

## МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ АЛМАЗНОГО НАНОКОМПОЗИТА В ПРОЦЕССЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ ФУЛЛЕРИТА $C_{60}$ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

В.В.Бражкин, А.Г.Ляпин, Р.Н.Волошин, С.В.Попова, Ю.А.Клюев<sup>+</sup>,  
А.М.Налетов<sup>+</sup>, С.К.Бейлисс<sup>1)\*</sup>, А.В.Сапелкин\*

Институт физики высоких давлений РАН  
142092 Троицк, Московская обл., Россия

<sup>+</sup> ВНИИАЛМАЗ, 119110 г.Москва, Россия

\* Solid State Research Center, De Montfort University  
Leicester, LE1 9BH, England

Поступила в редакцию 27 апреля 1999 г.

Представлены результаты исследования превращения фуллерит  $C_{60}$  – алмаз под давлением через промежуточные трехмерно-полимеризованные и аморфные фазы. Обнаружено, что при обработке фуллерита  $C_{60}$  при давлениях 12–14 ГПа и температурах  $\sim 1400^\circ\text{C}$  происходит формирование нанокристаллического композита графит – алмаз с содержанием алмазной компоненты больше 50%. При меньших температурах ( $700\text{--}1200^\circ\text{C}$ ) образуются наноконпозиты из алмазоподобной ( $sp^3$ ) и графитоподобной ( $sp^2$ ) аморфных фаз. Оказалось, что полученные наноконпозиты имеют чрезвычайно высокие механические характеристики: твердость, сравнимую с показателями для лучших монокристаллов алмаза, а трещиностойкость в два раза превышающую алмазную. Обсуждаются механизм превращения фуллерита  $C_{60}$  в наноконпозиты на основе алмаза и причины высоких механических характеристик этих наноконпозитов.

PACS: 62.20.Pn, 62.50.+p, 81.30.-t, 81.60.Hv

1. Алмаз и алмазосодержащие материалы привлекают чрезвычайное внимание исследователей и технологов благодаря присущим им уникальным механическим свойствам. Искусственные алмазы синтезируются обычно из стабильной при нормальных условиях фазы углерода – графита. В то же время, как с точки зрения фундаментальных исследований, так и для технологических приложений огромный интерес представляет изучение возможности синтеза алмаза из метастабильных углеродных фаз. Получение новой сильно метастабильной упорядоченной фазы углерода – фуллерита  $C_{60}$  в макроскопическом количестве [1] привело к новым возможностям для синтеза алмазоподобных фаз углерода [2].

Прямое превращение графит – алмаз без применения специальных катализаторов по кинетическим причинам происходит вдали от линии термодинамического равновесия ( $T > 2000\text{K}$  при  $P \sim 12\text{ГПа}$ ) [3]. Метастабильные фазы углерода, такие как сажи, фуллериты, карбины, имеют условное термодинамическое равновесие с алмазом при давлениях заметно ниже, чем давление равновесия алмаз – графит. Для фуллерита  $C_{60}$  условное равновесие с алмазом достигается вообще при отрицательных давлениях [4]. Однако уменьшение давления термодинамического равновесия не означает еще снижения давления (или температуры) реального перехода, так как важнейшую роль для реального структурного превращения играют кинетика и мик-

<sup>1)</sup> S.C.Bayliss

роскопический механизм перехода. С этой точки зрения крайне интересно исследовать превращение фуллерита  $C_{60}$  в алмаз.

Ранее было установлено, что нагревание фуллерита  $C_{60}$  при различных давлениях приводит к одномерной (1D), двухмерной (2D) или трехмерной (3D) полимеризациям молекулярного кристалла, а при дальнейшем нагреве полимерные фазы превращаются в аморфные модификации углерода с разрушением молекулярной структуры  $C_{60}$  [3, 5–8]. Получаемый из  $C_{60}$  аморфный углерод имеет заметную долю атомных  $sp^3$ -состояний при давлениях 8–9 ГПа, где наблюдается кроссовер между индуцируемой температурой 2D и 3D полимеризациями [8, 9]. Однако аморфная сетка становится преимущественно четырехкратно координированной лишь с давлений 12–13 ГПа [4, 8, 9]. В результате заметный выход алмазов из  $C_{60}$  без промежуточной графитизации может быть реализован кинетически лишь при  $P > 12$  ГПа.

