГц (W-диапазон). Эксперименты в W-диапазоне проводились в непрерывном (cw) и импульсном режимах - электронное спиновое эхо (ЭСЭ). В экспериментах в X-диапазоне использовался проточный гелиевый криостат позволяющий изменять температуру в области 4-300 К. Все спектры ЭПР, представленные на рисунках, зарегистрированы без накопления сигнала в результате одного сканирования.

На рис.6.8 представлены спектры ЭПР, зарегистрированные в X-диапазоне в образцах I. Спектр 1 наблюдался при температуре 30 К в образцах до отжига, спектры 2, 3, были зарегистрированы при температурах 30 и 40 К, соответственно, в образцах, подвергнутых отжигу.

На всех спектрах имеется интенсивная линия ЭПР в центре, соответствующая электронному g-фактору 2.0027, и слабые сателлиты, симметрично расположенные относительно центральной линии. На рис.6.8 они отмечены звездочками. Видно, что отжиг приводит к значительному изменению соотношения интенсивностей центральной линии и сателлитов, вклад центральной линии значительно уменьшается после отжига.

Похожие спектры ЭПР ранее наблюдались в порошках из микрокристаллов природного алмаза (с размерами более 1мкм) [281]. Ближние к центральной линии два сателлита были приписаны одиночным атомам азота  $N^0$ . Пунктиром показан симулированный спектр с использованием параметров для  $N^0$ -центров, известных для объемных кристаллов алмаза, при этом предполагалось, что в порошке анизотропные спектры ЭПР усреднены по всем ориентациям.



**Рис.6.8** Спектры ЭПР, зарегистрированные в X-диапазоне в порошке природного наноалмаза с размером менее 250 нм (образец I) до отжига (1) и после отжига (2,3). Пунктиром показан спектр ЭПР, симулированный для  $N^0$  центров. Внизу представлена структура двух типов центров азота в кристалле алмаза в виде одиночных атомов азота в замещающей позиции  $N^0$  и пар атомов азота  $N_2^+$

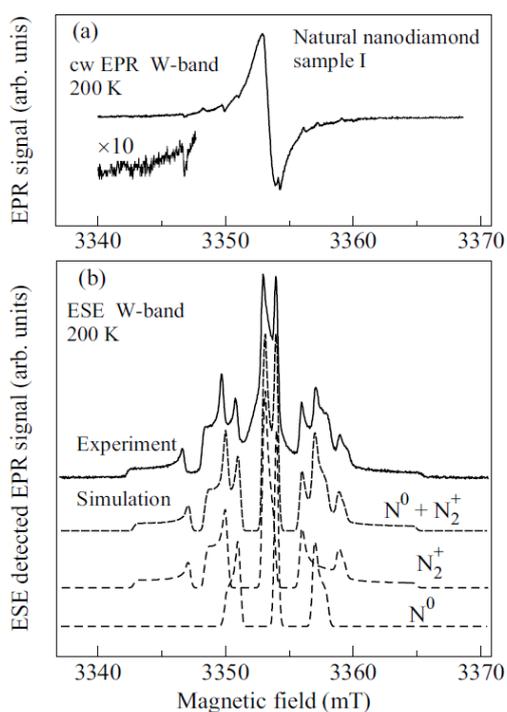
Две пары дальних сателлитов, обозначенные на рис. 6.8 звездочками, были приписаны в работе [281] анизотропной сверхтонкой структуре от взаимодействия неспаренного электрона поверхностных центров с углеродом  $^{13}C$ , так как отношение интенсивностей этих сателлитных линий к центральной линии было близким к естественному содержанию углерода  $^{13}C$  в природных алмазах (1.1 %). Как будет показано дальше, последняя интерпретация была ошибочной, поскольку исследования ЭПР в X-диапазоне на сравнительно низкой частоте не позволяют разделить центры с близкими  $g$ -факторами, более того, на низкой частоте не может быть обнаружена слабая анизотропия  $g$ -факторов. В дальнейшем интерпретация сателлитных линий (подобных обозначенным на рис. 6.8 звездочками) в порошках микрокристаллов алмаза несколько раз менялась, и, наконец, было высказано предположение [280], что эти линии в микрокристаллах природного алмаза 50 мкм, полученных путем измельчения объемного кристалла, принадлежат азотным

парам.

Таким образом, нет однозначно установленной интерпретации этих спутниковых линий, поскольку полный спектр ЭПР в порошках микрокристаллов алмаза наблюдать до настоящего времени не удавалось из-за наложения сигналов одиночных атомов азота и интенсивного сигнала поверхностных центров. Тем более этот вопрос оставался нерешенным для нанокристаллического алмаза.

В нижней части рис. 6.8 представлена структура двух типов центров азота в виде одиночных атомов азота в замещающей позиции  $N^0$  и пар атомов азота  $N_2^+$  в кристалле алмаза.

Для идентификации спектров ЭПР, наблюдавшихся в X-диапазоне на рис. 6.8, были проведены исследования нанокристаллических образцов I методом высокочастотного ЭПР на частоте 94ГГц (W-диапазон). На рис. 6.9а представлены спектры ЭПР, зарегистрированные в W-диапазоне в непрерывном режиме в образце I (без отжига). Как и в X-диапазоне, наблюдаются интенсивная центральная линия и слабые спутники в высоких и низких полях, при этом число спутников больше, чем наблюдалось в X-диапазоне.



**Рис.6.9** Спектры ЭПР, зарегистрированные в W-диапазоне в порошке природного наноалмаза (образец I) до отжига с регистрацией: (а) в непрерывном *cw* режиме и (б) импульсном с помощью ЭСЭ. Внизу показаны симулированные спектры ЭПР для  $N^0$ -,  $N_2^+$ -центров и их сумма.

Общепринято, что центральная интенсивная линия принадлежит оборванным связям на поверхности микро- и нанокристаллов алмаза [281, 282], количество поверхностных

центров значительно уменьшается при отжиге нанокристаллов, как это видно на рис. 6.8. Исследование этих центров не входило в задачу настоящей работы. В первую очередь, интересовало выяснение природы сателлитных линий и исследование центров, связанных с примесью азота, непосредственно внутри nanoалмаза, поэтому необходимо было подавить сигнал оборванных связей, чтобы более детально изучить остальные линии. Все сигналы наблюдались в широком температурном интервале вплоть до комнатных температур, поэтому путем изменения температуры не удавалось разделить эти центры. Исследования ЭСЭ позволили практически полностью подавить сигнал ЭПР оборванных связей вследствие короткого времени релаксации, обнаруженного для этих центров. На рис.6.9b показан спектр ЭПР, зарегистрированный по сигналу ЭСЭ в том же образце I (без отжига), что и спектр ЭПР, показанный на рис.6.9а. Для удобства сравнения спектры приведены в одинаковых масштабах. Спектры ЭПР, наблюдавшиеся на рис. 6.9b, являются чрезвычайно информативными и могут быть объяснены наличием двух типов азотных центров в нанокристаллах: одиночных атомов азота  $N^0$  и пар  $N_2^+$ . Спектры ЭПР  $N^0$ - и  $N_2^+$ -центров описываются спиновыми гамильтонианами в виде

$$H = \beta_e \mathbf{B} \cdot \mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A}_1 \cdot \mathbf{I}(N^0), \quad (6.1)$$

$$H = \beta_e \mathbf{B} \cdot \mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A}_2 \cdot (\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2)(N_2^+), \quad (6.2)$$

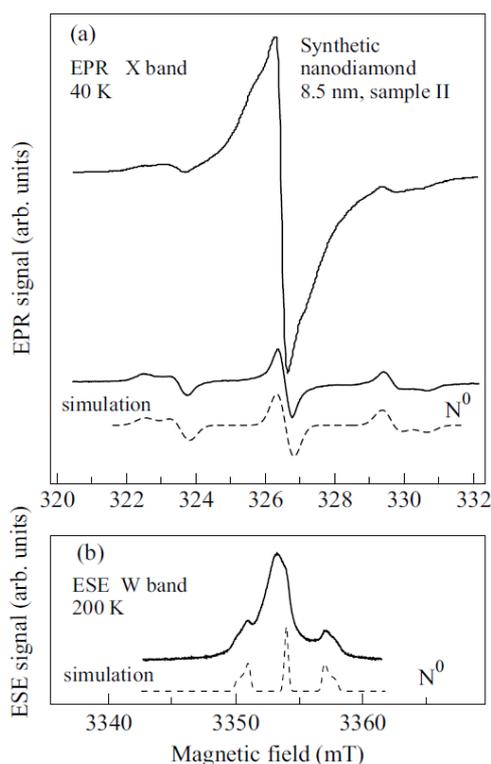
где первое слагаемое в каждом выражении отражает зеемановское взаимодействие в магнитном поле  $B$  для центра со спином  $S= 1/2$  и электронным  $g$ -фактором в виде тензоров  $\mathbf{g}_1$  и  $\mathbf{g}_2$  для  $N^0$ - и  $N_2^+$ -центров, соответственно; второе слагаемое отражает сверхтонкое (СТ) взаимодействие в виде тензоров  $\mathbf{A}_1$  или  $\mathbf{A}_2$  между неспаренным электроном и одним или двумя эквивалентными ядрами азота  $^{14}\text{N}$  (ядерный момент  $I=1$ ) для  $N^0$ - и  $N_2^+$  -центров, соответственно.

В нижней части рис.6.9b представлены спектры ЭПР, смоделированные для одиночных атомов азота  $N^0$  и для азотных пар  $N_2^+$ , а также суммарный спектр ЭПР. Смоделированные спектры ЭПР получены с использованием следующих параметров для одиночных центров азота  $N^0$ :  $g_{||1}=g_{\perp1}=2.0024$ ,  $A_{||1}=40.7\text{Гс}$  и  $A_{\perp1}=29\text{ Гс}$  и для парных центров азота  $N_2^+$ :  $g_{||2}=2.00245$ ,  $g_{\perp2}=2.0030$ ,  $A_{||2}=55.38\text{Гс}$  и  $A_{\perp2}=29\text{Гс}$ . При симуляции использовалась ширина линии равная 3 Гс. Видно хорошее совпадение экспериментального и смоделированного спектров, что однозначно подтверждает предложенную интерпретацию спектров ЭПР и может служить репером для контроля как за концентрацией парамагнитного азота в наноразмерных кристаллах алмаза, так и с высокой точностью позволяет определить процентное содержание одиночных и парных азотных центров в этих кристаллах.

Параметры СТ структуры практически совпадают с соответствующими параметрами,

полученными для объемных кристаллов алмаза. Центры с уровнями типа  $N^0$  и  $N_2^+$  характеризуются локализованными волновыми функциями, и эффекты конфинмента в наноструктуре не проявляются, как это характерно для центров с мелкими уровнями, имеющих сильно делокализованные волновые функции. Важным результатом является обнаружение существенной анизотропии  $g$ -фактора для пар азота, и, в то же время, отсутствие анизотропии для одиночных центров азота, при этом константы СТ взаимодействия для обоих центров имеют сильную анизотропию. Благодаря использованию высокой частоты, удалось разделить сигналы ЭПР  $N^0$ - и  $N_2^+$ -центров, а также определить различие в  $g$ -факторах.

Фактически  $N^0$ - и  $N_2^+$ -центры имеют похожие электронные структуры, так как значительная часть спиновой плотности для  $N^0$ -центра находится на соседнем атоме углерода, подобно тому, как половина спиновой плотности в  $N_2^+$ -центре находится на соседнем атоме азота (электронные конфигурации  $C^0$  и  $N^+$  являются идентичными), поэтому структура одиночного центра азота  $N^0$  может быть представлена в виде молекулы  $(NC)^0$ .



**Рис. 6.10** (а) Спектр ЭПР, зарегистрированный в X-диапазоне в порошке наноалмаза (образец II), полученного путем спекания ДНА при высокой температуре и высоком давлении. Внизу для сравнения приведен спектр ЭПР, зарегистрированный в порошке синтетического алмаза с размерами кристаллитов 100 мкм, а также пунктиром показан симулированный спектр ЭПР для  $N^0$ -центров. (б) Спектр ЭПР в том же образце II, зарегистрированный в W-диапазоне по сигналу ЭСЭ, внизу пунктиром показан симулированный спектр ЭСЭ для  $N^0$ -центров.

На рис. 6.10 представлены спектры ЭПР, зарегистрированные в СВ-диапазоне (а), и регистрации ЭСЭ в W-диапазоне (б) в алмазных кристаллитах с размерами  $\sim 8.5$  нм, полученного путем спекания ДНА при высокой температуре и давлении (образец II). Внизу на рис. 6.10а для сравнения представлен спектр ЭПР, зарегистрированный в X-диапазоне в микропорошке алмаза размером 100 мкм, синтезированного из графита при высоких давлениях и температурах в присутствии металлов катализаторов [165]; пунктиром показаны симулированные спектры ЭПР для  $N^0$ -центров в X- и W-диапазонах. Видно, что в спектрах ЭПР, обнаруженных в образце II, присутствуют сигналы от одиночных центров азота  $N^0$ , что дает основание утверждать, что эти центры присутствуют в стабильном состоянии внутри нанокристалла алмаза с размером 8.5 нм.

**Итак,** методами высокочастотного электронного парамагнитного резонанса обнаружены и идентифицированы одиночные центры азота  $N^0$  и азотные пары  $N_2^+$  в нанокристаллах природного алмаза. Центры азота  $N^0$  наблюдались в синтетических алмазных нанокристаллитах размером менее 10 нм, полученных путем высокотемпературного спекания при высоких давлениях детонационных наноалмазов. Таким образом, доказана возможность стабильного состояния примесных атомов азота внутри алмазных наночастиц.

