

КОНФЕРЕНЦИИ И СИМПОЗИУМЫ

Нетрадиционный синтез нано- и микрокристаллических алмазов при высоких статических давлениях

Е.А. Екимов, М.В. Кондрин

Синтез алмазов из органических соединений под давлением, впервые осуществлённый более полувека назад, становится чрезвычайно востребованным в настоящее время для нужд нанoeлектроники и биомедицины в связи с возможностью получения наноалмазов с высоким структурным совершенством. Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН (Троицк, Москва), находясь у истоков синтеза алмазов в металлических растворителях и "нетрадиционных" средах, является признанным лидером в продвижении нового направления получения чистых от металлических примесей наноалмазов. В кратком изложении истории вопроса внимание уделено наиболее вероятным сценариям карбонизации углеводородов с образованием нано- и микрокристаллических алмазов.

Ключевые слова: алмаз, синтез, высокие давления, органические соединения, наноалмазы

PACS numbers: 62.50. – p, 81.05.ug, 81.40.Vw

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.04.038375>

Содержание

1. Введение (208).
 2. Метан или молекулярный водород? (209).
 3. Наноалмазы из углеграфитовых материалов (210).
 4. Синтез нано- и микрокристаллов алмазов из углеводородов (211).
 5. Заключение (215).
- Список литературы (215).

1. Введение

Впервые синтез нано- и микрокристаллических алмазов из органических соединений при высоких статических давлениях и температурах был осуществлён Р. Венторфом [1] более полувека назад. К тому времени уже было известно о синтезе детонационных наноалмазов путём взрывного разложения смесей взрывчатых веществ, и получение наноалмазов в статических условиях не могло представлять большого практического интереса [2]. В настоящее время потребность в легированных нанокристаллах алмаза с высоким структурным совершенством для использования в качестве люминесцирующих биомаркеров в медицине, однофотонных источников для квантовых вычислений, сенсоров для измерения локальной температуры и магнитных полей вновь обращает внимание к синтезу наноалмазов из органических соединений под давлением [3–5].

Использование термодинамически стабильных условий синтеза подразумевает возможность получения алмаза с максимально совершенной структурой при высоких давлениях и температурах. Синтезом под давлением, например, были впервые получены однофотонные эмиттеры с рекордно узкой спектральной шириной линии, определяемой временем жизни в возбуждённом состоянии [6]. С одной стороны, синтез из органических соединений позволяет снизить потенциальный барьер образования алмаза, а с другой стороны, — избежать присутствия металлических примесей и включений, обязательных спутников традиционного синтеза алмаза в растворах углерода на основе переходных металлов (Fe, Co, Ni и др.) [7, 8]. В отличие от алмазов, получаемых в метастабильных условиях в водородсодержащей плазме методом химического осаждения из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition — CVD) [9], присутствие структурных примесей водорода в алмазах, синтезированных при высоких давлениях и температурах, не обнаружено [10, 11].

До недавнего времени исследования синтеза алмаза из органических соединений носили в основном фрагментарный характер. Отсутствие понимания механизмов нуклеации и роста кристаллов алмаза из органических соединений существенным образом ограничивает прогресс в осуществлении массового синтеза наноалмазов, в том числе преднамеренно легированных примесями. Отчасти такое положение вещей связано со сложностью решаемой проблемы, которая предполагает рассмотрение целого ряда вопросов, касающихся поведения органических соединений с разным строением и химическим составом при высоких давлениях и температурах, фазовых и структурных превращений, сопровождающихся протеканием полимеризации, насыщением связей, гидрированием, путей и механизмов разложения, а также

Е.А. Екимов, М.В. Кондрин. Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Калужское шоссе 14, 108840 Троицк, Москва, Российская Федерация
E-mail: ekimov@hppi.troitsk.ru, mkondrin@hppi.troitsk.ru

Статья поступила 2 июля 2018 г.

структурных преобразований образующихся углеродных фаз.

В Институте физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина (ИФВД) РАН (Троицк, Москва) работы по изучению поведения органических соединений под давлением были инициированы Е.Н. Яковлевым в 1980-х годах в контексте экспериментального моделирования процессов образования алмаза в природе и промышленного получения алмазов с высокой термической стойкостью [12, 13]. В дальнейшем круг интересов расширился получением легированных алмазов из органических соединений более сложного химического состава и поиском новых нетрадиционных ростовых сред [14–17]. В настоящее время ИФВД РАН, сохраняя лидирующие позиции в синтезе алмаза с новыми свойствами из нетрадиционных прекурсоров, активно проводит исследования по получению и разработке физико-химических основ массового синтеза легированных наноалмазов высокого структурного качества.

В анализе данных литературы мы останавливаемся на нескольких вопросах, рассмотрение которых даёт представление о проблеме получения нано- и микроалмазов из органических соединений при высоких давлениях и температурах. Что образуется при разложении углеводородов: водород или метан — является, пожалуй, самым важным вопросом, ответ на который позволит понять механизм карбонизации и образования алмазов. Более того, данный вопрос представляет самостоятельный интерес, поскольку ответ на него позволяет понять геохимические процессы, происходящие глубоко в мантии Земли и приводящие к возможному абиогенному синтезу нефти [18] и пиролитическому разложению углеводородов при высоком давлении [19]. Рассмотрение особенностей синтеза наноалмазов из углеграфитовых материалов без участия специально вводимых ростовых сред может подсказать наиболее вероятный механизм образования нанокристаллов алмаза в процессе карбонизации. Мы рассматриваем также некоторые особенности образования алмазов из органических соединений, указывающие пути решения проблемы массового синтеза легированных наноалмазов, и некоторые ключевые результаты, полученные в ИФВД РАН.

2. Метан или молекулярный водород?

Для синтеза алмазов из углеводородов ключевым условием является исследование стабильности и путей распада углеводородов при высоких давлениях и температурах. Однако к настоящему моменту этот вопрос исследован слабо и в литературе присутствуют иногда прямо противоположные сведения о продуктах распада углеводородов при высоком давлении и о том, что представляют собой продукты этого распада. По всей видимости, ключевым параметром, который влияет на ход реакции, является температура. Этот вопрос можно несколько сузить, задавшись целью выяснить, что является продуктом разложения углеводородов — метан или молекулярный водород.

