06

# Механизм синтеза макроскопических монокристаллов из алмазных наночастиц при высоких давлениях и температурах

© Е.Д. Эйдельман [1,2], А.Я. Вуль [1]

[1] ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
[2] Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: Eidelman@mail.ioffe.ru

*Поступило в Редакцию 4 октября 2024 г.*
*В окончательной редакции 17 ноября 2024 г.*
*Принято к публикации 30 ноября 2024 г.*

Предложен механизм образования субмикронных монокристаллов алмаза из алмазных наночастиц при высоких давлении и температуре (HPHT-синтез) в присутствии некоторых соединений, содержащих C−O−H-группы, без использования металла-катализатора. Механизм основан на представлении, что в определенных условиях при пиролизе таких соединений создается дополнительное (относительно приложенного статического) давление, обеспечивающее синтез и приводящее к образованию макроскопических монокристаллов.

**Ключевые слова:** HPHT-синтез алмаза, алмазные наночастицы, макроскопические монокристаллы.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.07.60071.20139

В [1,2] впервые экспериментально показано, что при использовании в качестве реакционной смеси порошка алмазных наночастиц детонационного синтеза размером около 4 nm (DND4) и добавок в виде соединений, содержащих C−O−H-группы, с последующей обработкой при высоком давлении 5−8 GPa и температуре 1300−1800 °C (HPHT-синтез) синтезируются алмазные монокристаллы размером до 15 $\mu$m. Указанные давление и температура недостаточны для хорошо известного синтеза алмаза из графита в присутствии металла-катализатора (см., например, [3]).

Авторам известны две гипотезы, объясняющие синтез субмикронных монокристаллов алмаза (MDSC) в указанных условиях.

Первая гипотеза [2] предполагает, что формирование MDSC из наночастиц DND4 при указанных технологических условиях происходит по механизму ориентированного присоединения, рассмотренному в [4]. Этот механизм предполагает присоединение частиц DND4 друг к другу по принципу „грань к грани". В таком механизме органические соединения служат средой, облегчающей ориентацию наночастиц DND4 относительно друг друга [2].

Второй предлагаемый механизм синтеза связывает формирование MDSC с растворением частиц DND4 в сверхкритической жидкости углеводородов с последующей рекристаллизацией [5,6].

Ни одна из этих гипотез не объясняет наблюдаемую пространственную неоднородность формирования микрокристаллов. Результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показывают, что синтез MDSC происходит в отдельных, малых по сравнению с размером образца областях — „порах-гнездах"(рис. 1, $a, b$).

Рассмотрим детали синтеза [7,8] с точки зрения предлагаемой модели (рис. 2).

Модель основана на гипотезе, предполагающей превышение $P-T$-параметров в локальных областях — замкнутых порах. В этих областях значения давления $P = P_0 + \Delta P$ больше, чем средние по объему камеры высокого давления значения $P_0$, и соответствуют области кристаллизации алмаза (рис. 3).

При оценке величин $P$ и $T$ предполагаем, что указанные выше соединения, содержащие C−O−H-группы, введенные в реакционную смесь, при достижении некоторой температуры переходят в сверхкритическое состояние — флюид. При оценке давления такой флюид можно рассматривать и как жидкость, и как газ.

Примем для качественной оценки дополнительного давления, что флюид — это идеальный газ [9,10]. Тогда увеличение давления, определяемое добавкой, введенной в реакционную смесь $\Delta P_s$, вычисляется как

$$\Delta P_s = \frac{\rho}{M} RT.$$

В качестве примера приведем расчет этого дополнительного давления, возникающего в замкнутой поре при температуре $T \approx$ 1400 °C в случае добавки пентаэритрита $C(CH_2OH)_4$, имеющего молярную массу $M \approx$ 136 g/mol. Предполагается, что в этой поре пентаэритрит сохраняет плотность $\rho \approx$ 1.4 g/cm$^3$, которую имел при нормальных условиях. Подставляя $R \approx$ 8.3 J/(mol · K), получим $\Delta P_s \approx$ 0.12−0.13 GPa.