Известно, что многие механические свойства поликристалла улучшаются при уменьшении размера зерна (см. [10] и ссылки в этой работе). В этой связи синтез нанокompозитов на основе алмаза вызывает огромный интерес. Однако обычные методы компактирования алмазных порошков не приводят к получению композитов с высокими механическими характеристиками из-за остаточной пористости, химических примесей и остаточных напряжений на границах зерен. Альтернативный путь получения нанокристаллического состояния – кристаллизация соответствующей аморфной фазы. Специфика углеродных аморфных модификаций заключается в том, что среднее координационное число в них может изменяться фактически от 2 до 4 [9]. Естественно полагать, что аморфные фазы с большей долей четырехкратно координированных  $sp^3$ -состояний более предпочтительны для получения алмазных нанокompозитов. До настоящего времени аморфные модификации углерода с большой долей  $sp^3$ -состояний синтезировались лишь в виде тонких пленок [11]. Обсуждавшиеся выше превращения фуллерита  $C_{60}$  открывают новые возможности для получения объемных образцов аморфного алмазоподобного углерода. Целью настоящей работы являлось исследование превращения фуллерит – алмаз через промежуточную аморфную фазу, а также исследование механических свойств алмазных нанокompозитов.

2. Синтез образцов проводился из порошка фуллерита с содержанием  $C_{60}$  не менее 99.9% и с размером кристаллических зерен  $\sim 100$  нм. Для создания высокого давления была использована камера "тороид" с модифицированным профилем. Камера позволяла получать давление до 14 ГПа в объеме до 20 мм<sup>3</sup>. Для уменьшения истечения катленитовой прокладки между камерами высокого давления и достижения максимального давления на границе камера – прокладка использовался порошок  $Fe_2O_3$  микронной фракции, который увеличивал трение. Нагревание осуществлялось пропусканием тока через нагреватель, в котором размещался контейнер из Pt с образцом фуллерита (спрессованный в цилиндр 2 мм высотой и 2 мм диаметром порошок  $C_{60}$ ). Структура полученных образцов исследовалась методом рентгеновской дифракции ( $Cu K\alpha$  и  $Cr K\alpha$ ). Плотность образцов определялась пикнометрическим методом. Исследование механических свойств проводилось методом вдавливания алмазных пирамидок Виккерса при нагрузках до 5.5 Н. Расчеты величин твердости по Виккерсу  $H_v$  и критического коэффициента интенсивности напряжений (трещиностойкости)  $K_{Ic}$  проводились в соответствии с методикой, предложенной в [12] и успешно применявшейся для исследования сверхтвердых материалов.

3. На рис.1 представлены данные рентгеновской дифракции для некоторых аморфных и нанокристаллических образцов. Для сравнения приведена дифракци-

онная картина образца, полученного разупорядочением  $C_{60}$  при  $P = 8$  ГПа, то есть в области 1D и 2D полимеризаций, кривая 1, на рис.1. Данная кривая соответствует разупорядоченному графитоподобному состоянию, что подтверждает и плотность этого образца  $\approx 2.2$  г/см<sup>3</sup>. Существенно иные дифракционные картины наблюдаются для аморфных образцов, полученных при 12.5–13.5 ГПа (в области 3D полимеризации). Широкий аморфный пик около  $3 \text{ \AA}^{-1}$  указывает на наличие значительной доли атомов в  $sp^3$ -состояниях (в дальнейшем мы будем ссылаться на такие образцы, как алмазоподобные аморфные). Это соответствует высокой плотности образцов и чрезвычайно высокой их твердости (таблица).

**Плотность  $\rho$ , твердость  $H_v$  и трещиностойкость  $K_{Ic}$  (измеренные при различных нагрузках на индентер  $P$ ) аморфных и нанокompозитных образцов, синтезированных из  $C_{60}$  при различных давлениях  $P_{syn}$  и температурах  $T_{syn}$**

$P_{syn}$ (ГПа)	$T_{syn}$ (°C)	$\rho$ (г/см <sup>3</sup> )	$P$ (Н)	$H_v$ (ГПа)	$K_{Ic}$ (МН/м <sup>3/2</sup> )
12.5	600	2.8	1.96	68 ± 5	–
			5.42	88 ± 5	8.3 ± 1.3
12.5	750	2.9	1.96	61 ± 6	5.9 ± 0.7
			–	3.64	84 ± 4
12.5	900	3.2	1.96	93 ± 14	7.9 ± 0.3
			–	5.42	62 ± 3
12.5	1400	3.05	1.96	119 ± 15	10 ± 2
			–	5.42	66 ± 5
13	800	3.1	4.54	122 ± 9	24 ± 5
13.5	900	3.1	3.43	68 ± 4	9.5 ± 1
13.5	1000	3.4	3.43	125 ± 8	9.6 ± 0.7
			–	4.54	79 ± 8
±0.5 ГПа	±20%	±0.15 г/см <sup>3</sup>			