Легко показать, что при низких температурах и относительно небольших давлениях (< 10 ГПа) энергетически более выгодно разложение углеводорода на метан и алмаз. Предположим, что ячейка замкнута по водороду. Это верно при небольших временах синтеза, когда молекулярный водород просто не успевает "убежать" из

ячейки. Рассмотрим углеводород с относительной концентрацией $C:H = 1:z$. Для связей $C-C$, $C-H$ и $H-H$ возьмём энергии 346, 411 и 432 кДж моль $^{-1}$ соответственно. Рассмотрим два крайних случая: в реакции получается только водород или только метан. Тогда для одной структурной единицы CH_z получится:

$$\frac{z}{2} H_2 + C, \quad (1)$$

$$\frac{z}{4} CH_4 + \left(1 - \frac{z}{4}\right) C. \quad (2)$$

В алмазе на один атом приходится две связи $C-C$. Это легко заметить, поскольку ковалентную связь можно промаркировать её центром, так что связи находятся в октаэдрической позиции 16с, т.е. их в два раза больше, чем атомов. Тогда для первого уравнения суммарная энергия связей будет для любого значения z ниже, чем для второго. Например, для $C:H = 1:1$ эти два значения равны 908 и 930 кДж моль $^{-1}$ соответственно. Согласно [18] вывод о том, что любой тяжёлый углеводород при достаточно низких давлениях стремится в равновесное состояние — смесь метана и углерода, подтверждён "столетней инженерной практикой нефтепереработки". Поскольку, однако, эти величины оказываются достаточно близкими, учёт энтальпийного и энтропийного вкладов при высоких давлениях и температурах легко может изменить ход пиролитического разложения углеводородов.

Для решения этого вопроса ключевым доказательством могло бы являться исследование стабильности углеводородов (в первую очередь метана) при высоких давлениях и температурах. Однако в данном случае экспериментальные свидетельства оказываются достаточно пёстрыми и зачастую противоречат друг другу. Образование молекулярного водорода из углеводородов наблюдалось в статических экспериментах по разложению метана в алмазных наковальнях [20–23] и при анализе результатов ударно-волновых экспериментов [24], полученных на различных углеводородах.

Общей чертой этих экспериментов являются довольно большие давления (> 13 ГПа) и высокие температуры, превышающие 2000 К. Продуктами пиролитического разложения метана оказались водород и алмаз [21] (вместе с примесью более тяжёлых углеводородов) либо водород и высшие алканы [22, 23] ($CH_4 \rightarrow 1/x(C_xH_y) + (2 - y/(2x))H_2$). В то же время в работе [25], где исследовалось поведение метана в области от кривой плавления до температур образования алмаза ($T = 4000$ К), следы димеризации метана в этан начинали наблюдаться от температур чуть выше 1100 К (температура плавления метана при $10 < P < 80$ ГПа), а интенсивная полимеризация наблюдалась при температурах > 1800 К. Следов водорода (который в данном случае должен был быть побочным продуктом реакции полимеризации метана), например, рамановской моды, отвечающей растяжению молекулы водорода, при этом не фиксировалось, так же как и в статье [20] ($P = 19$ ГПа, $T = 2000–3000$ К). В работе [24] было показано, что участки адиабат Гюгонио в области высоких давлений могут быть удовлетворительно описаны в предположении, что продуктами пиролиза различных углеводородов являются алмаз и молекулярный водород. Вместе с тем отсутствие на адиабатах Гюгонио, полученных на полимерных алка-

нах (полиэтилена и др.), участка, отвечающего фазовому переходу, связанному с пиролизическим разложением, заставляет сомневаться в наблюдаемых результатах. Возможное альтернативное объяснение наблюдаемых явлений состоит в том, что довольно низкие значения температур (1500–2000 К) при достаточно высоких давлениях (20–30 ГПа) не приводят к разложению углеводородов, а в действительности происходит всего лишь изменение типа связи sp^2-sp^3 в углеводородных цепочках, которое и вызывает аномалии на ударных адиабатах.

Теоретическое исследование стабильности углеводородов при высоком давлении и температуре проводилось в работах [19, 26]. Термодинамические расчёты [26] показывают, что при умеренных температурах, $T = 1500-1700$ К и давлениях $P = 5,7$ ГПа, смесь антрацена и графита превращается в метан и водород. В этом случае лишний углерод выделяется в виде алмаза, что наблюдалось в статье [26] в виде роста зёрен алмазов, добавленных к исходной смеси. Поскольку температура в рассматриваемых экспериментах и расчётах была относительно низкой, а энтропийный вклад в свободную энергию относительно невысок, то в целом это согласуется с приведёнными выше оценками.

Гораздо интереснее вопрос о стабильности углеводородов при более высоких температурах. Подобный анализ методом первопринципной молекулярной динамики был проделан в работе [19], где сравнивалась стабильность метана при 1000 и 2000 К и давлениях 4–8 ГПа, причём отмечалось, что полученный результат слабо зависит от давления, так что этот анализ может быть экстраполирован до давлений вплоть до 20 ГПа. Расчёты при более высоких температурах (4000 К) однозначно указывают на образование при этих условиях более тяжёлых алканов.

Таким образом, этот вывод подтверждает экспериментальные результаты Hirai et al. [25] и Benedetti et al. [20]. С другой стороны, методы молекулярной динамики оказывались неприменимыми при низких температурах (время счёта не позволяло отследить фазовое превращение), так что в этом случае анализ проводился из сравнения свободной энергии метана, с одной стороны, и смеси этана и молекулярного водорода — с другой. Из полученных данных следует, что при 1000 К метан сохраняет стабильность, а при 2000 К более энергетически выгодной оказывается смесь этана и водорода. Этот анализ показывает, что ключевым фактором, приводящим к фазовому превращению, является добавочная вибрационная энтропия этана, которая в расчёте на моль метана составляет 53 кДж моль⁻¹. Прочие вклады в энтропию — трансляционный и ротационный, хотя и сравнимые по величине с вибрационным, оказались практически неизменными как для метана, так и для смеси этана и водорода (в работе [19] все компоненты рассматривались во флюидной фазе). Это замечание следует иметь в виду при экстраполяции расчёта на более высокие давления и/или другие продукты фазового превращения (например, алмаз), поскольку для твёрдых веществ необходимо учитывать только вибрационный вклад в энтропию. Так что в таком случае метан может оказаться более энергетически выгодным за счёт большего энергетического вклада в потенциал Гиббса.

Как видно из приведённого обзора литературы, проблема стабильности углеводородов далека от своего

решения, а полученные экспериментальные данные оказываются достаточно разрозненными и зачастую противоречивыми. Также при анализе экспериментальных данных необходимо иметь в виду возможные каталитические эффекты от деталей реакционной ячейки и её открытость/закрытость для молекулярного водорода. В частности, отсутствие водорода в продуктах распада [20, 25] можно было бы объяснить его уходом из реакционного объёма. Кроме того, в области небольших давлений и температур, в области стабильности графита, результаты могут отличаться принципиально. В недавней работе [27] было показано, что пиролиз бензола и других полиароматических веществ с выделением водорода и графитизированного углерода начинается при температурах ниже 1000 К в области давлений до 8 ГПа. Это противоречит данным [28, 29], где в той же $P-T$ -области наблюдалась как полимеризация бензола, так и гидрирование дисперсного графита с образованием графана (гидрографита). По всей видимости, решающую роль в расхождении полученных результатов сыграло различие в конструкции экспериментальной ячейки, представляющей собой тефлоновую ампулу в одном случае [27] и капсулу из благородных металлов или меди в двух других [28, 29].

