

11,17

## Влияние фуллеренов на энергию активации фазового перехода графит—алмаз

© Ф.М. Шахов<sup>1,2</sup>, С.В. Кидалов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, Finland

E-mail: Fedor.Shakhov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 27 ноября 2013 г.)

Показано, что модификация малыми концентрациями экстракта фуллеренов  $C_{60}$ – $C_{70}$  (от 0.045 wt.% до 0.225 wt.% от массы графита) графита, используемого при синтезе алмаза в присутствии металла катализатора Ni–Mn при давлении 5 GPa в интервале температур 1600–1800 K, приводит к снижению энергии активации фазового перехода графит—алмаз от  $160 \pm 40$  kJ/mol до  $100 \pm 40$  kJ/mol.

Работа поддержана грантом РФФИ № 12-02-00108-а.

### 1. Введение

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 [1,2], а также обнаружению низкотемпературной сверхпроводимости в алмазах, сильно легированных бором [3].

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.

Ранее нами было экспериментально показано [4], что модификация графита фуллеренами приводит к ускорению спонтанной кристаллизации алмаза из графита, что приводит к увеличению степени превращения графита в алмаз в 1.3 раза [5,6]. Предложенная нами модель [7] связывает указанный эффект с тем, что фуллерены инициируют возникновение центров кристаллизации (центров зародышеобразования). Снижение энергии активации процесса фазового перехода графит—алмаз может служить подтверждением указанной модели.

В настоящей работе экспериментально исследуется кинетика кристаллизации алмазов из графита, модифицированного фуллеренами, в присутствии металла катализатора. На основе модельных представлений опре-

деляются константы скорости реакции и энергии активации фазового перехода графита и графита, модифицированного фуллеренами, в алмаз.

### 2. Методика эксперимента

Методика эксперимента подробно описана в работах [4–6]. Для синтеза алмазов использовались порошок графита марки EG15 с размером частиц менее  $800 \mu\text{m}$ , эвтектический сплав никеля с марганцем (50 : 50) и экстракт фуллеренов — смесь фуллеренов  $C_{60}$  (~ 85 wt.%) и  $C_{70}$  (~ 15 wt.%). Использовалось два состава смеси:

- состав № 1: 70 wt.% графита + 30 wt.% Ni–Mn;
- состав № 2: 70 wt.% графита + 0.045 wt.%  $C_{60}$ – $C_{70}$  + 30 wt.% Ni–Mn).

Синтез алмазов проводился на гидравлическом прессе ДО137 при давлении 5 GPa в камерах высокого давления с рабочим объемом ~  $2 \text{cm}^3$ . Температура в камере высокого давления задавалась пропусканием переменного электрического тока через реакционную шихту.

Чтобы исключить возможные погрешности эксперимента по синтезу алмаза из немодифицированного 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 пресса для устранения погрешности, связанной с износом блок-матриц высокого давления. Для каждого пресс-спекания в процессе синтеза регистрировались 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 дальнейшее ра-

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

$T, K$	Состав № 1 (рис. 2, а и 3, а)			Состав № 2 (0.045 wt.% C <sub>60</sub> + C <sub>70</sub> ) (рис. 2, б и 3, б)		
	$\alpha, \%$	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

смотрение попали спеки, изготовленные в идентичных условиях (по величинам регистрируемых параметров). 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 для оценки выхода алмазов со спека.

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

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

### 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показана временная зависимость доли графита, перешедшего в алмаз в шихте, состоящей из 50 wt.% Ni–Mn и 50 wt.% графита, при давлении синтеза 5 GPa и температуре 1670 K.

Как было отмечено в работе [6], синтез алмазов в реакционной шихте происходит лишь при расплавлении металла-катализатора, о чем можно судить по изменению тока нагрева реакционной шихты. В данном случае алмазы появляются лишь на 18 секунде синтеза из-за конечной скорости нагрева реакционного объема (рис. 1).

Приведенные на рис. 1 экспериментальные данные позволяют определить константу скорости реакции  $k_r [s^{-1}]$  фазового перехода графит–алмаз в расплаве-растворе никель-марганцевого катализатора с помощью уравнения Аврами [8–10]

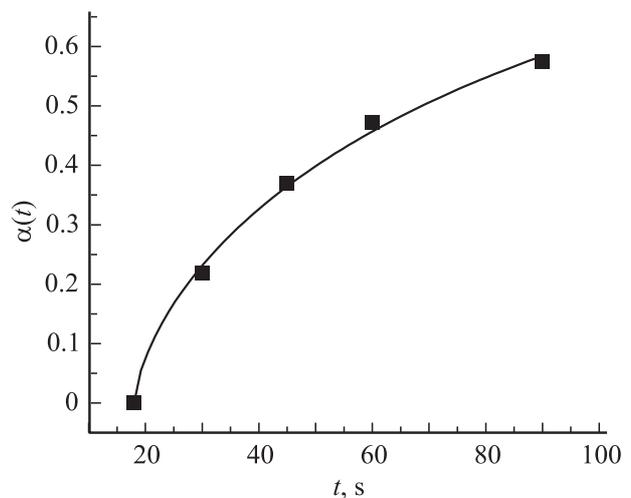
$$\alpha(t) = 1 - \exp(-(k_r t)^m), \quad (2)$$

где  $m$  — топологический параметр для реакций, происходящих по диффузионному механизму. Параметр  $m$  может меняться от 2.5 до 1.5 для объемного превращения (3D); от 2 до 1 для поверхностного превращения (2D) и от 1.5 до 0.5 для линейного превращения (1D).