#### **6.4 Обнаружение методом электронного парамагнитного резонанса гигантской концентрации азотно-вакансионных дефектов в детонационных наноалмазах, подвергнутых спеканию**

Предельным объектом миниатюризации элементной базы микро- и оптоэлектроники является устройство на основе единичного атома, единичной молекулы, единичного дефекта. Этот фантастический сценарий начинает реализовываться в настоящее время после открытия уникальных свойств азотно-вакансионных центров в алмазе (NV-дефектов), позволяющих регистрировать магнитный резонанс на отдельных спинах при комнатной температуре [162, 283]. Интенсивная и стабильная люминесценция с характерной бесфоновой линией на длине волны 637 нм [284] этих центров открывает множество возможностей для применения NV-дефектов в таких перспективных областях как магнитометрия [285-287], квантовая оптика [288] и биомедицина [123], а также для развития новых информационных технологий, основанных на квантовых свойствах спинов [289].

Основным методом создания NV-дефектов, представляющих собой вакансию углерода в алмазе, в ближайшем окружении которой один из четырех атомов углерода замещен атомом азота, в объемных кристаллах алмаза, а также в микро- и наноалмазах, является их облучение нейтронами, протонами или электронами с энергиями выше пороговых [162, 283, 284], в результате чего образуются вакансии углерода. Последующий отжиг при температурах 800-900 °С приводит к диффузии вакансий и их захвату на глубокие доноры в виде изолированных атомов азота (P1 центры), создавая NV-дефекты. Другим способом создания NV-дефектов является метод ионной имплантации азота в сверхчистый алмаз (с низким содержанием азота) с последующим отжигом, при котором вакансии, создаваемые в процессе имплантации, захватываются имплантированными атомами азота [290].

Рассмотренные процессы образования NV-дефектов являются статистическими, и вероятность их создания в наноалмазах сильно зависит от размера наночастиц. Азотно-вакансионные центры в наночастицах с размерами менее 20 нм практически не образуются [291], что согласуется также с теоретическими расчетами [292, 124].

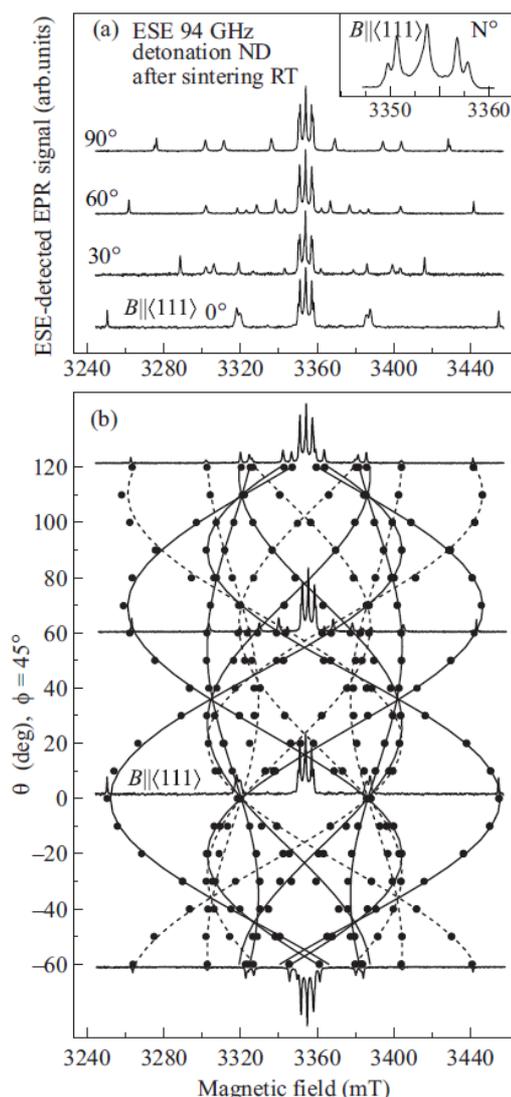
В последнее время опубликовано несколько работ, в которых показано, что NV-дефекты могут создаваться в детонационных наноалмазах (ДНА) без облучения [125, 293], однако эффективность образования NV-дефектов чрезвычайно низкая, кроме того, свойства этих дефектов существенно отличаются от получаемых в объемных кристаллах алмаза из-за влияния графитообразной оболочки нанокристалла и внутренних напряжений, и в таких образцах не удалось даже наблюдать безфонные линии люминесценции. Также одним из перспективных способов считается использование метода осаждения алмазов из паровой фазы (CVD) [292]. Однако вероятность создания азотно-вакансионных дефектов в наноалмазах, полученных методом CVD, чрезвычайно низкая: только один дефект со 100% вероятностью создается для кристаллов с диаметром 110 нм, при уменьшении размеров кристалла вероятность создания хотя бы одного дефекта существенно уменьшается, и для наноалмазов с размерами 60-70 нм эта вероятность падает до ~2%.

В настоящее время остро стоит вопрос технологической возможности направленного создания NV-дефектов в значительных концентрациях в микро- и наноалмазах [123, 286] без применения ионизирующего излучения, что необходимо для создания высокочувствительных магнетометров и для исследования биологических систем.

В этом параграфе представлены результаты по исследованию методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) 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, очищенные

по технологии, описанной в работе [195]. Спекание образцов проводилось при температуре 800 °С и давлении 6 ГПа в течение 11с в камере высокого давления "тороид" по технологии, описанной в параграфе 4.3 данной работы [188]. 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 [208].



**Рис. 6.11** (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.

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. 6.11a 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 10x10x10мкм. Спектры записаны при микроволновой мощности  $\sim 100$  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  $10^\circ$  в диапазоне углов  $0-180^\circ$ , представлены на рис. 6.11b 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 (6.3)

$$H = g\mu_B \mathbf{B}S + D[S_z^2 - 1/3S(S+1)], \quad (6.3)$$

где первое слагаемое отражает зеемановское взаимодействие в магнитном поле  $\mathbf{B}$  для центра с электронным спином  $S$  и изотропным электронным  $g$ -фактором,  $\mu_B$  - 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.6.11a и b этот спектр обозначен  $\nu = 0^\circ$ ), для расчета выбрали следующие углы Эйлера для четырех ориентаций  $\langle 111 \rangle$ , которые имеются в кристалле алмаза:  $\alpha, \beta, \gamma$  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. 6.11b

сплошными линиями.

На рис. 6.11b 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, тем не менее, 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  $\alpha, \beta, \gamma$  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. Используемые параметры спинового гамильтониана, равные  $g = 2.0028$ ,  $D = 958 \text{ см}^{-1}$ , практически совпадают с известными параметрами для NV-дефектов в объемных кристаллах алмаза [273].

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  $\sim 1$  % атомов углерода замещен одиночными донорами азота.

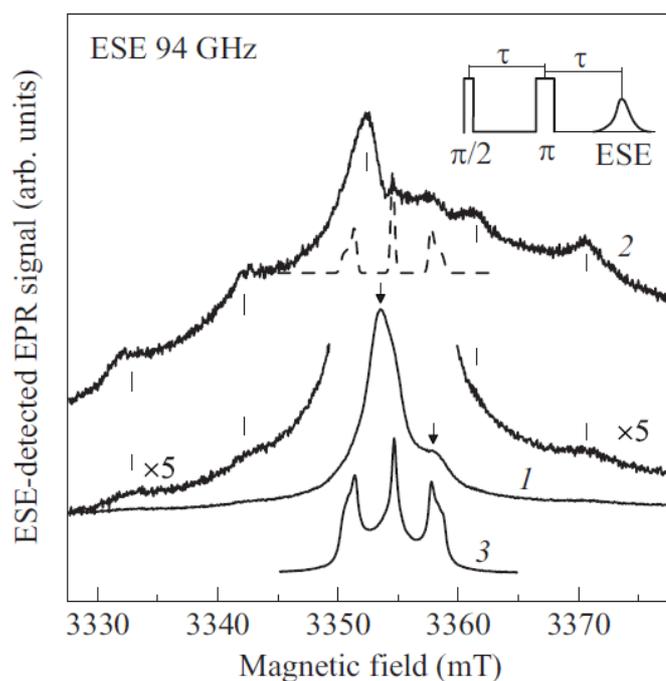
Надо отметить, что такой способ оценки абсолютной величины концентрации NV-дефектов является достаточно грубым и может приводить к погрешности как минимум на порядок-два, т.е. к величинам порядка  $10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , что тоже можно считать очень значительными величинами, получаемыми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

Для получения информации о релаксационных спиновых процессах в алмазной структуре, содержащей сверхвысокие концентрации NV-дефектов и глубоких доноров азота  $N^0$ , были измерены времена спин-решеточной,  $T_1$ , и спин-спиновой,  $T_2$ , релаксации для NV и  $N^0$  центров при комнатной температуре с помощью метода ЭСЭ. Для NV-дефектов время спин-решеточной релаксации составило  $T_1 = 1050 \pm 100$  мкс, время спин-

спиновой релаксации  $T_2 = 1.2 \pm 0.2$  мкс. Для центров азота  $N^0$ :  $T_1 = 570 \pm 10$  мкс и  $T_2 = 0.55 \pm 0.1$  мкс (измерения проводились для низкополевой сверхтонкой компоненты азота, для центральной линии эти времена примерно на  $\sim 15$  % короче из-за частичного перекрытия с сигналом ЭПР поверхности наночастицы). Сравнительно длинные времена  $T_2$  показывают, что система обладает высокой степенью когерентности даже при комнатных температурах, несмотря на гигантскую концентрацию NV и  $N^0$  центров.

Для образования азотно-вакансионных центров необходимо, чтобы в детонационном наноалмазе изначально присутствовали одиночные атомы азота (P1 центры) в значительных концентрациях. Однако, согласно теоретическим расчетам, одиночные атомы азота должны располагаться скорее на поверхности наноалмазной частицы, нежели в кристаллическом ядре [265], что также должно говорить в пользу малой вероятности наблюдения NV-дефектов в наноалмазах с ядром, менее чем 10 нм. Также было показано, что NV-дефекты могут присутствовать в объемных кристаллах алмаза до облучения, но в незначительных концентрациях порядка  $10^{10} \text{ см}^{-3}$ , а вероятность создания хотя бы одного NV-дефекта в наноалмазных частицах и агрегатах частиц размером менее 10 нм практически равна нулю, что не может объяснять наблюдаемые огромные концентрации NV-дефектов. Поэтому ни одна из существующих на данный момент моделей не может объяснить наблюдения столь внушительных концентраций NV-дефектов в спеченных наноалмазах.

В ДНА, использованных при спекании, были обнаружены как одиночные атомы азота, так и вакансионные комплексы [247]. Спектры ЭПР, зарегистрированные по сигналу ЭСЭ на частоте 94 ГГц, в образце ДНА до спекания показаны на рис. 6.12. Поскольку ДНА может иметь сложную структуру в виде алмазного кристаллического ядра и покрывающей ядро оболочки, состоящей из  $sp^2$ -гибридизированных атомов углерода [278], сигналы ЭПР должны отражать все особенности структуры ДНА. Чтобы разделить сигналы ЭСЭ от алмазного ядра и поверхностной оболочки, были использованы разные временные последовательности микроволновых импульсов (последовательность импульсов показана на вставке на рис. 6.12), поскольку релаксационные характеристики этих двух объектов существенно отличаются. В спектре 1, записанном с коротким интервалом между первым и вторым импульсами  $\tau = 230$  нс, видна интенсивная двойная линия с  $g$  факторами 2.0030 и 2.0004, принадлежащая оборванным связям в поверхностной оболочке ДНА [247, 282], характеризующаяся короткими временами релаксации. Пятикратное усиление спектра 1 позволяет заметить четыре дополнительных линии по обе стороны от центральной линии, которые становятся более различимы при увеличении времени между импульсами. Спектр 2 на рис. 6.12 записан при температуре 10 К с интервалом между импульсами  $\tau = 800$  нс.



**Рис. 6.12** Спектры ЭПР, зарегистрированные по ЭСЭ на частоте 94 ГГц в ДНА до спекания при температуре 10 К при различных интервалах между импульсами: 1 -  $\tau = 230$  нс, 2 -  $\tau = 800$  нс. Пунктирная линия соответствует симуляции одиночных доноров азота ( $N^0$ ) в нанодиаде. Внизу представлен спектр ЭПР (3) при  $T = 50$  К, зарегистрированный в образце, полученном в результате спекания ДНА при  $T = 1500$  °С и  $P = 6$  ГПа. На вставке показана последовательность импульсов в эксперименте по регистрации ЭСЭ.

Благодаря подавлению интенсивных центральных линий, связанных с оболочкой, становится виден спектр, состоящий из пяти линий, отмеченных вертикальными линиями ( $g = 2.0037$  для центральной линии). Более того, видны дополнительные линии в полях 3350-3360 мТл. Вероятнее всего, эти линии возникают от взаимодействия с одиночными атомами азота ( $N^0$ ), симулированный спектр ЭПР которых показан штриховой линией. Спектр ЭПР, состоящий из пяти линий (спектр 2 на рис. 6.12), по всей вероятности принадлежит многовакансионному комплексу. Наиболее вероятным кандидатом является дефект со спином  $S = 3/2$ , состоящий из трех неспаренных электронов, расположенных на оборванных связях, так называемый R8-центр [294], параметры спектров ЭПР которого неплохо согласуются с наблюдаемыми нами сигналами (спектр 2 на рис. 6.12). Предполагается, что центр R8 является трехвакансионным комплексом.

Таким образом, уже в исходном ДНА имеются необходимые дефекты для образования NV-центров. Поскольку температура, при которой производилось спекание (800 °С), соответствует температуре подвижности вакансий, то можно предположить, что в процессе спекания создаются условия, крайне благоприятствующие созданию NV-дефектов.

Необходимо также отметить, что при использовании более высоких температур спекания, например, 1500-1700 °С, в спеченных ДНА азотно-вакансионные центры не наблюдались [295], при этом были зарегистрированы интенсивные сигналы ЭПР азотных центров  $N^0$ . Такой спектр представлен на рис. 6.12, кривая 3. Отсутствие сигналов ЭПР NV-дефектов в данной структуре является естественным, поскольку при высоких температурах NV-центры разрушаются.

**Как видим** методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) обнаружена гигантская концентрация азотно-вакансионных дефектов в детонационном наноалмазе, подвергнутом спеканию при высоких давлении и температуре. Наблюдается высокая степень когерентности электронных спинов при комнатной температуре, а ориентационные зависимости спектров ЭПР свидетельствуют о полной ориентированности алмазной системы.