3. Наноалмазы из углеграфитовых материалов

При изучении прямого превращения графита в алмаз под давлением без использования растворителей углерода было установлено, что алмазы "охотнее" образуются в углеграфитовых материалах с разупорядоченной структурой, чем в совершенном графите, благодаря присутствию предпочтительных мест (pre-existing nuclei) [1]. Алмазы размером менее 1 мкм были синтезированы при давлениях 10–14 ГПа и температурах выше 1300 °С. Идея о появлении алмазов из разупорядоченного углерода получила дальнейшее развитие в работах [30–32]. Поскольку температура начала образования алмаза понижалась с увеличением степени беспорядка в структуре графитоподобных материалов [30, 32], было сделано предположение, что предпочтительными местами для зарождения алмаза являются труднографитируемые углеродные кластеры с sp^3 -гибридизованным углеродом. Полученные алмазы были нанометрового размера, менее 100 нм.

Для совершенного по структуре графита механизм образования алмаза предполагает протекание двухстадийного процесса мартенситного превращения графита в лонсдейлит — плотную форму углерода с гексагональной структурой, и последующей его диффузионной трансформации в алмаз [33]. Для аморфного или разупорядоченного в структурном отношении углерода стадия графитизации (т.е. образования совершенного графита) не является обязательным условием для образования алмаза; в этом случае предполагается диффузионная перестройка в алмаз труднографитируемых кластеров с sp^3 -гибридизованным углеродом [34]. В целом, из-за низкой диффузионной подвижности атомов углерода с ковалентными связями в твёрдой фазе размеры образующихся нанокристаллов ограничены величиной 5–30 нм [33, 34].

К настоящему времени из углеграфитовых материалов синтезированы компактные образцы поликристал-

лических наноалмазов с высокими физико-механическими свойствами инструментального и конструкционного назначения [35]. Получение индивидуальных кристаллов из разупорядоченного углерода, в том числе легированных примесью, пока ещё ожидает своего времени, хотя примеры синтеза легированных бором поликристаллических наноалмазов уже имеются [36, 37]. Относительно медленное превращение (минуты) углеграфитовых материалов в наноалмаз при давлениях 9–15 ГПа и температурах 1300–1900 °С [34] является благоприятным обстоятельством для разработки контролируемой технологии синтеза индивидуальных нанокристаллов. Из разупорядоченных углеродных материалов, содержащих легирующий элемент, могут быть получены нанокристаллы алмаза с оптически активными примесно-вакансионными центрами, включая такие, как Sn–V [38, 39], Pb–V [40] или с участием редкоземельных элементов [41], которые трудно создать в обычных ростовых CVD [42] и HPHT [43] процессах (HPHT — High-Pressure High-Temperature, процессы при высоких давлениях и температурах). Предполагается, что в двойных системах легче осуществить легирование алмаза элементами с низким химическим сродством к углероду (Sn, Pb) в отсутствие конкурирующих примесей [39].

4. Синтез нано- и микрокристаллов алмазов из углеводородов

Уменьшение потенциального барьера образования алмазов из углеводородов по сравнению с прямым переходом графита в алмаз позволяет снизить параметры их синтеза и использовать существующие HPHT-технологии для массового получения наноалмазов. Ещё одно преимущество синтеза из углеводородов — это возможность варьировать размер кристаллов алмаза от

нескольких нанометров до сотен микрометров благодаря более высокой диффузионной подвижности углерода в водородсодержащей ростовой среде. Из углеводородов в присутствии легирующих элементов были получены кристаллы с высоким совершенством структуры и уникальными оптическими характеристиками примесных центров на основе кремния [6, 44], азота [44], германия [45–47]. На примере перспективного для квантовых приложений GeV-центра в алмазе было изучено влияние изотопического замещения углеродной матрицы и примеси на тонкую структуру бесфононной линии и фононных повторений примесно-вакансионных дефектов в поглощении и люминесценции [46, 47]. Показано, что природа изотопических сдвигов при изотопическом $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ замещении матрицы связана с изменением энергии чисто электронного перехода, а при изотопическом замещении примеси — с изменением кривизны её колебательного потенциала в основном и возбуждённых электронных состояниях (рис. 1) [46].

Поскольку исследования оптических свойств были проведены в основном на микрокристаллических алмазах с незначительной долей нанокристаллов, а массовый синтез наноалмазов осуществлён пока только в единичных экспериментах [48–50], говорить о состоянии технологического уровня в этой сфере ещё рано. Тем не менее успешный массовый синтез легированных бором и чистых от примесей наноалмазов из борорганического соединения 9-BBN ($\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{B}_2$ 9-борабицикло[3.3.1]нонан димера) [48, 49] (рис. 2, 3) и адамантана [50] (рис. 4) при давлениях 8–9 ГПа и температурах 1000–1400 °С указывает на возможное скорое решение этой проблемы.

Остановимся на нескольких ключевых моментах в получении нано- и микрокристаллических алмазов из углеводородов, которые следует учитывать при разра-