Очевидно, что в процессе нагревания соединение, содержащее C−O−H, распадается. Для пентаэритрита возможно несколько вариантов распада:

1) $C(CH_2OH)_4 = 4H_2 + CH_4 + 4CO$ (девять молекул);
2) $C(CH_2OH)_4 = 3CH_4 + 2CO + O_2$ (шесть молекул);
3) $C(CH_2OH)_4 = 3CH_4 + 2CO_2$ (пять молекул).

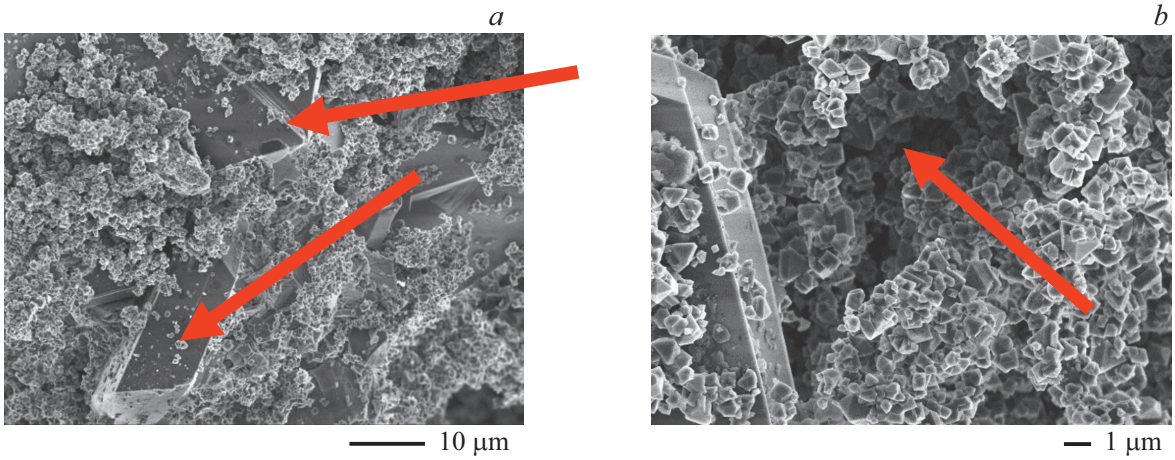


**Рис. 1.** СЭМ-изображения областей „пор-гнезд“, окруженных синтезированными алмазными монокристаллами микронных размеров. В качестве реакционной смеси для синтеза использовались детонационные алмазы с размером частиц около 4 nm и пентаэритрит при давлении 7 GPa и температуре 1400 °C. *a* — стрелками показаны микрокристаллы размером более 10 $\mu$m, *b* — стрелкой показана макропора, внутренняя поверхность которой покрыта выросшими микрокристаллами.

Приращение давления (в GPa) при разложении некоторых C–O–H-добавок

| Параметр | Добавка | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Этанол $C_2H_5OH$ | | Глицерин $C_3H_5(OH)_3$ | | Пентаэритрит $C(CH_2OH)_4$ | |
| Плотность при нормальных условиях, g/cm$^3$ | 0.79 | | 1.25 | | 1.39 | |
| Увеличение числа молекул после разложения | 10/3 | | 15/2 (в присутствии $C_2H_4$) | | 6 | |
| $T$, °C | После разложения в критической точке | После разложения до отдельных атомов | После разложения в критической точке | После разложения до отдельных атомов | После разложения в критической точке | После разложения до отдельных атомов |
| 1300 | 0.73 | 2.2 | 1.23 | 2.4 | 0.78 | 2.7 |
| 1500 | 0.96 | 2.9 | 1.50 | 2.8 | 0.95 | 3.1 |
| 1800 | 0.30 | 3.0 | 2.23 | 3.2 | 1.08 | 3.8 |

Очевидно, что возрастание давления прямо пропорционально числу молекул и для рассматриваемого случая пентаэритрита после распада находится в интервале $\Delta P = (5-9)\Delta P_s \approx 0.65-0.78$ GPa.

Приращение давления в присутствии добавки этанола, глицерина, пентаэритрита приведено в таблице. Представлены средние значения давлений.