При этом наиболее интересным является тот факт, что такие гигантские концентрации получены без предварительного облучения образцов высокоэнергетическими частицами. Данный процесс создания NV-дефектов особенно интересен с точки зрения исследования механизмов, приводящих к созданию таких центров, а также с технологической точки зрения, особенно при учете того, что наряду с NV-дефектами в спеченном ДНА также присутствуют одиночные атомы азота  $N^0$  примерно в таких же концентрациях.

#### **6.5. Фотолюминесценция азотно-вакансионных центров в алмазах, полученных спеканием детонационных наноалмазов.**

Азотно-вакансионный (NV) центр в алмазе состоит из ближайшей соседней пары: атома азота, который замещает атом углерода, и вакансии в решетке и является одним из самых известных и хорошо изученных центров [284]. Центр существует в двух зарядовых конфигурациях: нейтральном зарядовом состоянии  $NV^0$  ( $S = 1/2$ ) и отрицательно заряженном состоянии  $NV^-$  ( $S = 1$ ). Алмазы, содержащие  $NV^-$ -дефекты являются единственной известной твердотельной системой, где было реализовано управление спиновыми состояниями одного локализованного электрона [162, 296, 297]. Благодаря своей чрезвычайной фотостабильности и высокой чувствительности к магнитным полям,  $NV^-$ -центры являются одним из наиболее перспективных объектов для применения в новом поколении сверхчувствительных магнитометров [285, 286, 298], биосенсоров [118, 123, 299], однофотонных источников [300] и квантовых компьютеров [301]. Среди прочего, магнитометрия и биологические приложения требуют очень яркой и фотостабильной

флуоресценции от  $NV^-$  ансамблей, расположенных с высокой плотностью в алмазном ядре наночастиц [123, 286].

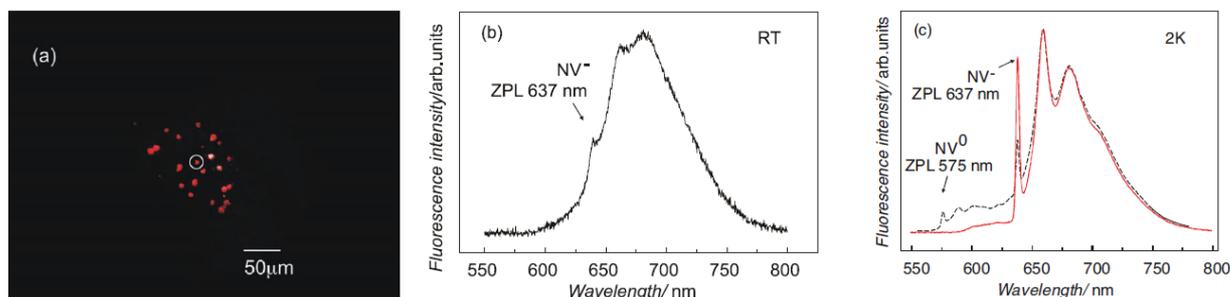
Обычно  $NV^-$ -центры образуются путем облучения массивного алмаза, микро- и наноалмазов ионами, нейтронами или высокоэнергетическими электронами [120, 123, 126, 302, 303], направленного на создание вакансий. Последующий отжиг при температурах около 800–900 °С, оптимальных для диффузии вакансий, приводит к захвату вакансий примесными атомами азота и созданию  $NV^-$ -центров. Другой способ – имплантация ионов азота в решетку алмаза, также с последующим отжигом [304]. Эти методы требуют очень сложного и дорогостоящего оборудования, что, следовательно, препятствует простому получению флуоресцентных алмазов. Кроме того, создается высокая концентрация нежелательных дефектов, которые ухудшают качество алмаза. Несмотря на то, что существует несколько подходов к увеличению масштаба производства флуоресцентных алмазов с целью сделать их более коммерчески доступными [123, 126], методы облучения являются чисто статистическими, и эффективность создания  $NV^-$ -центров в наноалмазах размером менее 20 нм все еще остается под вопросом [125, 291]. В одной из публикаций было показано, что фотостабильные  $NV^-$ -центры могут быть созданы путем облучения мощным электронным потоком ( $10^{20}$  см<sup>2</sup>) и отжига наноалмазных частиц размером до 7 нм [120]. Для частиц размером 5 нм флуоресценция может становиться нестабильной [293]. Химическое осаждение из паровой фазы (CVD) также позволяет получать нанокристаллы алмаза, содержащие  $NV^-$ -центры, хотя вероятность создания даже одного  $NV^-$ -центра на частицу размером менее 40 нм очень мала [292].

Перспективные применения алмазов, содержащих  $NV^-$ -центры требуют спектрально и временно стабильного излучения от наноразмерных кристаллов алмаза. Таким образом, разработка технологии изготовления алмазов с центрами окраски без облучения высокоэнергетическими частицами необходима для дальнейшего развития технологий и приложений, основанных на уникальных свойствах  $NV^-$ -центров.

В этом параграфе представлены результаты наблюдения чрезвычайно высоких концентраций ансамблей  $NV^-$ -дефектов, созданных непосредственно в результате процедуры высокотемпературного спекания в условиях высокого давления (НРПТ) частиц детонационного наноалмаза (ДНА) размером 4–5 нм [305].

Перед спеканием порошок ДНА был очищен [195] и затем спечен в тороидальной камере высокого давления при температуре 800 °С и давлении 6 ГПа в течение 11 с; размер частиц, составляющих спеченные кластеры, контролировался методом рентгеновской дифракции на приборе D/max-RC (Rigaku) и составлял 5,5 нм. Будут приведены данные

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. 6.13.** Характеристика кластеров, полученных спеканием порошка ДНА. а) Изображение образцов, освещенных светом коммерческого твердотельного лазера 532 нм с длиной волны отсечки фильтра 600 нм, полученное через стандартный оптический микроскоп. б) Флуоресценция одного NV<sup>-</sup>-содержащего кластера при комнатной температуре. в) Низкотемпературная флуоресценция одного NV<sup>-</sup>-содержащего спеченного кластера ДНА (сплошная красная линия) и облученного электронами НРНТ коммерческого алмаза, содержащего 10 ppm NV<sup>-</sup>-центров (пунктирная линия).

На рис. 6.13а показано изображение спеченного порошка ДНА, полученное на стандартной фотокамере Lumix DMC-FS11, увеличенное с помощью стандартного оптического микроскопа при освещении образца коммерческим твердотельным лазером с длиной волны 532 нм и длиной волны фильтра отсечки 600 нм. Как видно, некоторые изолированные кластеры были флуоресцентными (40%). На рис. 6.13б показан спектр лазерно-индуцированной 532 нм флуоресценции при комнатной температуре, измеренный на одном флуоресцентном кластере. В спектре излучения наблюдалась довольно хорошо различимая бесфононная линия (БФЛ) при 637 нм, за которой следовали заметные вибронные боковые полосы. Считается, что эта БФЛ соответствует отрицательно заряженным NV<sup>-</sup>-центрам [284].

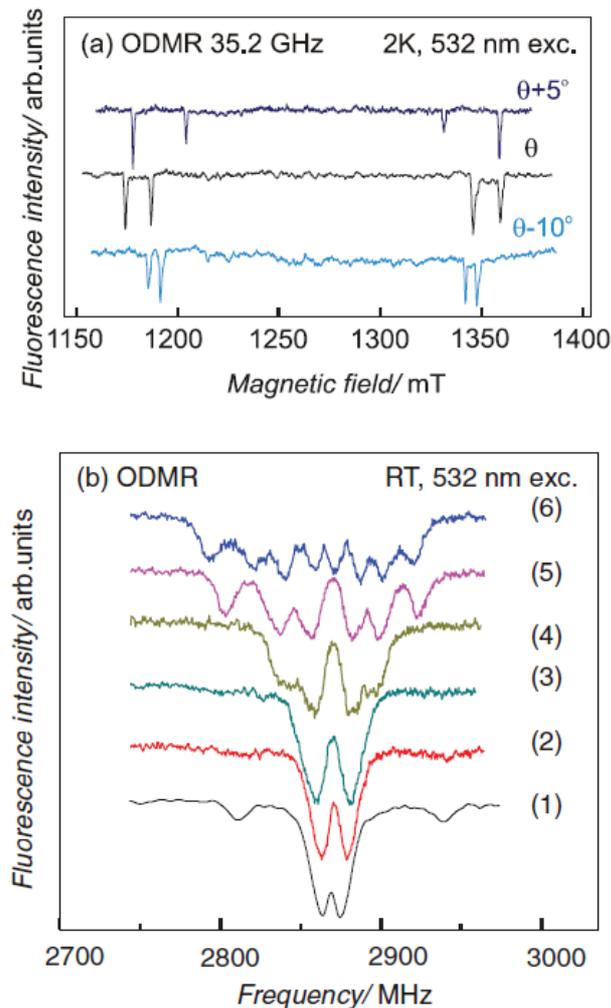
Низкотемпературные эксперименты при T=2K (рис. 6.13с, сплошная линия) позволили сузить БФЛ при 637 нм, а также выявить наличие второго типа NV-центра внутри спеченного кластера ДНА: нейтрального NV<sup>0</sup> с очень слабой БФЛ при 575 нм [284]. Для сравнения мы провели низкотемпературные измерения флуоресценции на облученном и отожденном НРНТ коммерческом алмазе размером 50 мкм (см. рис. 6.13с, пунктирная

линия). Спектры были записаны при тех же условиях и масштабированы к одному и тому же значению пика. Начальная концентрация примесей азота в коммерческом HPHT алмазе составляла 100 ppm. Коммерческий алмаз был облучен электронами с энергией 3,0 МэВ (доза  $5 \times 10^{18}$  см<sup>2</sup>) и отожжен при 1000 °С. Эффективность преобразования азота в NV<sup>-</sup> составила более 10%, и поэтому мы можем приблизительно оценить концентрацию NV<sup>-</sup>-центров в коммерческом облученном и отожженном HPHT алмазе как 10 ppm NV<sup>-</sup>-центров [302]. Сравнительная интенсивность БФЛ и фонной боковой полосы в спектре флуоресценции коммерческого облученного и отожженного HPHT алмаза более чем в три раза ниже, чем у спеченного массива ДНА. Снижение БФЛ в коммерческом алмазе связано с объемным характером возбуждения и флуоресценции, что приводит к реабсорбции БФЛ. Напротив, интенсивная БФЛ NV<sup>-</sup>-центров в спеченных ДНА показывает, что реабсорбция не происходит, т.е. основной вклад во флуоресценцию вносят дефекты NV<sup>-</sup>, 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<sup>-</sup>-центров в спеченном 10-мкм кластере ДНА должна сильно превышать (примерно в 10 раз) концентрацию NV<sup>-</sup>-центров в промышленном 50-мкм HPHT-алмазе.

ОДМР, записанный с помощью мониторинга флуоресценции, позволил выборочно исследовать только те дефекты, которые участвуют в процессе рекомбинации. Низкотемпературные спектры ОДМР (рис. 6.14а) 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 [306]. На рисунке 6.14b 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<sup>-</sup>-центра. Эти спектры могут быть описаны с помощью следующего спинового гамильтониана (уравнение (6.4)):

$$H = g\mu_B B S + D[S_z^2 - 1/3S(S + 1)] + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (6.4)$$

Здесь первый член - энергия Зеемана в магнитном поле  $B$ ,  $\mu_B$  - 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. 6.14b, 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  $S = 1/2$  [307].



**Рис. 6.14** Спектры ОДМР спеченного кластера ДНА. а) Высоочастотные (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 G (6).

**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  $\text{nm}^3$ . Представленные результаты открывают новые перспективы уникального метода изготовления  $NV^-$ -содержащих алмазов без облучения высокоэнергетическими частицами и последующего отжига.

## 6.6 Выводы к главе 6

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.

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.

Методами высокочастотного электронного парамагнитного резонанса обнаружены и идентифицированы одиночные центры азота  $N^0$  и азотные пары  $N_2^+$  в нанокристаллах природного алмаза. Центры азота  $N^0$  наблюдались в синтетических алмазных нанокристаллитах размером менее 10 нм, полученных путем высокотемпературного спекания при высоких давлениях детонационных наноалмазов. Таким образом, доказана возможность стабильного состояния примесных атомов азота внутри алмазных наночастиц.

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) обнаружена гигантская концентрация азотно-вакансионных дефектов в детонационном наноалмазе, подвергнутом

спеканию при высоких давлении и температуре. Наблюдается высокая степень когерентности электронных спинов при комнатной температуре, а ориентационные зависимости спектров ЭПР свидетельствуют о полной ориентированности алмазной системы.

При этом наиболее интересным является тот факт, что такие гигантские концентрации получены без предварительного облучения образцов высокоэнергетическими частицами. Данный процесс создания NV-дефектов особенно интересен с точки зрения исследования механизмов, приводящих к созданию таких центров, а также с технологической точки зрения, особенно при учете того, что наряду с NV-дефектами в спеченном ДНА также присутствуют одиночные атомы азота  $N^0$  примерно в таких же концентрациях.

В спеченных кластерах ДНА наблюдались чрезвычайно высокие концентрации до  $10^2 - 10^3$  ppm NV<sup>-</sup>-центров, что позволяет создавать структуры с одним NV<sup>-</sup>-центром на  $\text{nm}^3$ . Представленные результаты открывают новые перспективы уникального метода изготовления NV<sup>-</sup>-содержащих алмазов без облучения высокоэнергетическими частицами и последующего отжига.