Необходимо отметить, что механизм формирования аморфной фазы при  $P = 12.5 - 13.5$  ГПа существенно отличается от механизма разупорядочения в области низкомерной полимеризации ( $P \leq 8$  ГПа). Действительно, постепенная 3D полимеризация завершается формированием аморфной фазы, в дифракционной картине которой отсутствует пик в районе  $2 \text{ \AA}^{-1}$ , соответствующий графитоподобной преимущественно слоистой упаковке атомов (сравни кривые 1 и 2, рис.1). Лишь при более высоких температурах появлялся дифракционный пик, близкий к рефлексу (002) графита, но смещенный вправо по углу (кривая 3). Соответствующее межплоскостное расстояние  $\approx 3 \text{ \AA}$  на 10% меньше, чем расстояние между плоскостями в графите  $\approx 3.3 \text{ \AA}$ . Ширина аморфных пиков позволяет оценить длину среднего порядка  $l$  в разупорядоченной фазе, используя соотношение  $l \sim 2\pi/\Delta Q$ , где  $\Delta Q$  – полуширина пика в единицах волнового вектора рассеяния (в случае поликристалла аналогичная оценка дает характерный размер кристаллита). Соответствующий расчет дает 7–10  $\text{ \AA}$  для алмазоподобных (преимущественно  $sp^3$ ) областей и 15–20  $\text{ \AA}$  для графитоподобных.

Таким образом, увеличение температуры синтеза приводит к формированию аморфного  $sp^2 - sp^3$  нанокompозита. Такая интерпретация подтверждается результатами сканирующей электронной микроскопии (рис.2). Аморфный образец, полученный при более низких температурах, представляет однородное вещество на микронном масштабе, тогда как высокотемпературный образец имеет сложную макроскопическую морфологию. Изменение морфологии образцов связано с перестройкой

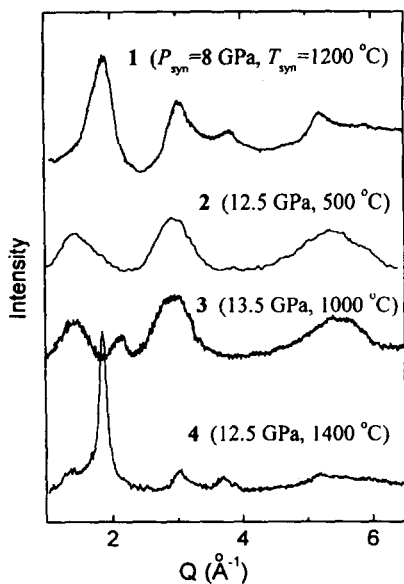


Рис.1. Картины рентгеновской дифракции (с вычтенным фоном) для аморфных и нанокompозитных образцов, полученных нагреванием  $C_{60}$  до различных температур  $T_{syn}$  под давлением  $P_{syn}$  (ГПа) с последующей закалкой. Интенсивность представлена как функция волнового вектора рассеяния  $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$

структуры на наномасштабе, в то время как на больших масштабах образец остается аморфным. Кристаллизация аморфного нанокompозита начинается при температуре около  $1400^\circ C$  (кривая 4, рис.1). При этой температуре формируются кристаллиты алмаза заметного размера, так как наряду с дифракционным пиком (111) появляются слабые рефлексы (220) и (311), а также кластеры графита, так как пики графитоподобной фазы смещаются к точным положениям рефлексов (002) и (004) графита. Оценка размеров кристаллитов из ширины рентгеновских пиков дает  $\sim 50 \text{ \AA}$  для графита и  $\sim 25 \text{ \AA}$  для алмаза.

Данные для твердости и трещиностойкости аморфных и нанокompозитных образцов представлены в таблице и на рис.3, где показаны также точки, соответствующие 3D полимерам разной плотности и графитоподобным разупорядоченным фазам. Нужно отметить общую тенденцию в поведении твердости, рост  $H_v$  с увеличением плотности углеродных фаз (рис.3), причем наши результаты находятся в хорошем согласии с данными  $H_v(\rho)$  для аморфных углеродных пленок [11]. Широкий разброс полученных значений твердости не позволяет установить систематической зависимости от величины нагрузки или типа фазы. Тем не менее точности измерений достаточно, чтобы заключить, что для нанокompозитных фаз с плотностью в интервале  $3.0\text{--}3.4 \text{ г/см}^3$  наблюдается заметное повышение твердости до величин, характерных для алмаза. При этом трещиностойкость таких фаз может превосходить в 2 раза алмазные значения  $7\text{--}10 \text{ МН/м}^{3/2}$  [14] (см. таблицу).