Давление $\Delta P$, которое приведено в таблице, добавляется к статическому давлению. Общее суммарное давление может достичь и даже превысить давление, необходимое для протекания процесса кристаллизации алмаза из графита при температуре $T \approx 1200-1800$ °C (рис. 3).

Как видно из формул разложения на примере пентаэритрита, в критической точке не происходит разложения основной массы соединений, содержащих C–O–H-группы, до свободных атомов углерода. Тем не менее малая часть свободных атомов углерода образуется и участвует в формировании алмазных микрокристаллов. В случае если при используемых $P-T$-параметрах из соединений, содержащих C–O–H, не образуется свободных атомов углерода, то, как можно было ожидать в рамках предлагаемой модели, формирование алмазных микрокристаллов должно быть затруднено. Это подтверждается в эксперименте. При использовании в качестве добавки бензола, имеющего наибольшую энергию связи

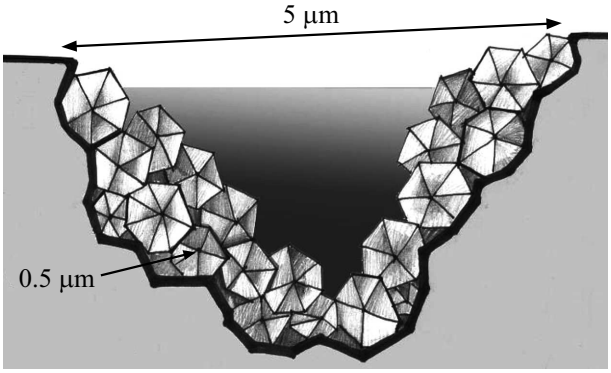


**Рис. 2.** Схематическое изображение единичной микропоры, внутренняя поверхность которой покрыта синтезированными алмазными микрокристаллами.

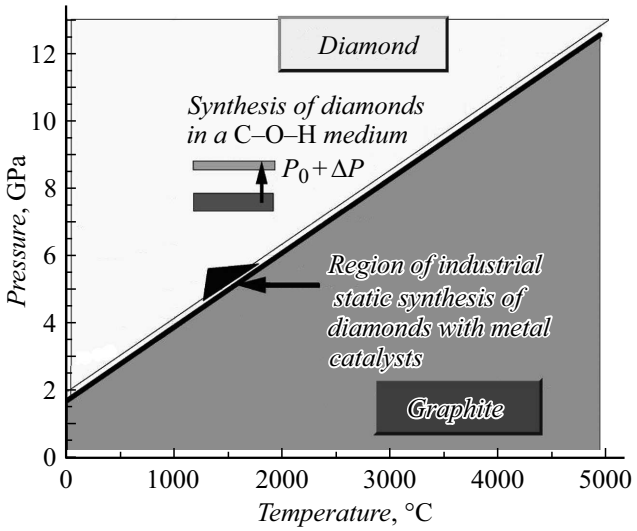


**Рис. 3.** Участок фазовой диаграммы углерода с указанием типичных $P-T$-областей промышленного синтеза алмаза из графита с использованием металла-катализатора и синтеза кристаллов MDSC из наночастиц DND4.

в молекуле по сравнению с энергией приведенных в таблице соединений, алмазные микрокристаллы не формируются.

Рассмотрим еще раз предположения, сделанные при построении предлагаемой модели.

При повышенном давлении в замкнутой микропоре ее стенки предполагались непроницаемыми для жидкости в сверхкритическом состоянии. В противном случае давление в поре в статическом режиме не должно отличаться от давления снаружи. При этом избыточное давление внутри поры не должно превышать предел прочности „на разрыв“ материала стенок. Такое предположение представляется нам оправданным, поскольку в реальных экспериментах по HPHT-синтезу алмаза сначала в камере создается высокое давление и только затем начинается нагрев, при этом время синтеза составляет единицы секунд [1,6]. Это означает, что материал стенок, по крайней мере некоторых пор, представляет собой формирующуюся алмазную фазу. Этот материал может быть непроницаем для сверхкритической жидкости, и его предел прочности достаточен для справедливости модели. Как известно, предел прочности на сжатие кристаллов синтетического алмаза составляет около 17 GPa.