## **Заключение**

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 фотолюминесценцию 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.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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. Sundqvist 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-induced phase transition of oriented pyrolytic graphite to diamond at pressures up to 15 GPa, *Carbon*, 2002, v.40, p. 261.
18. Yamada K. Shock synthesis of a new cubic form of carbon. // *Carbon*. – 2003. – V. 41. – p. 1309.
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. Bundy F.P., Hall H.T., Strong H.M., Wentorf R.H. Man-made diamond. // *Nature*. – 1955. – V. 176. – P. 51. doi:10.1038/176051a0
21. Bovenkerk H.P., Bundy F.P., Hall H.T., Strong H.M., Wentorf R.H. Preparation of diamond. // *Nature*. – 1959. – V. 184. – P. 1094. doi:10.1038/1841094a0
22. Burns R.C., Hansen J.O., Spits R.A., Sibanda M., Welbourn C.M., Welch D.L. Growth of high purity large diamond crystals. // *Diam. Relat. Mater.* – 1999. – V. 8. – 1433. doi:10.1016/S0925-9635(99)00042-4
23. Kanda H. Classification of the catalysts for diamond growth. // In: *Advances in New Diamond Science and Technology* (Eds. Saito S., Fujimori N., Fukunaga O., Kamo M., Kobashi K., Yoshikawa M.) MYU, Tokyo, 1994, P. 507-512.
24. Kanda H., Akaishi M., Yamaoka S. Synthesis of diamond with the highest nitrogen concentration. // *Diam. Relat. Mater.* – 1999. – V. 8. – P. 1441. doi:10.1016/S0925-9635(99)00022-9
25. Dobrinets A., Vins V.G., Zaitsev A.M. HPHT-Treated Diamonds. // *Springer series in Material Science*. – V. 181. – Springer, Berlin, 2013. doi:10.1007/978-3-642-37490-6\_1

26. Bormashov V.S., Tarelkin S.A., Buga S.G., Kuznetsov M.S., Terentiev S.A., Semenova A.N., Blank V.D. Electrical properties of the high quality boron-doped synthetic single-crystal diamonds grown by the temperature gradient method. // *Diamond Relat. Mater.* – 2013. – V. 35. – P. 19-23. doi:10.1016/j.diamond.2013.02.011
27. Strong H.M., Wentorf R.H. Growth of large, high-quality diamond crystals at General Electric. // *American Journal of Physics.* – 1991. – V. 59. – P. 1005-1008.
28. Sumiya H., Satoh S. High-pressure synthesis of high-purity diamond crystal. // *Diamond Relat. Mater.* – 1996. – V. 5. – P. 1359-1365.
29. Kanda H., Fukunaga O. // In: *High-pressure Research in Geophysics.* (Eds. Akimoto S., Manghnani M.H.) Academic Press, Tokyo, 1982, P. 525.
30. Burns R.C., Davies G.J. // In: *The Properties of Natural and Synthetic Diamonds* (Ed. Field J.E.), Academic Press, London, 1992, P. 395.
31. Wentorf R.H. Diamond growth rates. // *The Journal of Physical Chemistry.* – 1971. – V. 75, N 12. – P. 1833-1837. doi:10.1021/j100681a013
32. Strong H.M., Chrenko R.M. Diamond growth rates and physical properties of laboratory-made diamond. // *The Journal of Physical Chemistry.* – 1971. – V. 75, N 12. – p. 1838-1843. doi:10.1021/j100681a014
33. Satoh S., Sumiya H. Growing Method of a Large Synthetic Diamond Single Crystal. // *The Review of High Pressure Science and Technology.* – 1993. – V. 2 – P. 315-320.
34. Sumiya H., Toda N., Satoh S. Development of High-quality Large-size Synthetic Diamond Crystals. // *SEI Technical Review.* – 2005. – N 60. – P. 10-16.
35. Liu A., Cohen M.L. Prediction of New Low Compressibility Solids. // *Science.* – 1989. – V. 245. – P. 841-842.
36. Lyapin A.G., Brazhkin V.V. Gromnitskaya E.L., Popova S.V., Stalgorova O.V., Voloshin R.N., Bayliss S.C., Sapelkin A.V. Hardening of fullerite C-60 during temperature-induced polymerization and amorphization under pressure. // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – V. 76. – P. 712-714.
37. Blank V., Popov M., Pivovarov G., Lvova N., Gogolinsky K., Reshetov V. Ultrahard and superhard phases of fullerite C60: comparison with diamond on hardness and wear. // *Diamond Relat. Mater.* – 1998. – V. 7. – P. 427-431.
38. Serebryanaya N.R., Chernozatonskii L.A. Modelling and interpretation of the experimental data on the 3D polymerized C60 fullerenes. // *Solid State Communications.* – 2000. – V. 114. – P. 537-541.

39. Serebryanaya N.R., Blank V.D., Ivdenko V.A., Chernozatonskii L.A. Pressure-induced superhard phase of C-60. // *Solid State Communications*. – 2001. – V. 118. – P. 183-187.
40. Hirai H., Kondo K., Ohwada T. Quenching a transition of C<sub>60</sub> fullerene to diamond under shock compression. // *Carbon*. – 1993. – V. 31. – P. 1095-1098.
41. Yamada K., Burkhard G., Tanabe Y., Sawaoka A.B. Nanostructure and formation mechanism of proto diamond shock-synthesized from graphite. // *Carbon*. – 1999. – V. 37. – P. 275-280.
42. Епанчинцев О.Г., Зубченко А.С., Третьяков Ю.Д., Дитятьев А.А., Кобелев Н.Н., Корнеев А.Е., Нестеренко В.Ф., Симонов В.А. Ударно-волновой синтез алмазов микронных размеров из фуллеритов. // *ДАН. Химия*. – 1995. – Т. 340, № 2 – С. 201-203.
43. Ekimov E.A., Suetin N.V., Popovich A.F., Ralchenko V.G. Thermal Conductivity of Diamond Composites Sintered under High Pressures. // *Diamond Relat. Mater.* – 2008. – V. 17. – P. 838-843.
44. Kanda H. Large Diamonds Grown at High Pressure Conditions. // *Braz. J. Phys.* – 2000. – V. 30. – P. 482-489.
45. Abbaschian R., Zhu H., Clarke C. High Pressure-High Temperature Growth of Diamond Crystals Using Split Sphere Apparatus. // *Diamond Relat. Mater.* – 2005. – V. 14. – P. 1916-1919.
46. Itskevich, E.S. High Pressure Physics. // *Soros Educ. J.* – 1997. – V. 9. – P. 78-85.
47. Cannon P. The Formation of Diamond. I. Demonstration of Atomic Processes Involving Carbon. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1962. – V. 84. – P. 4253-4256.
48. Kennedy C.S., Kennedy G.C. The Equilibrium Boundary between Graphite and Diamond. // *J. Geophys. Res.* – 1976. – V. 81. – P. 2467.
49. Bundy F.P., Bassett W.A., Weathers M.S., Hemley R.J., Mao H.K., Goncharov A.F. The Pressure-Temperature Phase and Transformation Diagram for Carbon. // *Carbon*. – 1996. – V. 34. – P. 141-153.
50. Pope B.H., Horton M.D., Hall H.T., Divita S., Bowman L.S., Adaniya H.N. Sintered Diamond: Its Possible Use as a High Thermal Conductivity Semiconduction Device Substrate. // In: *Proceedings of the 4th International Conference on High Pressure (AIRAPT), Kyoto, Japan, 1974.*
51. Shulzhenko A.A., Gargin V.G. Properties and Structure of Diamond Polycrystals Obtained at Different Sintering Temperatures [in Russian]. // *Superhard Mater.* – 1984. – V. 2. – P. 26-30.

52. Sokolina G.A., Bantsekov S.V., Fedoseev D.V., Afanasieva L.F., Ponizovskii L.Z. Electroconductivity of Sintered Diamond Powders [in Russian]. // *Superhard Mater.* – 1986. – V. 6. – P. 3-7.
53. Akaishi M., Yamaoka S., Tanaka J., Ohsawa T., Fukunaga O. Synthesis of Sintered Diamond with High Electrical Resistivity and Hardness. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1987. – V. 70. – P. 237-239.
54. Pantea C., Gubicza J., Ungar T., Voronin G.A., Zerda T.W. Dislocation Density and Graphitization of Diamond Crystals. // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66. – P. 094106.
55. Qian J., Pantea C., Voronin G., Zerda T.W. Partial Graphitization of Diamond Crystals under High-Pressure and High-Temperature Conditions. // *J. Appl. Phys.* – 2001. – V. 90. – P. 1632-1637.
56. Voronov O.A., Kaurov A.A., Rakhmanina A.V. Properties of Natural Metamorphic Rock Diamond Crystals Compacts [in Russian]. // *Superhard Mater.* – 1991. – V. 5. – P. 3-8.
57. Bochechka A.A., Romanko L.A., Gavrilova V.S., Konovalov S.M., Nazarchuk S.M. Special Features of Sintering Diamond Powders of Various Dispersions at High Pressures. // *Superhard Mater.* – 2007. – V. 29. – P. 17-23.
58. Pantea, C., Qian, J., Voronin, G.A., Zerda, T.W. High Pressure Study of Graphitization of Diamond Crystals. // *J. Appl. Phys.* – 2002. – V. 91. – P. 1957-1962.
59. Quin J., Pantea C., Huang J., Zerda T.W., Zhao Y. Graphitization of Diamond Powders of Different Sizes at High Pressure-High Temperature. // *Carbon.* – 2004. – V. 42. – P. 2691-2697.
60. Kuznetsov V.L., Zilberberg I.L., Butenko Yu.V., Chuvilin A.L., Segall B. Theoretical Study of the Formation of Closed Curved Graphite-Like Structures During Annealing of Diamond Surface. // *J. Appl. Phys.* – 1999. – V. 86. – P. 863-870.
61. Pantea C., Gubicza J., Ungar T., Voronin G.A., Nam N.H., Zerda T.W. High-Pressure Effect on Dislocation Density in Nanosize Diamond Crystals. // *Diamond Relat. Mater.* – 2004. – V. 13. – P. 1753-1756.
62. Belyankina A.V., Pugach E.A., Simkin E.S., Tsipin N.V. Phase Composition and Structure of Diamond Heatsink [in Russian]. // *Superhard Mater.* – 1980. – V. 3. – P. 19-21.
63. Hansen M., Anderko K. *Constitution of Binary Alloys* // 2nd ed., McGraw-Hill Book Co.: New York, NY, USA, 1958, p. 163.
64. Sung C.M., Tai M.F. Reactivities of transition metals with carbon: Implications to the mechanism of diamond synthesis under high pressure. // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 1997. – V. 15. – P. 237-256.

65. Sung J. Graphite - Diamond Transition under High Pressure: A Kinetics Approach. // *J. Mater. Sci.* – 2000. – V. 35. – P. 6041-6054.
66. Shulpiakov Yu.F., Dremin A.N., Doronin V.N., Zemlyakova L.G., Solovieva T.N. Distribution of Liquid Metal in Carbon at High Static Pressures [in Russian]. // *Inorg. Mater.* – 1981. – V. 17. – P. 635-639.
67. Kanda H., Suzuki K., Fukunaga O., Setaka N. Growth of Polycrystalline Diamond. // *J. Mater. Sci.* – 1976. – V. 11. – P. 2336-2338.
68. Akaishi M., Ohsawa T., Yamaoka S. Synthesis of Fine-Grained Polycrystalline Diamond Compact and Its Microstructure. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1991. – V. 74. – P. 5-10.
69. Hong S.M., Akaishi M., Yamaoka S. High-Pressure Synthesis of Heat-Resistant Diamond Composite Using a Diamond–TiC<sub>0.6</sub> Powder Mixture. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1999. – V. 82. – P. 2497-2501.
70. Lin T.P., Hood M., Cooper G.A. Residual Stresses in Polycrystalline Diamond Compacts. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1994. – V. 77. – P. 1562-1568.
71. Akaishi M., Kanda H., Sato Y., Setaka N., Ohsawa T., Fukunaga O. Sintering Behaviour of the Diamond-Cobalt Systems at High Temperature and Pressure. // *J. Mater. Sci.* – 1982. V. 17. – P. 193-198.
72. Ekimov E.A., Gierlotka S., Zibrov I.P., Gromnitskaya E.L., Presz A. Sintering of Diamond in the Presence of WO<sub>3</sub>. // *Inorg. Mater.* – 2004. – V. 40. – P. 595-599.
73. Noma T., Sawaoka A. Fracture Toughness of High-Pressure-Sintered Diamond/Silicon Nitride Composites. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1985. – V. 68. – P. 271–273.
74. Ko Y.S., Tsurumi T., Fukunaga O., Yano T. High Pressure Sintering of Diamonds-SiC Composite. // *J. Mater. Sci.* – 2001. – V. 36. – P. 469-475.
75. Noma T., Sawaoka A. Effect of Heat Treatment of Fracture Toughness of Alumina-Diamond Composites Sintered at High Pressures. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1985. – V. 68. – P. 36–37.
76. Wieligor M., Zerda T.W. Surface Stress Distribution in Diamond Crystals in Diamond–Silicon Carbide Composites. // *Diamond Relat. Mater.* – 2008. –V. 17. – P. 84–89.
77. Pantea C., Voronin G.A., Zerda T.W. Kinetics of the Reaction Between Diamond and Silicon at High Pressure and Temperature. // *J. App. Phys.* – 2005. V. 98. – P. 073512.
78. Gubicza J., Ungar T., Wang Y., Voronin G., Pantea C., Zerda T.W. Microstructure of Diamond–SiC Nanocomposites Determined by X-ray Line Profile Analysis. // *Diamond Relat. Mater.* – 2006. – V. 15. – P. 1452-1456.