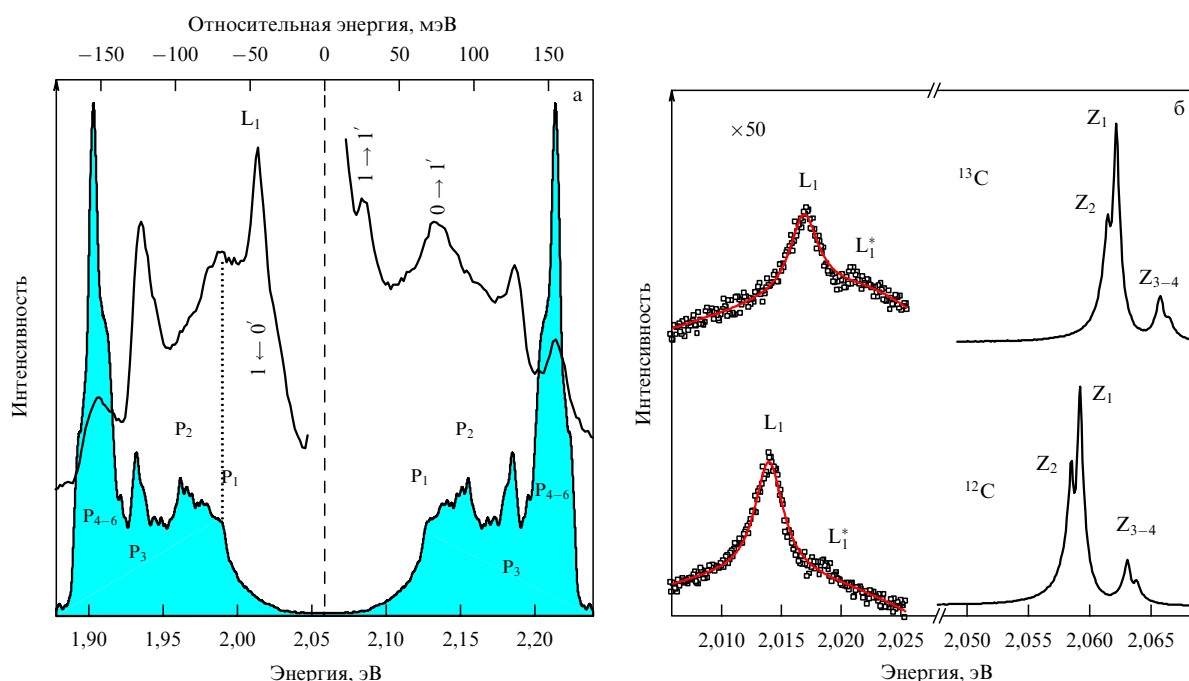


Рис. 1. Иллюстрация оптических эффектов, вызванных разностью кривизны потенциальной поверхности в основном и возбуждённом состоянии примесного атома [46, 47]. (а) Разница боковых полос (сплошная кривая) бесфононной линии GeV-центра (2,059 эВ) в поглощении (правая часть графика) и люминесценции (левая часть). (б) Большой изотопический сдвиг бесфононной линии Z_{1-4} , вызванный замещением атомов углерода, также во многом обусловлен разностью кривизны потенциальных поверхностей в основном и возбуждённом состоянии.

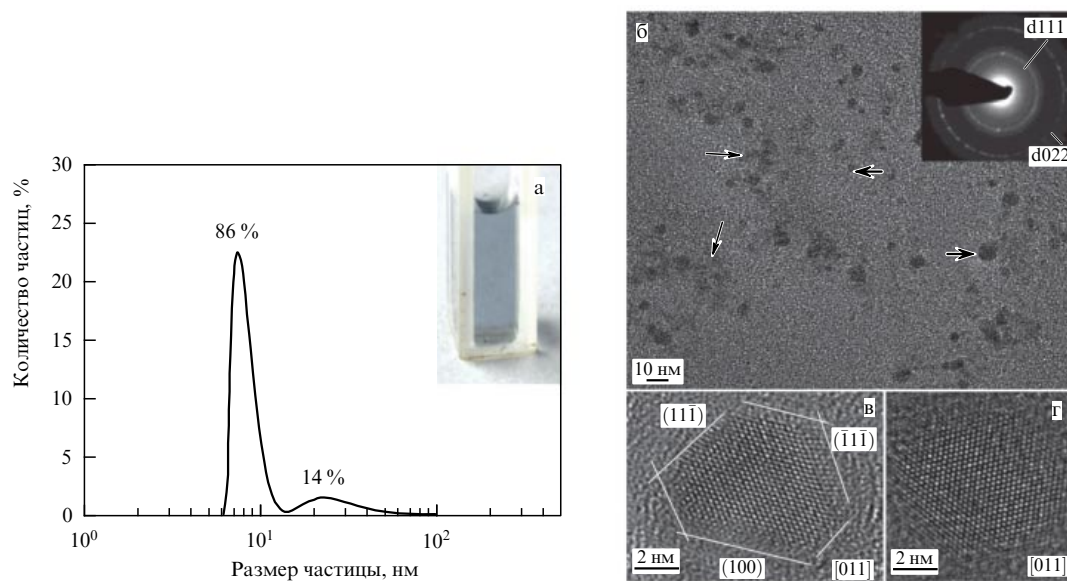


Рис. 2. (а) Распределение по размерам легированных бором наноалмазов, полученных из 9-BBN при 1550 К и 8–9 ГПа. Размеры наноалмазов определялись методом динамического светорассеяния в воде. (б–г) Светлопольные изображения нанокристаллов, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии. (б) Толстыми и тонкими стрелками показаны наноалмазы и нанографит соответственно. На вставке электронограмма: кольца соответствуют отражениям от плоскостей алмаза (111) и (220). (в, г) Алмазные нанокристаллы, вид вдоль оси [110] [48].

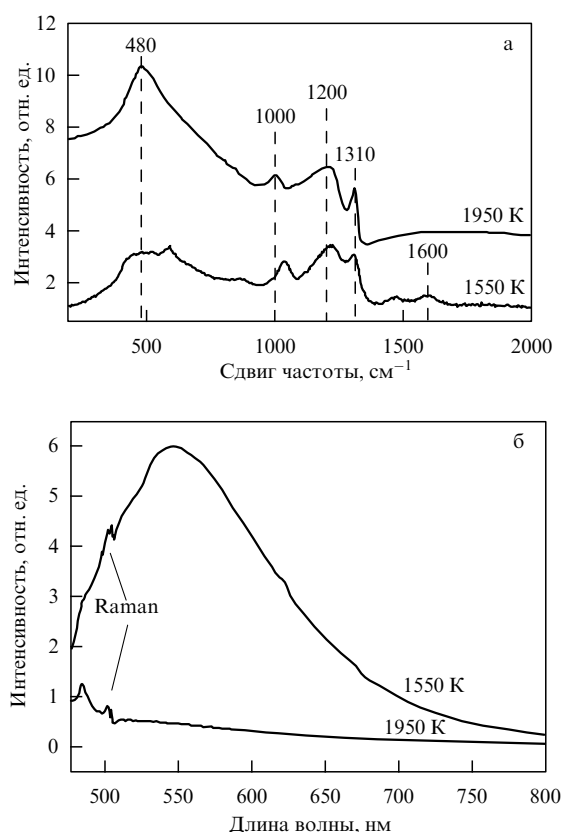


Рис. 3. Спектры комбинационного (рамановского) рассеяния (а) и фотолюминесценции (б) легированных бором наноалмазов (1550 К) и микрокристаллов (1950 К) [48].

ботке технологии массового синтеза наноалмазов при высоких статических давлениях.