4. Хотя формальное термодинамическое равновесие фуллерита  $C_{60}$  с алмазом находится при отрицательных давлениях, реальная структурная эволюция фуллерита под давлением определяется кинетическими факторами. В частности, при давлениях до 8 ГПа переход фуллерит – алмаз происходит через графитизацию, так же как и для аморфных саж [14]. Однако если графитизация саж наблюдается по крайней мере до 15 ГПа [14], то в случае  $C_{60}$  ситуация радикально изменяется уже при 12–13 ГПа. Формирование аморфной фазы с высокой долей  $sp^3$ -состояний (до 80%) происходит в этом интервале давлений при рекордно низких температурах  $\sim 500^\circ C$ . Выпуклая форма сферических молекул определяет возможность их эффективного сближения

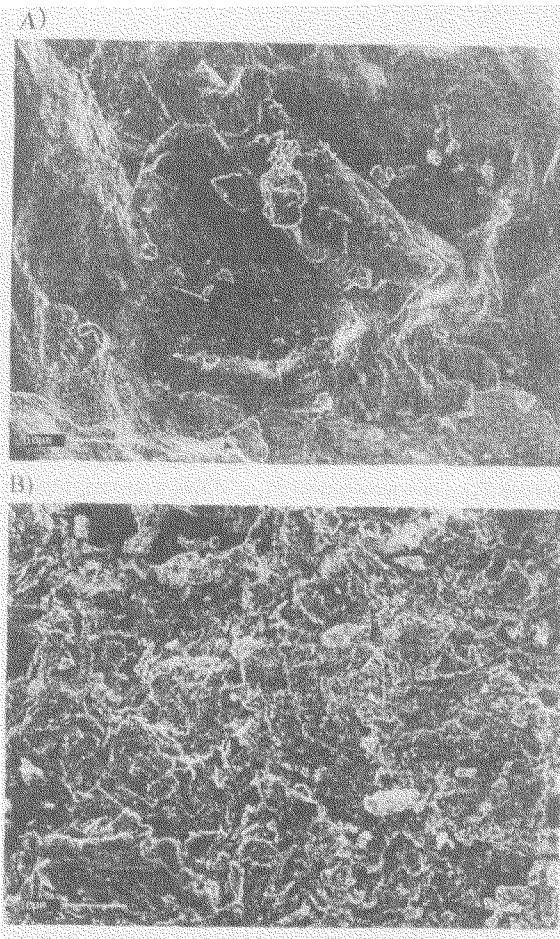


Рис. 2. Фотографии поверхности, полученные электронной сканирующей микроскопией, от аморфных алмазоподобного (А) и нанокompозитного (В) образцов

под давлением и высокую способность к формированию ковалентных связей между молекулами с появлением  $sp^3$ -состояний. В то же время чрезвычайная устойчивость молекул  $C_{60}$  препятствует образованию графитоподобных кластеров. При этом формирование разупорядоченной сетки атомов из 3D полимеров происходит, по-видимому, без разрыва заметного количества ковалентных связей исходных молекул  $C_{60}$  как структурных единиц.

Повышение температуры синтеза приводит, очевидно, к пространственной сепарации  $sp^2$ - и  $sp^3$ -атомов (что просто выгодно энергетически) и формированию вначале аморфных, а затем кристаллических нанокompозитов графит–алмаз. Выход наноалмазов при кристаллизации такого аморфного состояния достигает 50–80%. При этом соответствующая температура кристаллизации ( $\sim 1200 - 1400^\circ C$ ) заметно ниже температуры прямого некаталитического превращения графит–алмаз при этих давлениях.