79. Pantea C., Voronin G.A., Zerda T.W., Zhang J., Wang L., Wang Y., Uchida T., Zhao Y. Kinetics of SiC formation during high P–T reaction between diamond and silicon. // *Diamond Relat. Mater.* – 2005. – V. 14. – P. 1611-1615.
80. Voronin G.A., Zerda T.W., Gubicza J., Ungár T., Dub S.N. Properties of Nanostructured Diamond-Silicon Carbide Composites Sintered by High Pressure Infiltration Technique. // *J. Mater. Res.* – 2004. – V. 19. – P. 2703-2707.
81. Ekimov E.A., Gromnitskaya E.L., Mazalov D.A., Pal' A.F., Pichugin V.V., Gierlotka S., Palosz B., Kozubowski J.A. Microstructure and Mechanical Characteristics of Nanodiamond–SiC Compacts. // *Phys. Solid State.* – 2004. – V. 46. – P. 755-757.
82. Ekimov E.A., Gromnitskaya E.L., Gierlotka S., Lojkowski W., Palosz B., Swiderska-Skoda A.A., Kozubowski J.A., Naletov A.M. Mechanical Behavior and Microstructure of Nanodiamond-Based Composite Materials. // *J. Mater. Sci. Lett.* – 2002. – V. 21. – P. 1699-1702.
83. Aleksenskii A.E., Baidakova M.V., Vul' A.Ya., Siklitskii V.I. The structure of diamond nanoclusters. // *Phys. Solid State.* – 1999. – V. 41. – P. 668-671.
84. Kulakova I.I., Gubarevich T.M., Dolmatov V.Yu., Rudenko A.P. Chemical properties of detonation-synthesized ultradispersed diamonds. // *Superhard Mater.* – 2000. – N 1. – P. 46-53.
85. Vityaz P.A.; Senyut V.T. Compaction of Nanodiamonds Produced under Detonation Conditions and Properties of Composite and Polycrystalline Materials Made on Their Basis. // *Phys. Solid State.* – 2004. – V. 46. – P. 764-766.
86. Senyut V.T., Mosunov E.I. Physical-Mechanical Properties of Nanocrystalline Materials Based on Ultrafine-Dispersed Diamonds. // *Phys. Solid State.* – 2004. – V. 46. – P. 767-769.
87. Bochechka A.A. Effect of Degassing on the Formation of Polycrystals from Diamond Nanopowders Produced by Detonation and Static Syntheses. // *Phys. Solid State.* – 2004. – V. 46. – P. 668-671.
88. Yushin G.N., Osswald S., Padalko V.I., Bogatyreva G.P., Gogotsi Y. Effect of Sintering on Structure of Nanodiamonds. // *Diamond Relat. Mater.* – 2005. – V. 14. – P. 1721-1729.
89. Davydov V.A., Rakhmanina A.V., Agafonov V.N., Khabashesku V.N. Size-Dependent Nanodiamond-Graphite Phase Transition at 8 GPa. // *J. Exp. Theor. Phys. Letter.* – 2007. – V. 86. – P. 462-464.
90. Oleynik G.S., Kotko A.V. Self-Organization of Ultradisperse Diamond Particles Heated at High Pressures. // *Tech. Phys. Lett.* – 2008. – V. 34. – P. 659-662.

91. Aleksenskii A.E., Baidakova M.V., Vul' A.Ya., Davydov V.Yu., Pevtsova Yu.A. Diamond-graphite phase transition in ultradisperse-diamond clusters. // *Phys. Solid State.* – 1997. – V. 39. – P. 1007-1015.
92. Chen J., Deng S.Z., Chen J., Yu Z.X., Xu N.S. Graphitization of Nanodiamond Powder Annealed in Argon Ambient. // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – V. 74. – P. 3651-3653.
93. Andreev V.D. Spontaneous graphitization and thermal disintegration of diamond at  $T > 2000$  K. // *Phys. Solid State.* – 1999. – V. 41. – P. 627-632.
94. Kuznetsov V.L., Butenko V.L. Nanodiamond graphitization and properties of onion-like carbon. // In: *Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Ultrananocrystalline Diamond*, St. Petersburg, Russia, June 2004, Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond (Eds. Gruen D.M., Shenderova O.A., Vul' A.Ya.) Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2005, p. 199-216.
95. Zhao D.S., Zhao M., Jiang Q. Size and Temperature Dependence of Nanodiamond-Nanographite Transition Related with Surface Stress. // *Diamond Relat. Mater.* – 2002. – V. 11. – P. 234-236.
96. Jiang Q., Li J.C., Wilde G. The Size Dependence of the Diamond-Graphite Transition. // *J. Phys.: Condens. Mater.* – 2000. – V. 12. – P. 5623-5627.
97. Dubrovinskaya N., Dubrovinsky L., Langenhorst F., Jacobsen S., Liebske C. Nanocrystalline Diamond Synthesized from C<sub>60</sub>. // *Diamond Relat. Mater.* – 2005. – V. 14. – P. 16-22.
98. Yang C.C., Li S. Size-Dependent Temperature-Pressure Phase Diagram of Carbon. // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112. – P. 1423-1426.
99. Shulzhenko A.A., Bochechka A.A., Romanko L.A., Kutsay A.M., Gargin V.G. Peculiarities of sintering of vacuum heat-treated nanometric diamond powders. // *Superhard Mater.* – 2000. – N 6. – P. 50-56.
100. Osswald S., Havel M., Mochalin V., Yushin G., Gogotsi Y. Increase of nanodiamond crystal size by selective oxidation. // *Diamond Relat. Mater.* – 2008. – V. 17. – P. 1122-1126.
101. Obraztsov A.N., Pavlovsky I.Yu., Ralchenko I.Yu., Okushi H., Watanabe H. Determination of thermal conductivity of CVD diamond films via photoacoustic measurements. // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* – 1999. – V. 68. – P. 663-666.
102. Leung K.M., Cheung A.C., Liu B.C., Woo H.K., Sun C., Shi X.Q., Lee S.T. Measuring Thermal Conductivity of CVD Diamond and Diamond-Like Films on Silicon Substrates by Holographic Interferometry. // *Diamond Relat. Mater.* – 1999. – V. 8. – P. 1607-1610.

103. Zhong Z., Wang X. Thermal Transport in Nanocrystalline Materials. // *J. Appl. Phys.* – 2006. – V. 100. – P. 044310.
104. Schirhagl R., Chang K., Loretz M., Degen C.L. Nitrogen-vacancy centers in diamond: nanoscale sensors for physics and biology. // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 2014. – V. 65. – P. 83-105. doi:10.1146/annurev-physchem-040513-103659
105. Bradac C., Gaebel T., Rabeau J.R., Nitrogen-vacancy color centers in diamond: properties, synthesis, and applications. // In: *Optical Engineering of Diamond*, 1st Edition (Eds. Mildren R.P., Rabeau J.R.) Boschstr. 12, 69496, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., Weinheim, Germany, 2013. doi: 10.1002/9783527648603.ch5
106. Rondin L., Tetienne J.P., Hingant T., Roch J.F., Maletinsky P., Jacques V. Magnetometry with nitrogen-vacancy defects in diamond. // *Rep. Prog. Phys.* – 2014. – V. 77. – P. 056503. doi:10.1088/0034-4885/77/5/056503
107. Hui Y.Y., Chang H.C. Recent developments and applications of nanodiamonds as versatile bioimaging agents. // *J. Chin. Chem. Soc.* – 2014. – V. 161. – P. 67-76. doi:10.1002/jccs.201300346
108. Mochalin V.N., Shenderova O., Ho D., Gogotsi Y. The properties and applications of nanodiamonds. // *Nat. Nanotechnol.* – 2012. – V. 7. – P. 11-23. doi:10.1038/nnano.2011.209
109. Rondin L., Dantelle G., Slablab A., Grosshans F., Treussart F., Bergonzo P., Perruchas S., Gacoin T., Chaigneau M., Chang H.C., Jacques V., Roch J.F. Surface-induced charge state conversion of nitrogen-vacancy defects in nanodiamonds. // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 82. – P. 115449. doi:10.1103/PhysRevB.82.115449
110. Maze J.R., Gali A., Togan E., Chu Y., Trifonov A., Kaxiras E., Lukin M.D. Properties of nitrogen vacancy centers in diamond: the group theoretic approach. // *New J. Phys.* – 2011. – V. 13. – P. 025025. doi:10.1088/1367-2630/13/2/025025
111. Fu K.-M.C., Santori C., Barclay P.E., Beausoleil R.G. Conversion of neutral nitrogen-vacancy centers to negatively charged nitrogen-vacancy centers through selective oxidation. // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – V. 96. – P. 121907. doi:10.1063/1.3364135
112. Fu C.C., Lee H.Y., Chen K., Lim T.S., Wu H.Y., Lin P.K., Wei P.K., Tsao P.H., Chang H.C., Fann W. Characterization and application of single fluorescent nanodiamonds as cellular biomarkers. // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* – 2007. – V. 104. – P. 727-732. doi:10.1073/pnas.0605409104

113. Vaijyanthimala V., Tzeng Y.K., Chang H.C., Li C.L., The biocompatibility of fluorescent nanodiamonds and their mechanism of cellular uptake. // *Nanotech.* – 2009. – V. 20. – P. 425103. doi:10.1088/0957-4484/20/42/425103
114. Mohan N., Chen C.S., Hsieh H.H., Wu Y.C., Chang H.C., In vivo imaging and toxicity assessments of fluorescent nanodiamonds in *Caenorhabditis elegans*. // *Nano Lett.* – 2010. – V. 10. – P. 3692-3699. doi:10.1021/nl1021909
115. Vaijyanthimala V., Cheng P.Y., Yeh S.H., Liu K.K., Hsiao C.H., Chao J.I., Chang H.C. The long-term stability and biocompatibility of fluorescent nanodiamond as an in vivo contrast agent. // *Biomater.* – 2012. – V. 33. – P. 7794. doi:10.1016/j.biomaterials.2012.06.084
116. Passeri D., Rinaldi F., Ingallina C., Carafa M., Rossi M., Terranova M.L., Marianecchi C. [Biomedical applications of nanodiamonds: an overview. // *J. Nanosci. Nanotech.* – 2015. – V. 15, N 2. – P. 972-988. doi:10.1166/jnn.2015.9734
117. Beveratos A., Brouri R., Gacoin T., Poizat J.P., Grangier P. Nonclassical radiation from diamond nanocrystals. // *Phys. Rev. A.* – 2002. – V. 64. – P. 061802. doi:10.1103/PhysRevA.64.061802
118. Yu S.J., Kang M.W., Chang H.C., Chen K.M., Yu Y.C. Bright fluorescent nanodiamonds: no photobleaching and low cytotoxicity. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 17604-17605. doi:10.1021/ja0567081
119. Faklaris O., Garrot D., Joshi V., Druon F., Boudou J.P., Sauvage T., Georges P., Curmi P.A., Treussart F. Detection of single photoluminescent diamond nanoparticles in cells and study of the internalization pathway. // *Small.* – 2008. – V. 4. – P. 2236-2239. doi:10.1002/sml.200800655
120. Tisler J., Balasubramanian G., Naydenov B., Kolesov R., Grotz B., Reuter R., Boudou J.P., Curmi P.A., Sennour M., Thorel A., Börsch M., Aulenbacher K., Erdmann R., Hemmer P.R., Jelezko F., Wrachtrup J. Fluorescence and spin properties of defects in single digit nanodiamonds. // *ACS Nano.* – 2009. – V. 3. – p. 1959-1965. doi:10.1021/nn9003617
121. Mohan N., Tzeng Y.K., Yang L., Chen Y.Y., Hui Y.Y., Fang C.Y., Chang H.C., Sub-20 nm fluorescent nanodiamonds as photostable biolabels and fluorescence resonance energy transfer donors. // *Adv. Mater.* – 2010. – V 21. – P. 1-5. doi:10.1002/adma.200901596
122. Havlik J., Petrakova V., Rehor I., Petrak V., Gulka M., Stursa J., Kucka J., Ralis J., Rendler T., Lee S.Y., Reuter R., Wrachtrup J., Ledvina M., Nesladek M., Cigler P. Boosting nanodiamond fluorescence: towards development of brighter probes. // *Nanoscale.* – 2013. – V. 5. – P. 3208-3211. doi:10.1039/C2NR32778C

123. Chang Y.R., Lee H.Y., Chen K., Chang C.C., Tsai D.S., Fu C.C., Lim T.S., Tzeng Y.K., Fang C.Y., Han C.C., Chang H.C., Fann W. Mass production and dynamic imaging of fluorescent nanodiamonds. // *Nat. Nanotech.* – 2008. – V. 3. – P. 284-288. doi:10.1038/nnano.2008.99
124. Bradac C., Torsten G., Naidoo N., Rabeau J.R., Barnard A.S. Prediction and measurement of the size-dependent stability of fluorescence in diamond over the entire nanoscale. // *Nano Lett.* –, 2009. – V. 9. – P. 3555-3564. doi:10.1021/nl9017379
125. Smith B.R., Inglis D.W., Sandnes B., Rabeau J.R., Zvyagin A.V., Gruber D., Noble C.J., Vogel R., Osawa E., Plakhotnik T. Five-nanometer diamond with luminescent nitrogen-vacancy defect centers. // *Small.* – 2009. – V. 5, N 14. – P. 1649-1653. doi:10.1002/sml.200801802
126. Boudou J.P., Curmi P.A., Jelezko F., Wrachtrup J., Aubert P., Sennour M., Balasubramanian G., Reuter R., Thore A., Gaffet E. High yield fabrication of fluorescent nanodiamonds. // *Nanotechnology.* 2009. – V. 20. – P. 235602. doi:10.1088/0957-4484/20/23/235602
127. Boudou J.P., Tisler J.J., Reuter R., Thorel A., Curmi P.A., Jelezko F., Wrachtrup J. Fluorescent nanodiamonds derived from HPHT with a size of less than 10 nm. // *Diamond Relat. Mater.* – 2013. – V. 37. – P. 80–86. doi:10.1016/j.diamond.2013.05.006
128. Chang B.M., Lin H.H., Su L.J., Lin W.D., Lin R.J., Tzeng Y.K., Lee R.T., Lee Y.C., Yu A.L., Chang H.C. Highly fluorescent nanodiamonds protein-functionalized for cell labeling and targeting. // *Adv. Funct. Mater.* – 2013. – V. 23. – P. 5737-5745. doi:10.1002/adfm.201301075
129. Hegyi A., Yablonovitch E. Nanodiamond molecular imaging with enhanced contrast and expanded field of view. // *J. Biomed. Opt.* – 2014. – V. 19. – P. 011015. doi: 10.1117/1.JBO.19.1.011015
130. Plakhotnik T., Doherty M.W., Cole J.H., Chapman R., Manson N.B. // All-optical thermometry and thermal properties of the optically detected spin resonances of the NV-center in nanodiamond. // *Nano Lett.* – 2014. – V. 14. – P. 4989-4996. doi:10.1021/nl501841d
131. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. Curl, R.F., Smalley, R.E. C60—The Third Man. // *Nature.* – 1985. – V. 318. – P. 162-163.
132. Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. Solid C60: A New Form of Carbon. // *Nature.* – 1990. – Vol. 347, N 6291. – P. 354-358. doi:10.1038/347354a0