В работах Венторфа [1] и Онодеры [31, 51] было обнаружено влияние исходной структуры углеводоро-

дов на их поведение при высоких давлениях и температурах. В работе [1] были выделены два температурных режима образования алмазов в зависимости от структуры углеводородов. Из насыщенных углеводородов алмазы были получены при температурах около 1300 °С, а из ароматических углеводородов в этих условиях образовывался графит, который превращался в алмаз при более высоких температурах, порядка 2000 °С. Было показано [31, 51], что в "низкотемпературном режиме" синтеза при давлениях, не превышающих 10 ГПа, из углеводородов с мостиковой структурой (sp^3 -гибридизованным углеродом) образуются наноалмазы размером около десятка нанометров. По аналогии с синтезом наноалмазов из углеграфитовых материалов было выдвинуто предположение, что местами зарождения кристаллов алмаза служат образующиеся в процессе карбонизации углеводородов труднографитируемые углеродные кластеры с sp^3 -гибридизованным углеродом. Ограничение по размеру получаемых кристаллов — около десятка нанометров — и слабая зависимость размера кристаллов от продолжительности эксперимента при температурах синтеза до 1300–1400 °С указывают на диффузионный характер превращения в твёрдой фазе. Следует иметь в виду, что в "низкотемпературном режиме" синтеза, кроме диффузионной перестройки в твёрдой фазе, может происходить перекристаллизация углерода в флюидной фазе с образованием совершенного графита [52–54], тогда как "каталитические" свойства ростовой среды в отношении превращения графита в алмаз проявляются при температурах выше 1300–1400 °С [26, 50]. Очевидно, что температурные особенности перекристаллизации углерода в флюидной фазе связаны напрямую с величинами потенциальных барьеров образования критических зародышей графита и алмаза в присутствии водорода (метана).

Таким образом конкурирующие процессы диффузионной перестройки в твёрдой фазе и перекристаллиза-

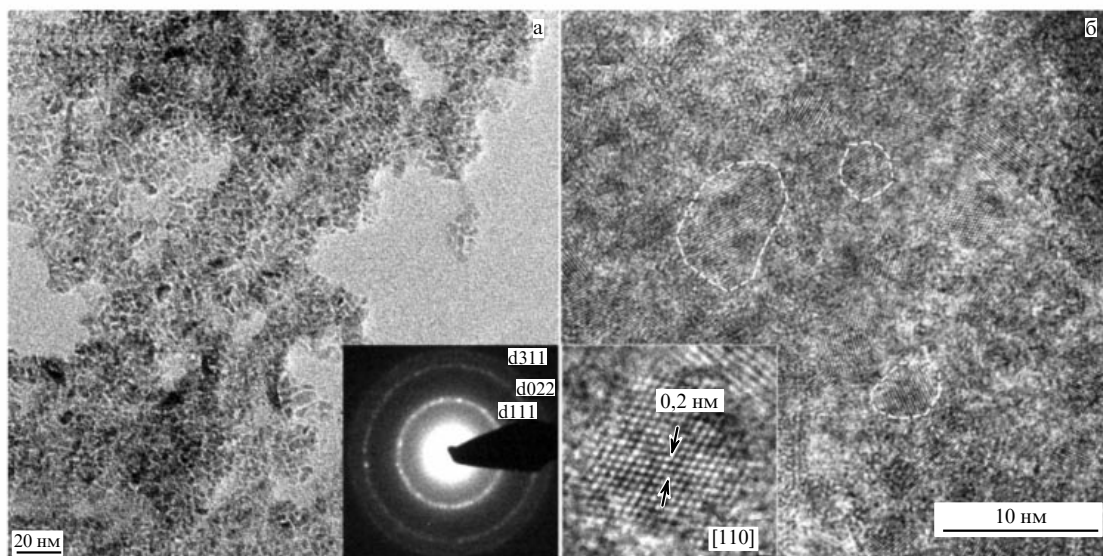


Рис. 4. (а, б) Полученные просвечивающей электронной микроскопией светопольные изображения нанокристаллов, синтезированных из адамантана при 8–9 ГПа и 1600 К. На вставке рис. а показана электронограмма наноалмаза с тремя дифракционными кольцами (111), (220) и (311). На рисунке б штриховыми линиями выделены кристаллы алмаза. На вставке рис. б показан кристалл алмаза с совершенной структурой вдоль оси [110] [48].

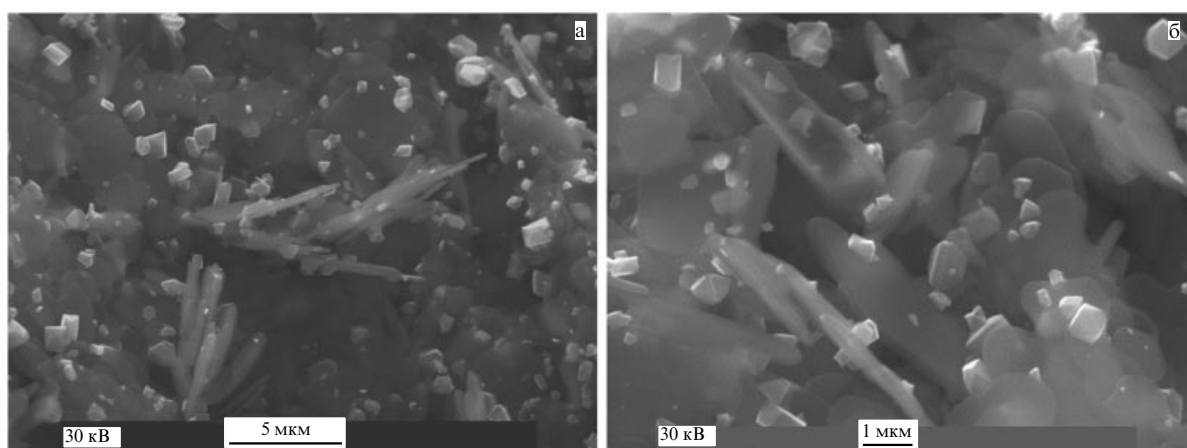


Рис. 5. Микрофотографии алмазов (а) и графита (б), полученных из адамантана при 8–9 ГПа и 1700–1900 К.

ции углерода во флюидной фазе в графит, по-видимому, и определяют, что именно образуется из насыщенных (мостиковых) углеводородов при "докритических" температурах синтеза. Величина давления, так же как и для синтеза микрокристаллического алмаза из ароматических соединений, продолжает играть здесь немаловажную роль; устойчивый синтез наноалмазов, по-видимому, идёт при давлениях не ниже 8–9 ГПа [49, 50], хотя имеется информация о их синтезе и при давлениях около 6 ГПа [51]. В "высокотемпературном режиме" синтеза может происходить доращивание образовавшихся при низких температурах наноалмазов и зарождение новых кристаллов из пересыщенной углеродом водородсодержащей ростовой среды, в том числе на существующих графеновых подложках (рис. 5). Как наиболее вероятный сценарий (см. раздел 2), транспорт углерода, приводящий к образованию алмаза, может быть описан следующими реакциями:



или



Поскольку реакция разложения метана при давлениях менее 10 ГПа маловероятна, транспорт углерода скорее описывается уравнениями (3), (4), например с образованием этана C_2H_6 или этилена C_2H_4 . Образование этана из метана наблюдали в экспериментах с алмазными наковальнями, присутствие водорода не было обнаружено [19, 25].