Обращают на себя внимание чрезвычайно высокие механические характеристики синтезируемых нанокompозитов, несмотря на то, что они содержат большую долю графитоподобных кластеров. Заметим, что нанокристаллические компакты алмаза, получаемые по стандартной технологии [15], имеют механические характеристики ( $H_v \sim 25$  ГПа и  $K_{1c} \sim 4 - 6$  МН/м $^{3/2}$ ), в 2–3 раза уступающие показателям для монокристалла алмаза. Имеется несколько причин того, что в нашем случае на-

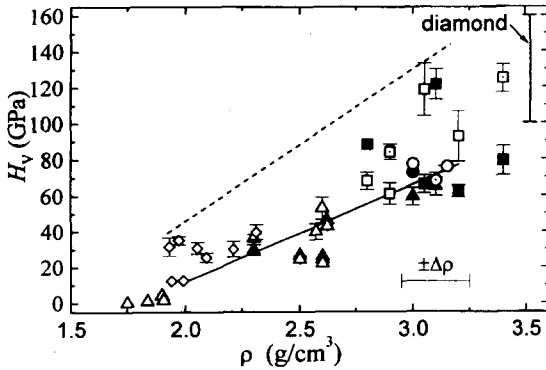


Рис.3. Зависимость твердости от плотности для углеродных фаз, полученных из  $C_{60}$ : треугольники – 3D полимеры, ромбы – графитоподобные аморфные фазы, круги – алмазоподобные аморфные фазы, квадраты –  $sp^2 - sp^3$  наноккомпозиты. Светлые символы соответствуют нагрузке на индентер  $\approx 2$  Н, с точкой в центре –  $\approx 3.5$  Н и черные –  $\approx 5$  Н. Данные для алмаза [13] взяты для нагрузок 2–5 Н. Сплошная линия отвечает зависимости для аморфных пленок [11], штриховая является, по-видимому, границей максимально достижимых значений твердости для углеродных фаз, полученных из  $C_{60}$ .

нокомпозиты имеют высокую твердость: 1) размер нанокластеров, по-видимому, близок к оптимальному (см. [10]), чтобы препятствовать движению дислокаций; 2) "гомогенный" характер формирования наноккомпозитов из больших кристаллов фуллерита приводит к отсутствию на границах нанокластеров напряжений, нанопор и примесей; 3) графитоподобные кластеры сами по себе обеспечивают высокие механические характеристики, так как графитоподобные фазы, получаемые еще при более низких давлениях, имеют достаточно высокую твердость ( $\sim 40$  ГПа, см. рис.3); 4) высокая доля алмазоподобных кластеров приводит к перколяции жесткости по ним и формированию жесткого каркаса.

Таким образом, метод получения алмазосодержащих наноккомпозитов через аморфизацию фуллерита  $C_{60}$  и последующую кристаллизацию без промежуточной графитизации чрезвычайно перспективен. Весьма вероятно, что при более высоких давлениях 15–20 ГПа можно получить алмазные наноккомпозиты с меньшей долей графитоподобных кластеров и более высокими механическими характеристиками.

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 99-02-17408 и 98-02-16325) и NATO Linkage Grant НТЕСН. LG972832 .

1. W.Kraetschmer, L.D.Lamb, K.Fostiropoulos, and D.Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
2. M.Núñez-Regueiro, L.Abello, G.Lucazeau, and J-L.Hodeau, *Phys. Rev.* **B46**, 9903 (1992).
3. E.Yu.Tonkov, *High Pressure Phase transformations*, A Handbook 1-2, Gorgon and Breach, Philadelphia, 1992.
4. В.В.Бражкин, А.Г.Ляпин, Ю.В.Антонов и др., Письма в ЖЭТФ **62**, 328 (1995).
5. M.Núñez-Regueiro, L.Marques, J-L.Hodeau et al., *Phys. Rev. Lett.* **74**, 278 (1995).
6. L.Marques, J-L.Hodeau, M.Núñez-Regueiro, and M.Perroux, *Phys. Rev.* **B54**, R12633 (1996).
7. В.В.Бражкин, А.Г.Ляпин, С.В.Попова, Письма в ЖЭТФ **64**, 755 (1996).
8. V.V.Brazhkin, A.G.Lyapin, S.G.Lyapin et al., *Rev. High Pressure Sci. Technol.* **7**, 817 (1998).
9. A.G.Lyapin, V.V.Brazhkin, S.G.Lyapin et al., *Phys. Stat. Sol. (b)* **211**, 401 (1999).
10. S.Barnett and A. Madan, *Physics World*, January 1998, p. 45.
11. M.Weiler, S.Sattel, T.Giessen et al., *Phys. Rev.* **B53**, 1594 (1996).
12. A.R.Evans and T.R.Wilshaw, *Acta Metall.* **24**, 939 (1976).
13. А.В.Курдюмов, В.Г.Малоговец, Н.В.Новиков и др., *Полиморфные модификации углерода и нитрида бора*, справочник, М.: Металлургия, 1994.
14. A.Onodera, Y.Irie, K.Higashi et al., *J. Appl. Phys.* **69**, 2611 (1991).
15. K.Kondo, S.Kukino, and H.Hirai, *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 97 (1996).