133. Brazhkin V.V., Lyapin A.G., Popova S.V., Kluev Yu.V., Naletov A.M. Mechanical Properties of the 3D Polymerized, sp(2)–sp(3) Amorphous, and Diamond–plus–Graphite Nanocomposite Carbon Phases Prepared from C60 under High Pressure. // J. Appl. Phys. –1998. –V. 84. – P. 219-226.
134. Fugunaga O., Ko Y.S., Konoue M., Ohashi N., Tsurumi T. Pressure and temperature control in flat-belt type high pressure apparatus for reproducible diamond synthesis. // Diamond Relat. Mater. – 1999. – V. 8. – P. 2036-2042.
135. Верецагин Л.Ф. Синтетические алмазы и гидроэкструзия. Избранные труды. - М. Наука, 1982. - 328 с.
136. Nunez-Requero M. Utilization de fullerenes comme produits de depart dans la fabrication de diamant. PCT WO 93/02212. July 10, 1992, National Priority date (France) July 15, 1991, was published February 4, 1993. FR2684090A1
137. Vul' A., Kidalov S., Kozyrev S., Davidenko V., Yashin V., Ordanyan S., Lysanov V. Method for production artificial diamonds. PCT application Priority date Aug. 22, 1997. RU1997000114492, Patent RU N2131763
138. Вуль А.Я., Давиденко В.М., Кидалов С.В., Орданьян С.С., Яшин В.А. Фуллерены — катализатор фазового перехода графит—алмаз. // Письма в ЖТФ. – 2001. – Т. 27. – С. 72-78.
139. Setaka N. Development of Diamond Science and Technology in Japan. // In: Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology. (Eds. Spear K.E., Dismukes J.P.) John Wiley & Sons, Inc. 1994. P. 57-90.
140. Kanda H., Akaishi M., Yamaoka S. New catalysts for diamond growth under high pressure and high temperature. // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65.N. 6 P. 784-786.
141. Муханов В.А., Спицына Н.Г., Буравов Л.И., Вуль А.Я., Ягубский Э.Б. Исследование условий получения синтетических алмазов из фуллереносодержащей сажи // Письма в ЖТФ, т. 22, вып. 18, стр. 1-4.
142. Brazhkin V.V., Lyapin A.G., Antonov Y.V. Popova S.V., Klyuev Yu.A. , Naletov A.M., Mel'nik N.N. Amorphization of fullerite (C60) at high pressures. // JETP Lett. – 1995. – V. 62. – P. 350-355.
143. Davidenko V.M., Kidalov S.V., Shakhov F.M., Yagovkina M.A., Yashin V.A., Vul' A.Ya. Fullerenes as a co-catalyst for high pressure - High temperature synthesis of diamonds. // Diamond Rel. Mater. – 2004. – V. 13. – P. 2203-2206.

144. 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. // Доклады Академии Наук. – 2005. – V. 404. Номер: 2– P. 205-207.
145. Davydov V.A., Rakhmanina A.V., Agafonov V., Narymbetov B., Boudou J.P., Szwarc H. Conversion of polycyclic aromatic hydrocarbons to graphite and diamond at high pressures. // Carbon – 2004. – V. 42. P. 261-269.
146. Шипило В.Б., Дутов А.Г., Шипило Н.В., Комар В.А., Азарко И.И. Кристаллизация алмазов при различных температурах и исследование их дефектной структуры. // Сверхтвердые материалы. – 2003. – Т. 4. – С. 46-51.
147. Ma Ya., Zao G., Yang H. Meng J. Conversion of fullerenes to diamond under high pressure and high temperature. // Appl. Phys. Lett. – 1994. – V. 65. – P. 822.
148. Калашников Я.А., Шалимов М.Д., Никольская И.В. Синтез алмазов из стеклоуглерода. // ДАН СССР. – 1974. – Т. 219. С. 405-407.
149. Литвин Ю.А. Изучение флюидного режима кристаллизации алмаза в металл-углеродных системах. // Неорган. Материалы. – 1968. – Т. 4. – С. 175.
150. Vul' A.Ya., Davidenko V.M., Kidalov S.V., Ordan'yan S.S., Yashin V.A. Fullerenes catalyze the graphite-diamond phase transition. // Tech. Phys. Lett. – 2001. – V. 27 – P. 384-386.
151. Wells A.F. Three Dimensional Nets and Polyhedra. // N.Y.: Wiley, 1977.
152. Станкевич И.В, Никеров М.В., Бочвар Д.А. Структурная химия кристаллического углерода: геометрия, стабильность, электронный спектр. // Успехи химии. – 1984. Т. 53. – С. 1101-1124.
153. Фарафонов ВИ, Калашников Я.А. Механизм каталитического превращения графита в алмаз. // ЖФХ. – 1976. – Т. 50, № 4. – С. 830-838.
154. Соколов ВИ. Возможен ли хиральный графит? // Журнал Структурной Химии. 1984. – Т. 25. – С. 175-177.
155. Новиков Ю.Н, Казаков М.Е., Зварыкина А.В. Астахова И.С., Вольпин М.Е. Строение восстановленных слоистых соединений графита с хлоридами железа. // Журнал Структурной Химии. – 1971. – Т. 12. – С. 476-481.
156. Nunez-Regueiro M., Monceau P., Hodeau J.-L. Crushing C60 to diamond at room temperature. // Nature. – 1992. – V. 355. – P. 237-239.
157. Ristein J. Electron affinities of diamond surfaces. // In: Properties, Growth and Application of Diamond. L.: Inspec, 2001. P. 73-75.

158. Buriak J.M. Diamond Surfaces: Just Big Organic Molecules? // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001. – V. 40. – P. 532-533
159. Dahl J.E, Liu S.G, Carlson R.M.K. Isolation and structure of higher diamondoids, nanometer-sized diamond molecules. // *Science.* – 2003. – V. 299. – P. 96-99.
160. Юровская М.А., Трушков И.В. Реакции циклоприсоединения к бакминстерфуллерену C<sub>60</sub> - достижения и перспективы. // *Изв. РАН. Сер.хим.* – 2002. – № 3. – С. 343-413.
161. Mack J, Miller G.P. Synthesis and Characterization of a C<sub>60</sub>-Pentacene Monoadduct. // *Fullerene Sci. Technol.* – 1997. – V. 5. – P. 607-610.
162. Gruber A., Dräbenstedt A., Tietz C., Fleury L., Wrachtrup J., von Borczyskowski C. Scanning Confocal Optical Microscopy and Magnetic Resonance on Single Defect Centers. // *Science.* – 1997. – V. 276, N 5321. – P. 2012-2014.
163. Krueger A., Stegk J., Y. Liang, L. Lu, G. Jarre. Biotinylated Nanodiamond: Simple and Efficient Functionalization of Detonation Diamond. // *Langmuir.* – 2008. – V. 24. – P. 4200-4204.
164. Ekimov E.A., Sidorov V.A., Bauer E.D., Mel'nik N.N., Curro N.J., Thompson J.D., Stishov S.M. Superconductivity in diamond. // *Nature.* – 2004. – V. 428. – P. 542-5.
165. 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. – V. 50, № 5. – С. 940.
166. Avrami M. Kinetics of Phase Change. I General Theory. // *J. Chem. Phys.* – 1939. – V. 7. – P. 1103.
167. Avrami M. Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. // *J. Chem. Phys.* – 1940. – V. 8. – P. 212.
168. Avrami M. Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III. // *J. Chem. Phys.* – 1941. – V. 9. – P. 177.
169. 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 в ЖТФ.* – 2008. – Т. 34, № 15. С. 16.
170. Штиллер В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика. // *Мир, М.* (2000). 176 с.
171. Боровиков С.В., Давиденко В.М., Довгаль Э.Я., Лыкова А.Д., Филиппов В.М., Шеманин В.И., Яшин В.А. Способ получения сверхтвердых материалов кубической структуры, Патент Ru № 2159736 С1 от 13.05.1999.

172. Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Вуль А.Я., Сиклицкий В.И. Структура алмазного нанокластера. // ФТТ. – 1999. – Т. 41, № 4. – С. 740-743.
173. Алексенский А.Е., Яговкина М.А., Вуль А.Я. Интеркалирование ультрадисперсного алмаза в водных суспензиях. // ФТТ. – 2004. – Т. 46, № 4. – С. 668-669.
174. Волов В.Н., Молчанов Н.А., Овечко Н.А., Семенов С.С., Довгаль Э.Я., Яшин В.А. Способ обогащения алмазом его смесей с графитом и окислами, Патент RU № 2133216 С1 от 25.02.1998.
175. Муханов В.А. Совершенствование способов выделения алмазов из различных алмазосодержащих материалов. // Сверхтвердые материалы. – 2003. – Т. 4. – С. 16-26.
176. Yamamoto Y., Imai T., Tanabe K., Tsuno T., Kumazawa Y., Fujimori N. The measurement of thermal properties of diamond. // *Diamond Relat. Mater.* – 1997. – V. 6. – P. 1057-1061.
177. Yoshida K., Morigami H. Thermal properties of diamond/copper composite material. // *Microelectronics Reliability.* – 2004. – V. 44. – P. 303.
178. Hall H.T. Sintered diamond: a synthetic carbonado. // *Science.* – 1970. – V. 169. – P. 868.
179. Vlasov A., Ralchenco V., Gordeev S., Zakharov D., Vlasov I., Karabutov A., Belobrov P. Thermal properties of diamond/carbon composites. // *Diamond Relat. Mater.* – 2000. – V. 9. – P. 1104-1109.
180. Smontara A., Biljakovic K., Staresinic D., Palic D., Kozlov M.E., Hirabayashi M., Tokumoto M., Ihara H. Thermal conductivity of hard carbon prepared from C<sub>60</sub> fulleren. // *Physica B.* – 1996. – V. 219-220. – P. 160.
181. Stromberg H.D., Stephens D.R. Sintering of diamond at 1800–1900°C and 60–65 kbar. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1970. – V. 49. – P. 1030.
182. Glowka D.A., Stone C.M. Effects of Thermal and Mechanical Loading on PDC Bit Life. // *SPE Drill. Eng.* – 1986. – V. 1, N 3. – P. 201.
183. Kuznetsov V.L., Chuvilin A.L., Butenko Yu.V., Titov V.M. Onion-like carbon from ultra-disperse diamond. // *Chem. Phys. Lett.* – 1994. – V. 222. – P. 343-348.
184. Gruen D.M., Shenderova O.A., Vul' A.Ya. (Eds) *Synthesis, Properties and Applications of Ultra- nanocrystalline Diamond*, Springer, 2005, p. 199.
185. Enoki T. Diamond-to-graphite conversion in nanodiamond and the electronic properties of nanodiamond-derived carbon system // *Phys. Solid State.* – 2004. – V. 46, N 4. – P. 651-656.

186. Kuznetsov V.L., Butenko Yu.V., Zaikovskii V.I., Chuvilin A.L. Carbon redistribution processes in nanocarbons. // *Carbon*. – 2004. – V. 42 – P. 1057.
187. Butenko Yu.V., Kuznetsov V.L., Chuvilin A.L., Kolomiichuk V.N., Stankus S.V., Khairulin R.A., Segall B. Kinetics of the graphitization of dispersed diamonds at “low” temperatures. // *J. Appl. Phys.* – 2000. – V. 88. – P. 4380.
188. Kidalov S.V., Shakhov F.M., Vul'A.Ya. Thermal conductivity of nanocomposites based on diamonds and nanodiamonds. // *Diamond Relat. Mater.* – 2007. – V. 16. – P. 2063-2066.
189. Viecelli J.A., Ree F.H. Carbon particle phase transformation kinetics in detonation waves. // *J. Appl. Phys.* – 2000. – V. 88, N 2. – P. 683-690.
190. Viecelli J.A., Bastea S., Glosli J.N., Ree F.H. Phase transformations of nanometer size carbon particles in shocked hydrocarbons and explosives. // *J. Chem. Phys.* – 2001. – V. 115, N 6. – P. 2730.
191. Barnard A.S. Theory and modeling of nanocarbon phase stability. // *Diamond Relat. Mater.* – 2006. – V. 15. – P. 285-291.
192. Kidalov S.V., Shakhov F.M., Vul' A.Ya. Thermal conductivity of sintered nanodiamonds and microdiamonds. // *Diamond Relat. Mater.* – 2008. – V. 17. – P. 844-847.
193. Osawa E. Disintegration and Purification of Crude Aggregates of Detonation Nanodiamond. // In: *Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond* (Eds. Gruen D., Shenderova O.A., Vul' A.Ya.), Springer, The Netherlands, 2005, p. 231.
194. Angadi M.A., Watanabe T., Bodapati A., Xiao X., Auciello O., Carlisle J.A., Eastman J.A., Koblinski P., Schelling P.K., Phillpot S.R. Thermal transport and grain boundary conductance in ultrananocrystalline diamond thin films. // *J. App. Phys.* – 2006. – V. 99. – P. 114301.
195. Aleksenskii A.E., Vul' A.Ya., Yagovkina M.A. Method for cleaning nano-diamonds, Patent RU Number 2322389 Priority date October 13, 2006.
196. Yang H.-S., Bai G.-R., Thompson L.J., Eastman J.A. Interfacial thermal resistance in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia. // *Acta Mater.* – 2002. – V. 50. – P. 2309-2317.
197. Lee S.-M., Cahill D.G., Venkatasubramanian R. Thermal conductivity of Si-Ge superlattices. // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – V. 70, N 22. – P. 2957-2959.
198. Swartz E.T., Pohl R.O. Thermal boundary resistance. // *Rev. Mod. Phys.* – 1989. – V. 61. – P. 605-668.
199. Guinier A. *Théorie et Technique de la Radiocristallographie*. // Dunod, Paris, 1956.