Результаты ранних работ ИФВД РАН с участием Воронова [52, 53], а также последующих работ с участием Давыдова [55, 56] по изучению поведения углеводородов под давлением находятся в серьёзном противоречии с данными работ Венторфа и Онодеры. В работах ИФВД РАН влияние молекулярной структуры на температуру начала карбонизации и синтеза алмаза из углеводородов не было обнаружено, алмазы образовывались в микрокристаллической форме при температу-

рах 1000–1300 °С, при которых в экспериментах Онодэры и Венторфа были получены наноалмазы и графит. Для образования микрокристаллического алмаза был предложен механизм разложения интеркалированного метаном графита — промежуточного продукта карбонизации углеводородов. Различие в результатах экспериментов с предшественниками было объяснено влиянием кинетических факторов, обусловленных большей прозрачностью по водороду графитовой капсулы по сравнению с металлическими капсулами, использованными в экспериментах при получении наноалмазов.

На наш взгляд, наиболее реалистичными объяснениями заявленных низких температур синтеза микрокристаллов алмаза могли быть неточности в определении температуры и изменение состава ростовой среды в результате взаимодействия метана или водорода с материалом контейнера CaCO_3 . Например, в карбонатных водных растворах синтез микрокристаллов алмаза наблюдали при температурах ниже 1200 °С [57], тогда как в "чисто" водородной среде их появление надёжно фиксируется только при температурах выше 1300–1400 °С [26, 50]. Следует также отметить, что механизм синтеза алмаза из интеркалированного метаном графита скорее является не очень удачной интерпретацией роли образующегося в процессе карбонизации метана.

Руководствуясь "интеркаляционным" механизмом синтеза алмаза, трудно объяснить наблюдаемые в эксперименте обычные для роста кристаллов закономерности. Однако несомненным достижением ранних работ ИФВД РАН является основанное на измерениях убыли массы образцов (нафталина, адамантана) очень важное для дальнейших исследований заключение, что при разложении углеводородов образуется метан, а не водород, как считалось ранее [54]. Другим важным достижением было выделение этапов карбонизации углеводородов при 8 ГПа на примере нафталина и адамантана: до температур 300 °С наблюдалось образование аморфных состояний без изменения состава, в интервале 450–700 °С — образование двухфазной системы разупорядоченной углеродной фазы — метан, при температурах 700–1000 °С кристаллизовался совершенный графит [52, 53]. В разупорядоченной углеродной фазе, по-видимому, сохраняется некоторое количество водорода в качестве примеси, стабилизирующей sp^3 -углеродные кластеры [55].

Представления о механизме образования наноалмазов из органических соединений, предложенные Онодэрой [31], нашли подтверждение в недавних работах ИФВД РАН по синтезу наноалмазов из 9-BBN [49], адамантана [50] и смеси нафталина с фторированным графитом [58]. Во всех трёх случаях синтез наноалмазов объясняется образованием при разложении органических соединений труднографитируемых наноуглеродных кластеров с разупорядоченной структурой. Наилучшая иллюстрация синтеза наноалмазов из разупорядоченного углерода была предложена в работе Екимова [49], где изучалось влияние исходной структуры борсодержащих углеводородов на синтез алмаза. Наноалмазы были получены при температурах 800–1400 °С только из соединения с мостиковой структурой, тогда как из соединений с ароматической системой в этих же условиях образовывался только графит (рис. 6). Отличительной особенностью карбонизации мостикового соединения является образование неупорядоченной углеродной фазы, устойчивой до температур 1250–1400 °С.

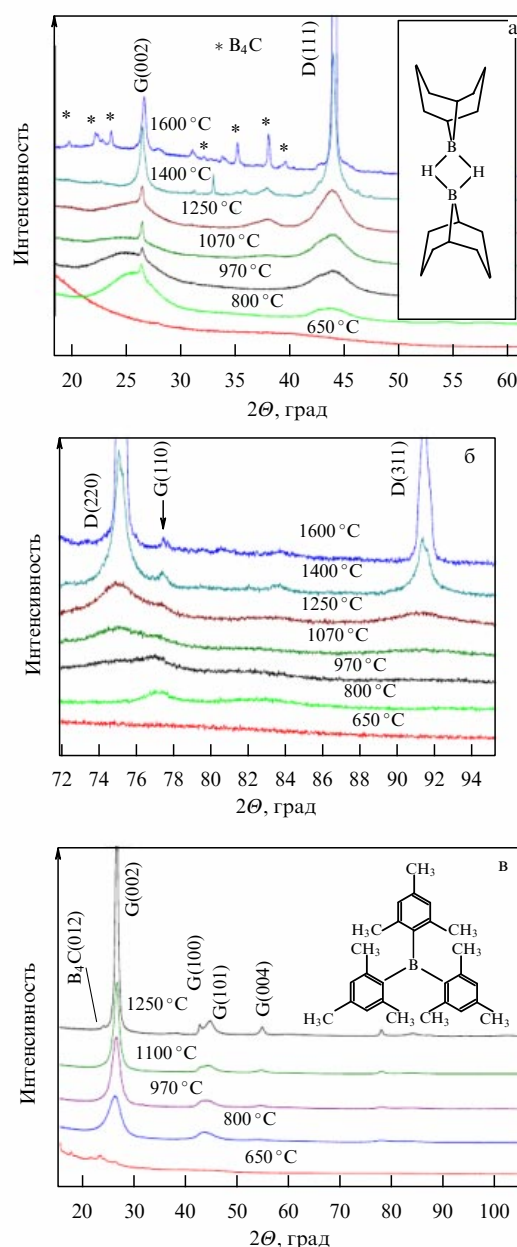


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы, демонстрирующие эволюцию фазового состава образцов, полученных из 9-BBN (а, б) и $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{B}$ тримезитилборана (в) при нагреве при давлении 8–9 ГПа.

Эволюция состава образцов при нагреве, прослеженная с использованием метода рентгеновской дифракции, указывает на то, что именно в этой фазе происходит зарождение и рост наноалмазов (рис. 6, 7). Образование микрокристаллов алмаза было зафиксировано при температурах выше 1400–1600 °С как из мостикового (рис. 8), так и из ароматических соединений.