При оценке избыточного давления в поре в модели используется формула состояния идеального газа. Это самое грубое предположение в предлагаемой модели. Вопрос о том, насколько оно корректно для сверхкритической жидкости, остается открытым. Мы полагаем, что это предположение не меняет качественно полученных результатов.

Итак, в работе предлагается модель образования субмикронных монокристаллов алмаза из алмазных наночастиц при высоких давлении и температуре (HPHT-синтез) в присутствии некоторых соединений, содержащих C–O–H-группы, без использования металла-катализатора. Обращает на себя внимание тот факт, что природные месторождения алмаза имеют форму гигантских трубок.

Модель основана на наблюдаемом эффекте пространственной неоднородности синтеза микрокристаллов, происходящего не равномерно по всему образцу, а в отдельных, малых по сравнению с размерами образца областях — „гнездах“, и на представлении о повышении давления результатов разложения соединений, содержащих C–O–H-группы, в замкнутых полостях — порах образца.

### Благодарности

Авторы признательны Ф.М. Шахову за многократные полезные обсуждения и критические замечания и Д.А. Саксееву за высококачественные результаты исследования микрокристаллов алмаза на сканирующем электронном микроскопе.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках проекта ФТИ им. А.Ф. Иоффе FFUG-2024-0019.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

[1] С.В. Кидалов, Ф.М. Шахов, А.В. Швидченко, А.Н. Смирнов, В.В. Соколов, М.А. Яговкина, А.Я. Вуль, Письма в ЖТФ, **43** (1), 21 (2017). DOI: 10.21883/PJTF.2017.01.44085.16417 [S.V. Kidalov, F.M. Shakhov, A.V. Shvidchenko, A.N. Smirnov, V.V. Sokolov, M.A. Yagovkina, A.Y. Vul', Tech. Phys. Lett., **43** (1), 53 (2017). DOI: 10.1134/S1063785017010084].

[2] A.T. Dideikin, E.D. Eidelman, S.V. Kidalov, D.A. Kirilenko, A.P. Meilakhs, F.M. Shakhov, A.V. Shvidchenko, V.V. Sokolov, R.A. Babunz, A.Ya. Vul, Diamond Relat. Mater., **75** (3), 85 (2017). DOI: 10.1016/j.diamond.2017.02.009
[3] F.P. Bundy, Science, **137**, 1057 (1962). DOI: 10.1126/science.137.3535.1057
[4] W. Lv, W. He, X. Wang, Y. Niu, H. Cao, J.H. Dickerson, Z. Wang, Nanoscale, **6** (5), 2531 (2014). DOI: 10.1039/C3NR04717B
[5] F.J. Humphreys, M. Hatherly, *Recrystallization and related annealing phenomena* (Elsevier, 2004), p. 451.
[6] F.M. Shakhov, A.M. Abyzov, K. Takai, J. Solid State Chem., **256**, 72 (2017). DOI: 10.1016/j.jssc.2017.08.009
[7] Ф.М. Шахов, С.В. Кидалов, П.Г. Баранов, Р.А. Бабунц, Д.А. Саксеев, А.Е. Алексенский, М.В. Байдакова, А.Я. Вуль, *Способ получения кристаллических алмазных* частиц, патент РФ № 2576055 (заявл. 09.12.2013, опубл. 27.02.2016).
[8] Ф.М. Шахов, С.В. Кидалов, А.Я. Вуль, *Способ получения кристаллических алмазных частиц*, патент РФ № 2628617 (заявл. 21.11. 2015, опубл. 21.08.2017).
[9] Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд, *Молекулярная теория газов и жидкостей* (ИИЛ, М., 1961). [J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird, *Molecular theory of gases and liquids* (Wiley, N.Y., 1954).].
[10] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Теоретическая физика. Статистическая физика*, 3-е изд., испр. (Наука, М., 1976), т. V, ч. I. [L.D. Landau, E.M. Lifshitz. *Statistical physics*, 3rd ed. (Elsevier, 1980), vol. 5, pt. 1.].