200. Ozerin A.N., Zubov Y.A. The use of Fourier analysis of the x-ray diffraction line profile for calculating the distribution function of crystallites according to dimensions in oriented linear polyethylene. // *Polymer Sci. U.S.S.R.* – 1984. – V. 26, N 2. – P. 440-448.
201. Ozerin A.N., Ivanov S.A., S.N. Chvalun S.N., Zubov Ya.A., Calculating the crystallite size distribution for a polycrystalline material by Fourier analysis of X-ray diffraction line shapes. // *Zavodskaya Laboratoriya.* 52 (1) (1986) 20–22
202. Ozerin A.N., Kurkin T.S., Ozerina L.A., Dolmatov V.Yu. X-ray diffraction study of the structure of detonation nanodiamonds. // *Cryst. Rep.* – 2008. – V. 53, N 1. – P. 60-67.
203. Chvalun S.N., Ozerin A.N., Selikhova V.I., Zubov Yu.A., Bakeyev N.F. Change in the large period and longitudinal size of the crystallite on annealing highly oriented polyethylene. // *Polymer Sci. U.S.S.R.* – 1985. – V. 27, N 7. – P. 1550-1556.
204. Ratke L., Voorhees P.W. Growth and Coarsening. // *Ostwald Ripening in Material Processing*, Springer, Berlin, 2002, p. 295.
205. Penn R.L. Kinetics of Oriented Aggregation. // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108, N 34. – P. 12707-12712.
206. Penn R.L., Tanaka K., Erbs J. Size dependent kinetics of oriented aggregation. // *Journal of Crystal Growth.* – 2007. – V. 309, N 1. – P. 97-102.
207. Niederberger M., Colfen H. Oriented attachment and mesocrystals: Non-classical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006. – V. 8, N 28. – P. 3271-3287.
208. Kidalov S.V., Shakhov F.M., Vul' A.Ya. Ozerin A.N. Grain-boundary heat conductance in nanodiamond composites. // *Diamond Relat. Mater.* – 2010. – V. 19. – P. 976-980.
209. Svergun D.I. Determination of the regularization parameter in indirect-transform methods using perceptual criteria. // *J. Appl. Cryst.* – 1992. – V. 25. – P. 495-503.
210. Ulrika F.S., D'Haenens-Johansson, Katrisha A., Kyaw Soe Moe, Johnson P., Wang W. Large Colorless HPHT-Grown Synthetic Gem Diamonds from New Diamond Technology, Russia // *Gems & Gemology*, Fall. – 2015. – V. 51, N 3. – P. 260.
211. Zhang X., Wang S., Zhu C., Liu M., Ji Y., Feng L., Tao L., Wei Y. Carbon-dots derived from nanodiamond: Photoluminescence tunable nanoparticles for cell imaging. // *J. Colloid Interface Sci.* – 2013. – V. 397. – P. 39-44.
212. Vul' A., Shenderova O. (Eds.) // *Detonation Nanodiamonds. Science and Applications.* Pan Stanford Publishing, 2014.

213. Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Вуль А.Я., Дидейкин А.Т., Сиклицкий В.И., Вуль С.П. Влияние водорода на структуру ультрадисперсного алмаза. // ФТТ. – 2000. – Т. 42, № 8. – С. 1531-1534.
214. Даниленко В.В. Ударноволновое спекание наноалмазов. // ФТТ. – 2004. – Т. 46, № 4. – С. 693-697.
215. Давыдов В.А., Рахманина А.В., Агафонов В.Н., Хабашеску В.Н. Размерно-зависимое фазовое превращение наноалмаз - графит при 8 ГПа. // Письма в ЖЭТФ. 2007. – Т. 86, № 7. – С. – 530-533.
216. Варфоломеева Т.Д., Ляпин А.Г., Попова С.В., Боровиков Н.Ф., Зибров И.П., Бражкин В.В. Поведение детонационных наноалмазов при высоких давлениях и температурах в присутствии водородосодержащего флюида. // Неорганические материалы. 2016. – Т. 52, № 4. – С. 396-401.
217. Zhang Q., Liu S.-J., Yu S.-H. Recent advances in oriented attachment growth and synthesis of functional materials: concept, evidence, mechanism, and future. // J. Mater. Chem. – 2009. – V. 19. – P. 191.
218. Song R.Q., Colfen H. Mesocrystals—Ordered Nanoparticle Superstructures. // Adv. Mater. – 2010. – V. 22. – P. 1301-1330.
219. Lv W., He W., Wang X., Niu Y., Cao H., Dickerson J.H., Wang Z. Understanding the oriented-attachment growth of nanocrystals from an energy point of view. // Nanoscale. – 2014. – V. 6. – P. 2531-2547.
220. Kidalov, S.V., Shakhov, F.M., Lebedev, V.T., Orlova, D.N., Grushko, Yu.S. Small-angle neutron scattering study of high-pressure sintered detonation nanodiamonds. // Crystallography Reports. – 2011. – V. 56, N 7. – P. 1181-1185.
221. Aleksenskiy A.E., Babunz P.A., Baidakova M.V., Baranov P.G., Vul A.Ya., Kidalov S.V., Shakhov F.M. Method for preparation of diamond crystalline particles. Patent RF № 2576055 with priority date 12.09.2013.
222. Aleksenskiy A.E., Eydelman E.D., Vul' A.Ya. Deagglomeration of detonation nanodiamonds. // Nanosci. Nanotechnol. Lett. – 2011. – V. 3. – P. 68-74.
223. Zaitsev A.M. // Optical Properties of Diamond. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2001.
224. Liu, X., Jia, X., Zhang, Z, Li, Y., Hu, M., Zhou, Z., Hong-an Ma. Crystal Growth and Characterization of Diamond from Carbonyl Iron Catalyst under High Pressure and High Temperature Conditions. // Cryst. Growth Des. – 2011. – V. 11. – P. 3844.
225. Hu, M.H., Ma, H.A., Liu, W.Q., Zhang, Z. F., Zhao, M., Li, Y., Guo, W., Qin, J.M., Jia, X. Synthesis and characterization of strip-shape diamonds from Fe-based alloy and

- graphite system under high pressure and high temperature. // *J. Cryst. Growth.* – 2010. – V. 312. – P. 2989.
226. Irifune T., Kurio A., Sakamoto S., Inoue T., Simiya H. Ultrahard polycrystalline diamond from graphite. // *Nature.* – 2003. – V. 421. – P. 599.
227. Xie H., Yin F., Wang J-T., Liang C. Mechanism for direct graphite-to-diamond phase transition. // *Scientific Report.* – 2014. – V. 4. – P. 5930.
228. Sokol A.G., Pal'yanov Yu.N., Pal'yanova G.A., Khokhryakov A.F., Borzdov Yu.M. Diamond and graphite crystallization from C-O-H fluids under high pressure and high temperature conditions. // *Diamond Relat. Mater.* – 2001. – V. 10. – P. 2131.
229. Davydov V.A., Rakhmanina A.V., Agafonov V.N., Khabashesku V.N. Synergistic Effect of Fluorine and Hydrogen on Processes of Graphite and Diamond Formation from Fluorographite- Naphthalene Mixtures at High Pressures. // *J. Phys. Chem. C.* 2011. – V. 115. – P. 21000-21008.
230. Penn R.L., Benfield J.F. Imperfect oriented attachment: dislocation generation in defect-free nanocrystals. // *Science.* – 1998. – V. 281. – P. 969.
231. Banfield J.F., Welch S.A., Zhang H., Ebert T.T., Penn R.L. Aggregation-based crystal growth and microstructure development in natural iron oxyhydroxide biomineralization products. // *Science.* – 2000. – V. 289. – P. 751.
232. Obata, K. Single-Crystal Diamond Cutting Tool for Ultra-Precision Processing. // *Sei Technical Review.* – 2016. – N 82. – P. 82-88.
233. Osawa E. Monodisperse single nanodiamond particulates. // *Pure and Appl. Chem.* 2008. V. 80. – P. 1365.
234. Williams A., Hees J., Dieker C., Jager W., Kirste L., Nebel C.E. Size-Dependent Reactivity of Diamond Nanoparticles. // *ACS Nano.* – 2010. – V. 4. – P. 4824-4830.
235. Bogatyreva, G.P., Voloshin, M.N., Padalko. V.I. Detonation synthesized nanodiamond powder for the preparation of porous polycrystalline micron powders. // *Diamond Relat. Mater.* – 2008. – V. 17. – P. 213-216.
236. Kirilenko D.A., Dideykin A.T., Aleksenskiy A.E., Sitnikova A.A., Konnikov S.G., Vul' A.Y. One-step synthesis of a suspended ultrathin graphene oxide film: Application in transmission electron microscopy. // *Micron.* – 2015. – V. 68. – P. 23.
237. 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., Senkovskiy B., 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.
238. Brostow, W., Dussault, J.-P. Construction of Voronoi Polyhedra. // *J. Comp. Phys.* – 1978. – V. 29. – P. 81-92.
239. Barnard A., Sternberg M. Crystallinity and surface electrostatics of diamond nanocrystals. // *J. Mater. Chem.* – 2007. – V. 17. – P. 4811.
240. Pandey K.C. New dimerized-chain model for the reconstruction of the diamond (111)-(2 × 1) surface. // *Phys. Rev. B.* – 1982. – V. 25. – P. 4338.
241. Scholze A., Schmidt W.G., Bechstedt F. Structure of the diamond (111) surface: Single-dangling-bond versus triple-dangling-bond face. // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 53. – P. 13725-13733.
242. Aleksenskiy A.E, Vul' A.Ya., Konjakhin S.V., Reich K.V., Sharonova L.V , Eidelman E.D. Optical properties of detonation nanodiamond hydrosols. // *Physics of Solid State*. – 2012. – V. 54. – P. 572.
243. Reich K.V. Optical Properties of Nanodiamond Suspensions. // *JETP Letters*. – 2011. – V. 94. – P. 22-26.
244. 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. // *Diamond Relat. Mater.* – 2017. – V. 75. – P. 85-90.
245. Kidalov S.V., Shakhov F.M., Shvidchenko A.V., Smirnov A.N., Sokolov V.V., Yagovkina M.A., Vul' A.Y. Growth of diamond microcrystals by the oriented attachment. // *Tech. Phys. Lett.* – 2017. – V. 43, N 1. – P. 53-56.
246. Osipov V.Yu., Shakhov F.M., Efimov N.N., Minin V. V., Kidalov S.V. Vul'A.Ya. Identification of paramagnetic nitrogen centers (P1) in diamond crystallites synthesized via the sintering of detonation nanodiamonds at high pressure and temperature. // *Phys. Solid State*. – 2017. – V. 59, N 6. – P. 1146-1153.
247. Soltamova A.A., Ilyin I.V., 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 defects in nanodiamond as studied by EPR. // *Physica B: Condens. Matter*. – 2009. – V. 404, N 23–24. – P. 4518-4521.
248. Molodtsov S.L., Fedoseenko S.I., Vyalikh D.V., Iossifov I.E., Follath R., Gorovikov S.A., Brzhezinskaya M.M., Dedkov Y.S., Püttner R., Schmidt J.-S., Adamchuk V.K., Gudat W.,

- G. Kaindl. High-resolution RussianGerman beamline at BESSY. // *Appl. Phys. A.* – 2009. – V. 94. – P. 501-505.
249. Shpilman Z., Gouzman I., Minton T.K., Shen L., Stacey A., Orwa J., Prawer S., Cowie B.C.C., Hoffman A. A near edge X-ray absorption fine structure study of oxidized single crystal and polycrystalline diamond surfaces. // *Diamond Relat. Mater.* – 2014. – V. 45. – P. 20-27.
250. Zagrebina E.M., Generalov A.V., Klyushin A.Yu., Simonov K.A., Vinogradov N.A., Dubois M., Frezet L., Mårtensson N., Preobrajenski A.B., Vinogradov A.S. Comparative NEXAFS, NMR, and FTIR Study of Various-Sized Nanodiamonds: As-Prepared and Fluorinated. // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – V. 119. – P. 835-844.
251. Xia G., Wang S., Zhou S., Xu J. Selective phase synthesis of a high luminescence Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu nanocrystal phosphor through direct solution combustion. // *Nanotechnology.* – 2010. – V. 21. – P. 345601.
252. Antic B., Rogan J., Kremenovic A., Nikolic A.S., Vucinic-Vasic M., Bozanic D.K., Goya G.F., Colomban Ph. Optimization of photoluminescence of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu and Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu phosphors synthesized by thermolysis of 2,4-pentanedione complexes. // *Nanotechnology.* – 2010. – V. 21. – P. 245702.
253. Aharonovich I. Engineering chromium-related single photon emitters in single crystal diamonds. // *New Journal of Physics.* – 2011. – V. 13. – P. 045015.
254. Shenderova O.A., Vlasov I.I., Turner S., Van Tendeloo G., Orlinskii S.B., Shiryaev A.A., Khomich A.A., Sulyanov S.N., Jelezko F., Wrachtrup J. Nitrogen control in nanodiamond produced by detonation shock-wave-assisted synthesis. // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – V. 115. – P. 14014-14024.
255. Neu E., Steinmetz D., Riedrich-Möller J., Gsell S., Fischer M., Schreck M., Becher C. Single photon emission from silicon-vacancy colour centres in chemical vapour deposition nano-diamonds on iridium. // *New J. Phys.* – 2011. – V. 13. – P. 025012.
256. Magyar A., Hu W., Shanley T., Flatté M.E., Hu E., Aharonovich I. Synthesis of luminescent europium defects in diamond. // *Nature Communications.* – 2014. – V. 5. – P. 3523.
257. Sedov V., Romanishkin I., Martyanov A., Krivobok V.S., Konov V.I., Mayakova M., Fedorov P., Kuznetsov S., Khomich A.A., Zhuravlev K.P., Savin S., Ralchenko V.G. Diamond-EuF<sub>3</sub> nanocomposites with bright orange photoluminescence. // *Diamond Relat. Mater.* – 2017. – V. 72. – P. 47-52.