К сожалению, на сегодняшний день невозможно предсказать, из каких углеводородов с мостиковой структурой можно осуществить синтез наноалмазов при давлениях ниже давления прямого перехода углеродных материалов в алмаз (11 ГПа [59, 60]). Так, например, из адамантана получение наноалмазов идёт труднее, чем в случае синтеза из 9-BBN, несмотря на то что углеродный каркас адамантана, по сути, представляет собой элемент алмазной решётки. В то же время

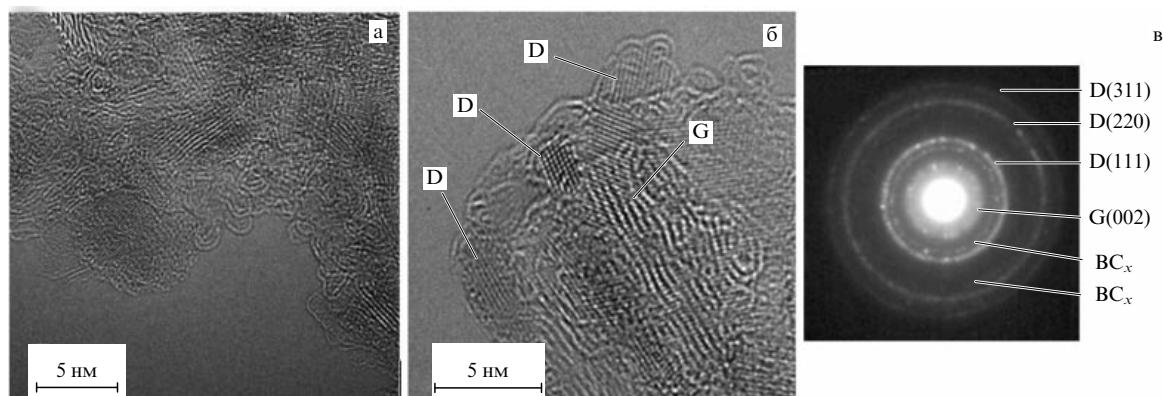


Рис. 7. Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения образца, полученного из 9-BBN при 1520 К и 8–9 ГПа: (а, б) светлопольные изображения, D — алмаз, G — графит. (в) Электронограмма образца: D (311), D(220), D(111), G(002) и BC_x — дифракционные кольца алмаза (D), графита (G) и карбида бора (BC_x) соответственно.

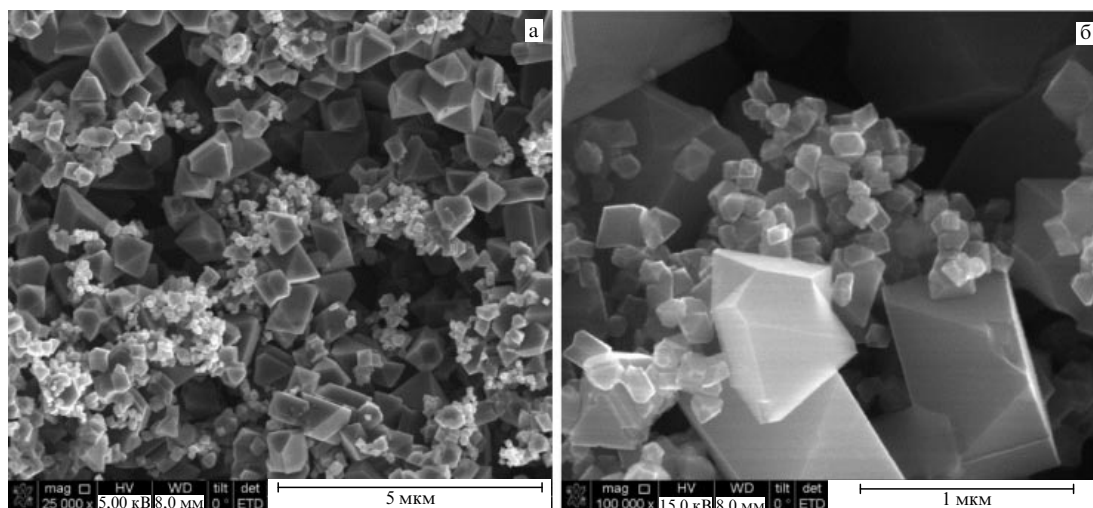


Рис. 8. Характерные микро- (а) и субмикрористаллы (б) алмаза, полученные из 9-BBN при 1900 К и 8–9 ГПа.

влияние добавочных химических элементов, особенно входящих в состав углеродных циклов — гетероатомов, на процессы карбонизации органических соединений может иметь труднопредсказуемый характер и разнонаправленный эффект, в их влиянии на зарождение и рост кристаллов алмаза ещё предстоит разобраться. Так, присутствие атомов бора в углеродном цикле, по-видимому, способствует карбонизации с образованием sp^3 -гибридизованных углеродных кластеров и наноалмазов [49]. Азот, наоборот, стимулирует кристаллизацию графита и затрудняет синтез алмаза [1]; кислород приводит к снижению температуры синтеза алмаза и росту микрокристаллов в образующемся водном флюидном растворе [61].

5. Заключение

Проведённый анализ литературных данных указывает на возможность осуществления массового синтеза наноалмазов при высоких статических давлениях. Показано, что наиболее перспективным направлением синтеза является получение наноалмазов из разупорядоченных углеродных материалов и углеводородов с мостиковой структурой, а также смесей органических соединений,

обеспечивающих образование труднографитируемых углеродных кластеров — предшественников зарождения наноалмазов. Было продемонстрировано, что наиболее вероятным механизмом, приводящим к синтезу алмаза из углеводородов, является их пиролиз с выделением метана, который обеспечивает переход из sp^2 - в sp^3 -гибридизованную форму углерода.

Благодарности. Авторы признательны В.В. Бражкину за интерес, проявленный к нашей работе, и её поддержку. Авторы также благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку по проектам 17-52-50075 и 16-02-01120.

Список литературы

1. Wentorf R H (Jr.) *J. Phys. Chem.* **69** 3063 (1965)
2. Даниленко В В *ФТТ* **46** 581 (2004); Danilenko V V *Phys. Solid State* **46** 595 (2004)
3. Pezzagna S et al. *New J. Phys.* **13** 035024 (2011)
4. Aharonovich I et al. *Rep. Prog. Phys.* **74** 076501 (2011)
5. Екимов Е А, Кондрин М В *УФН* **187** 577 (2017); Ekimov E A, Kondrin M V *Phys. Usp.* **60** 539 (2017)
6. Jantzen U et al. *New J. Phys.* **18** 073036 (2016)
7. Sumiya H et al. *J. Cryst. Growth* **178** 485 (1997)

8. Kiflawi I, Kanda H, Lawson S C *Diamond Related Mater.* **11** 204 (2002)
9. Charles S J et al. *Phys. Status Solidi A* **201** 2473 (2004)
10. Field J E (Ed.) *The Properties of Natural and Synthetic Diamond* (London: Academic Press, 1992)
11. Zaitsev A M *Optical Properties of Diamond. A Data Handbook* (Berlin: Springer, 2001)
12. Яковлев Е Н, Воронов О А *Алмазы и сверхтвердые материалы* (7) 1 (1982)
13. Яковлев Е Н, Воронов О А, Рахманина А *Сверхтвердые материалы* (4) 8 (1984)
14. Яковлев Е Н и др. *Журн. физ. хим.* **59** 1517 (1985)
15. Астахов М, Зиганшина Р, Шалимов М *Изв. вузов. Черная металлургия* (3) 15 (1993)
16. Воронов О А, Рахманина А В *Неорган. материалы* **29** 623 (1993); Voronov O A, Rakhmanina A V *Inorg. Mater.* **29** 533 (1993)
17. Воронов О А и др. "Способ синтеза легированных алмазов", Авторское свидетельство SU1345581A (1985)
18. Kenney J F et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **99** 10976 (2002)
19. Spanu L et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108** 6843 (2011)
20. Benedetti L R et al. *Science* **286** 100 (1999)
21. Zerr A et al. *High Press. Res.* **26** 23 (2006)
22. Kolesnikov A, Kutcherov V G, Goncharov A F *Nature Geosci.* **2** 566 (2009)
23. Lobanov S S et al. *Nature Commun.* **4** 2446 (2013)
24. Ree F H J. *Chem. Phys.* **70** 974 (1979)
25. Hirai H et al. *Phys. Earth Planet. Interiors* **174** 242 (2009)
26. Sokol A G et al. *Diamond Related Mater.* **10** 2131 (2001)
27. Chanyshv A D et al. *Cryst. Growth Des.* **18** 3016 (2018)
28. Kondrin M V et al. *CrystEngComm* **19** 958 (2017)
29. Antonov V E et al. *Carbon* **100** 465 (2016)
30. Onodera A, Higashi K, Irie Y J. *Mater. Sci.* **23** 422 (1988)
31. Onodera A, Suito K, in *Science and Technology of High Pressure. Proc. of the Intern. Conf. on High Pressure Science and Technology, AIRAPT-17, Honolulu, Hawaii, 25–30 July, 1999* (Eds M H Mangh-nani, W J Nellis, M F Nicol) (Hyderabad: Univ. Press, 2000)
32. Higashi K, Onodera A *Physica B* **139–140** 813 (1986)
33. Sumiya H et al. *J. Mater. Sci.* **39** 445 (2004)
34. Le Guillou C et al. *Carbon* **45** 636 (2007)
35. Sumiya H, Harano K, Irifune T *Rev. Sci. Instrum.* **79** 056102 (2008)
36. Shatskiy A et al. *Rev. Sci. Instrum.* **80** 023907 (2009)
37. Sumiya H et al. *Diamond Related Mater.* **70** 7 (2016)
38. Iwasaki T et al. *Phys. Rev. Lett.* **119** 253601 (2017)
39. Ekimov E A, Lyapin S G, Kondrin M V *Diamond Related Mater.* **87** 223 (2018)
40. Trusheim M E et al., arXiv:1805.12202
41. Magyar A et al. *Nature Commun.* **5** 3523 (2014)
42. Sedov V S et al. *Diamond Related Mater.* **72** 47 (2017)
43. Ekimov E A et al. *Mater. Lett.* **193** 130 (2017)
44. Давыдов В А и др. *Письма в ЖЭТФ* **99** 673 (2014); Davydov V A et al. *JETP Lett.* **99** 585 (2014)
45. Ekimov E A et al. *Письма в ЖЭТФ* **102** 811 (2015); *JETP Lett.* **102** 701 (2015)
46. Ekimov E A et al. *Phys. Rev. B* **95** 094113 (2017)
47. Ekimov E A et al. *Phys. Rev. B* **97** 045206 (2018)
48. Ekimov E A et al. *Adv. Mater.* **27** 5518 (2015)
49. Ekimov E et al. *Phys. Status Solidi A* **213** 2582 (2016)
50. Ekimov E A et al. *ChemNanoMat* **4** 269 (2018)
51. Onodera A, Suito K, Morigami Y *Proc. Jpn. Acad. B* **68** 167 (1992)
52. Воронов О А, Рахманина А В *Неорганические материалы* **33** 735 (1997); Voronov O A, Rakhmanina A V *Inorg. Mater.* **33** 375 (1997)
53. Воронов О А, Рахманина А В *Неорганические материалы* **28** 1408 (1992); Voronov O A, Rakhmanina A V *Inorg. Mater.* **28** 1113 (1992)
54. Воронов О А и др. *ДАН СССР* **274** 100 (1984)
55. Davydov V A et al. *Carbon* **42** 261 (2004)
56. Davydov V A et al. *Carbon* **44** 2015 (2006)
57. Pal'yanov Yu N et al. *Nature* **400** 417 (1999)
58. Davydov V A et al. *Carbon* **90** 231 (2015)
59. Bundy F P J. *Chem. Phys.* **38** 631 (1963)
60. Sumiya H *SEI Tech. Rev.* (74) 15 (2012)
61. Kondrina K M et al. *Diamond Related Mater.* **83** 190 (2018)

Nontraditional synthesis of nano- and microcrystal diamonds under high static pressures

E.A. Ekimov, M.V. Kondrin

Vereshchagin Institute for High Pressure Physics, Russian Academy of Sciences,
Kaluzhskoe shosse 14, 108840 Troitsk, Moscow, Russian Federation
E-mail: ekimov@hppi.troitsk.ru, mkondrin@hppi.troitsk.ru

Diamond synthesis from organic materials under high pressure performed for the first time more than half a century ago is now in high demand for the needs of nanoelectronics and biomedicine due to the possibility of obtaining nanodiamonds of high structural perfection. Institute for High Pressure Physics RAS being a pioneer in diamond synthesis in metallic solutions and unconventional media is a recognized leader in the promotion of new trends in the synthesis of nanodiamonds free from metallic impurities. In this short review we consider a most likely scenario of hydrocarbon carbonization with the formation of nano- and microcrystal diamonds.

Keywords: diamonds, synthesis, high pressure, organic compounds, nanodiamonds

PACS numbers: **62.50. – p**, 81.05.ug, 81.40.Vw

Bibliography — 61 references

Received 2 July 2018

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **189** (2) 208–216 (2019)

Physics–Uspekhi **62** (2) (2019)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.04.038375>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2018.04.038375>