258. Nakamura T., Ohana T., Yabuno H., Kasai R., Suzuki T., Hasebe T. Simple Fabrication of Gd(III)-DTPA-Nanodiamond Particles by Chemical Modification for Use as Magnetic Resonance Imaging (MRI) Contrast Agent. // *Applied Physics Express*. – 2013. – V. 6. – P. 0150016.
259. Aleksenskii A.E., Yagovkina M.A., Vul A.Ya. Intercalation of ultrafine-dispersed diamond in aqueous suspensions. // *Physics of the Solid State*. – 2004. – V. 46. – P. 685-686.
260. Panich A.M., Shames A.I., Sergeev N.A., Osipov V.Yu., Alexenskiy A.E., Vul' A.Ya. Magnetic Resonance Study of Gadolinium-Grafted Nanodiamonds. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – V. 120. – P. 19804-19811.
261. Zamoryanskaya M.V., Konnikov S.G., Zamoryanskii A.N. A high-sensitivity system for cathodoluminescent studies with the Camebax Electron Probe Microanalyzer. // *Instruments and Experimental Techniques*. – 2004. – V. 47. – P. 477-483.
262. 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, N 1. – P. 21-24.
263. Ultra-Nanocrystalline Diamond: Syntheses, Properties and Applications. Eds. Shenderova O., Gruen D. // Publisher "William Andrew, Inc.", 2006.
264. Erwin S.C., Zu L., Haftel M.I., Efros A.L., Kennedy T.A., Norris D.J. Doping semiconductor nanocrystals. // *Nature*. – 2005. – V. 436. – P. 91.
265. Barnard A.S., Sternberg M. Can we predict the location of impurities in diamond nanoparticles? // *Diamond Relat. Mater.* – 2007. – V. 16. – P. 2078-2082.
266. Watkins G.D. // In: *Deep Centers in Semiconductors*. (Ed. Pantelides S.T.), New York: Gordon and Breach Science Publ., 1986, pp. 147-183.
267. Special issue: Diamond Thin Films // *Phys. Status Solidi A*. – 1996. – V. 154. – P. 1-466.
268. Messmer R.P., Watkins G.D. Molecular-Orbital Treatment for Deep Levels in Semiconductors: Substitutional Nitrogen and the Lattice Vacancy in Diamond. // *Phys. Rev. B*. – 1973. – V. 7. – P. 2568.
269. Smith W.V., Sorokin P.P., Gelles I.L., Lasher G.J. Electron-Spin Resonance of Nitrogen Donors in Diamond. // *Phys. Rev.* – 1959. – V. 115. – P. 1546.

270. Шульман Л.А., Зарицкий И.М., Подзярей Г.А. О реориентации смещения Яна-Теллера в примесных центрах азота в алмазе. // Физ. Тверд. тела. – 1966. – Т. 8, № 8. – С. 2307-2312.
271. Cook R.J., Whiffen D.H. Electron Nuclear Double Resonance Study of a Nitrogen Centre in Diamond. // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. – 1966. – V. 295. – P. 99-106.
272. Graeff C.F.O., Nebel C.E., Stutzmann M., Flöter A., Zachai R. Characterization of textured polycrystalline diamond by electron spin resonance spectroscopy. // J. Appl. Phys. – 1997. – V. 81. – P. 234.
273. Loubser J.H.N., van Wyk J.A. Electron spin resonance in the study of diamond. // Rep. Prog. Phys. – 1978. – V. 41. – P. 1201.
274. Kok P., Lovett B.W. Qubits in the pink. // Nature. – 2006. – V. 444. – P. 49.
275. Greiner N. R., Phillips D. S., Johnson J. D., Volk F. Diamonds in detonation soot. // Nature. – 1988. – V. 333. – P. 440-442.
276. Kuznetsov V.L., Chuvilin A.L., Moroz E. M., Kolomiichuk V.N., Shaikhutdinov Sh.K., Butenko Yu.V., Mal'kov I.Yu. Effect of explosion conditions on the structure of detonation soots: Ultradisperse diamond and onion carbon. // Carbon. – 1994. – V. 32. – P. 873-882.
277. Yoshikawa M., Mori Y., Obata H., Maegawa M., Katagiri G., Ishida H., Ishitani A. Raman scattering from nanometer-sized diamond. // Appl. Phys. Lett. – 1995. – V. 67. – P. 694.
278. Baidakova M., Vul'A. New prospects and frontiers of nanodiamond clusters. // Journal Phys. D: Appl. Phys. – 2007. – V. 40. – P. 6300.
279. van Wyk J.A., Loubser J.H.N. Electron spin resonance of a di-nitrogen centre in Cape yellow type Ia diamonds. // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1983. – V. 16. – P. 1501.
280. Tucker O.D., Newton M.E., Baker J.M. EPR and  $^{14}\text{N}$  electron-nuclear double-resonance measurements on the ionized nearest-neighbor dinitrogen center in diamond. // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 50. – P. 15586.
281. Samsonenko N.D., Sobolev E.V. Electron paramagnetic resonance produced by surface of diamond. // Pis'ma v Zh. Eksp. Teor. Fiz. – 1967. – V. 5. – P. 304 [JETP Lett. 5, 250 (1967)]
282. Shames A.I., Panich A.M., Kempinski W., Alexenskii A.E., Baidakova M.V., Dideikin A.T., Osipov V.Yu., Siklitski V.I., Osawa E., Ozawa M., Vul' A.Ya. Defects and impurities in nanodiamonds: EPR, NMR and TEM study. // J. Phys. Chem. Solids. – 2002. – V. 63. – P. 1993.

283. Leggett A.J. A theoretical description of the new phases of liquid  $^3\text{He}$ . // *Rev. Mod. Phys.* – 1975. – V. 47. – P. 331.
284. Davies G., Hamer M.F. Optical studies of the 1.945 eV vibronic band in diamond. // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A.* – 1976. – V. 348. – P. 285-298. doi:10.1098/rspa.1976.0039
285. Maze J.R., Stanwix P.L., Hodges J.S., Hong S., Taylor J.M., Cappellaro P., Jiang L., Gurudev Dutt M.V., Togan E., Zibrov A.S., Yacoby A., Walsworth R.L., Lukin M.D. Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond. // *Nature.* – 2008. – V. 455. – P. 644-647.
286. Taylor J.M., Cappellaro P., Childress L., Jiang L., Budker D., Hemmer P.R., Yacoby A., Walsworth R., Lukin M.D. High-sensitivity diamond magnetometer with nanoscale resolution. // *Nat. Phys.* – 2008. – V. 4. – P. 810-816.
287. Steinert S., Dolde F., Neumann P., Aird A., Naydenov B., Balasubramanian G., Jelezko F., Wrachtrup J. High sensitivity magnetic imaging using an array of spins in diamond. // *Rev. Sci. Instrum.* – 2010. – V. 81. – P. 043705.
288. Kurtsiefer C., Mayer S., Zarda P., Weinfurter H. Stable Solid-State Source of Single Photons. // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 85. – P. 290.
289. Ladd T.D., Jelezko F., Laflamme R., Nakamura Y., Monroe C., O'Brien J.L. Quantum computers. // *Nature.* – 2010. – V. 464. – P. 45-53.
290. Neumann P., Kolesov R., Jacques V., Beck J., Tisler J., Batalov A., Rogers L., Manson N.B., Balasubramanian G., Jelezko F., Wrachtrup J. Excited-state spectroscopy of single NV defects in diamond using optically detected magnetic resonance. // *New Journal of Physics.* – 2009. – V. 11. – P. 013017.
291. Vlasov I., Shenderova O., Turner S., Lebedev O.I., Basov A.A., Sildos I., Rahn M., Shiryaev A.A., Van Tendeloo G. Nitrogen and luminescent nitrogen-vacancy defects in detonation nanodiamond. // *Small.* – 2010. – V. 6. – P. 687.
292. Rabeau J.R., Stacey A., Rabeau A., Praver S., Jelezko F., Mirza I., Wrachtrup J. Single Nitrogen Vacancy Centers in Chemical Vapor Deposited Diamond Nanocrystals. // *Nano Lett.* – 2007. – V. 7. – P. 3433.
293. Bradac, C., Gaebel, T., Naidoo, N., Sellars M.J., Twamley J., Brown L.J., Barnard A.S., Plakhotnik T., Zvyagin A.V., Rabeau J.R. Observation and control of blinking nitrogen-vacancy centres in discrete nanodiamonds. // *Nature Nanotech.* – 2010. – V. 5. – P. 345-349. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.56>

294. Ammerlaan C.A.J. Paramagnetic centers in diamond. // Landold-Boernstein New Series, (Ed. M. Schulz), Vol.III/ /41A2a, Springer (2001), p. 6.
295. 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 в ЖЭТФ. 2009. Т. 89. С. 473-477.
296. Jelezko F., Popa I., Gruber A., Tietz C., Wrachtrup J., Nizovtsev A., Kilin S. Single spin states in a defect center resolved by optical spectroscopy. // Appl. Phys. Lett. – 2002. – V. 81. – P. 2160-2162.
297. Nizovtsev A.P., Kilin S.Ya., Jelezko F., Popa I., Gruber A., Wrachtrup J. NV centers in diamond: spin-selective photokinetics, optical ground-state spin alignment and hole burning. // Phys. B: Condens. Matter. – 2003. – V. 340-342. – P. 106-110.
298. Balasubramanian G., Chan I.Y., Kolesov R., Al-Hmoud M., Tisler J., Shin C., Kim C., Wojcik A., Hemmer P.R., Krueger A., Hanke T., Leitenstorfer A., Bratschitsch R., Jelezko F., Wrachtrup J. Nanoscale imaging magnetometry with diamond spins under ambient conditions. // Nat. Lett. – 2008. – V. 455. – P. 648-651.
299. Chung P.-H., Perevedentseva E., Tu J.-S., Chang C.C., Cheng C.-L. Spectroscopic study of bio-functionalized nanodiamonds. // Diamond Relat. Mater. – 2006. – V. 15. – P. 622-625.
300. Babinec T.M., B. Hausmann J.M., Khan M., Zhang Y., Maze J.R., Hemmer P.R., Loncar M. A diamond nanowire single-photon source. // Nat. Nanotechnol. – 2010. – V. 5. – P. 195-199.
301. J. Wrachtrup, Jelezko F. Processing quantum information in diamond. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2006. – V. 18. – P. 807-824.
302. Acosta V.M., Bauch E., Ledbetter M.P., Santori C., Fu K.-M.C., Barclay P.E., Beausoleil R.G., Linget H., Roch J.F., Treussart F., Chemerisov S., Gawlik W., Budker D. Diamonds with a high density of nitrogen-vacancy centers for magnetometry applications. // Phys. Rev. B. – 2009. – V. 80. – P. 115202.
303. Y. Mitra, Change of absorption spectra in type-Ib diamond with heavy neutron irradiation. // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 53. – P. 11360.
304. Rabeau J.R., Reichart P., Tamanyan G., Jamieson D.N., Prawer S., Jelezko F., Gaebel T., Popa I., Domhan M., Wrachtrup J. Implantation of labelled single nitrogen vacancy centers in diamond using  $^{15}\text{N}$ . // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V. 88. – P. 023113.

305. Aleksenski A., Baidakova M., Osipov V., Vul A. The Fundamental Properties and Characteristics of Nanodiamonds. // In: Nanodiamonds: Applications in Biology and Nanoscale Medicine (Ed.: D. Ho), Springer, New York, 2009, 55-77.
306. Rogers L.G., Armstrong S., Sellars M.J., Manson N.B. Infrared emission of the NV centre in diamond: Zeeman and uniaxial stress studies. // New J. Phys. – 2008. – V. 10. – P. 103024.
307. Van Oort E., Stroomeer P., Glazbeek M. Low-field optically detected magnetic resonance of a coupled triplet-doublet defect pair in diamond. // Phys. Rev. B. – 1990. – V. 42. – P. 8605-8608.

## 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](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., Orlinkii 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](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 FM., 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 РФ на изобретение 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](https://patents.s3.yandex.net/RU2131763C1_19990620.pdf)

П2. Баранов,ПГ; Вуль,АЯ; **Кидалов,СВ**; Солтамова,АА; Шахов,ФМ, Способ получения алмазной структуры с азотно-вакансионными дефектами, Патент РФ #2448900 от 27 апреля 2012, [https://patents.s3.yandex.net/RU2448900C2\\_20120427.pdf](https://patents.s3.yandex.net/RU2448900C2_20120427.pdf)

П3. Баранов,ПГ; Бабунц,РА; Солтамова,АА; Вуль,АЯ; **Кидалов,СВ**; Шахов,ФМ, Способ определения угла разориентированности кристаллитов алмаза в композите алмаза, Патент РФ #2522596 от 21 мая 2014, [https://patents.s3.yandex.net/RU2522596C2\\_20140720.pdf](https://patents.s3.yandex.net/RU2522596C2_20140720.pdf)

П4. Шахов,ФМ; **Кидалов,СВ**; Баранов,ПГ; Бабунц,РА; Саксеев,ДА; Алексенский,АЕ; Байдакова,МВ; Вуль,АЯ, Способ получения кристаллических алмазных частиц, Патент РФ #2576055 от 02 февраля 2016, [https://patents.s3.yandex.net/RU2576055C2\\_20160227.pdf](https://patents.s3.yandex.net/RU2576055C2_20160227.pdf)

П5. Шахов,ФМ; **Кидалов,СВ**; Вуль,АЯ, Способ получения кристаллических алмазных частиц, Патент РФ #2628617 от 21 августа 2017, [https://patents.s3.yandex.net/RU2628617C2\\_20170821.pdf](https://patents.s3.yandex.net/RU2628617C2_20170821.pdf)