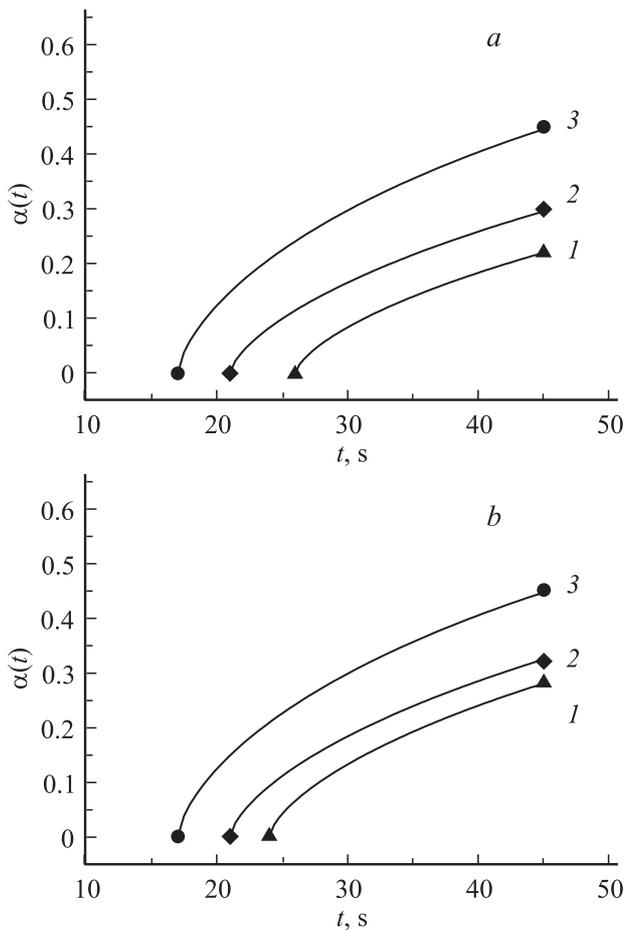
Уравнение (2) описывает фазовый переход в твердом теле. В этой модели предполагается, что реакция начинается с образования конечного количества центров превращения, которые произвольно распределены в объеме. Образование новой фазы происходит равномерно и

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. 1, методом наименьших квадратов определены константа скорости реакции  $k_r = 0.011 s^{-1}$  и параметр  $m = 0.67$ . Таким образом, можно сделать вывод, что рост алмаза из расплава металла-катализатора и графита происходит путем линейных превращений, т.е. присоединением атомов к растущей ступени. Степень 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 [6,11] на основании исследования распределений синтезированных алмазов по размерам было показано, что детонационные наноалмазы [11] и микропорошок натуральных алмазов (10–14  $\mu m$ ) [6], которые добавлялись в исходную смесь графита и металла-катализатора, являются центрами кристаллизации алмазов. Для подобных систем применение уравнения Аврами является не совсем корректным.



**Рис. 1.** Доля графита  $\alpha$ , перешедшего в алмаз за время синтеза  $t$  в шихте, состоящей из 50 wt.% Ni–Mn и 50 wt.% графита. Параметры синтеза:  $p = 5$  GPa,  $T = 1670$  K. Точками показаны экспериментальные значения, кривая построена с помощью уравнения (2) с параметрами  $k_r = 0.011 s^{-1}$ ,  $m = 0.67$ .



**Рис. 2.** Зависимость массовой доли графита  $\alpha$ , 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) при  $m = 0.67$ . а) — состав № 1, б) — состав № 2.

Как известно [12], константа скорости реакции связана с температурой синтеза уравнением Аррениуса

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

где  $A$  — предэкспоненциальный множитель,  $E_a$  — энергия активации и  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Для нахождения предэкспоненциального множителя  $A$  в уравнении Аррениуса необходимо определить температурную зависимость константы скорости реакции  $k_r$ . Для этого используем данные, представленные на рис. 2. Зафиксировав параметр реакции  $m$ , полученный по данным рис. 1, равным 0.67, можно однозначно определить константы скорости реакции  $k_r$  для различных температур синтеза по уравнению (2).

Экспериментальные значения доли графита, перешедшего в алмаз, от времени синтеза и описывающие эти данные кривые представлены на рис. 2.

В таблице приведены расчетные значения константы скорости реакции фазовых переходов графит–алмаз

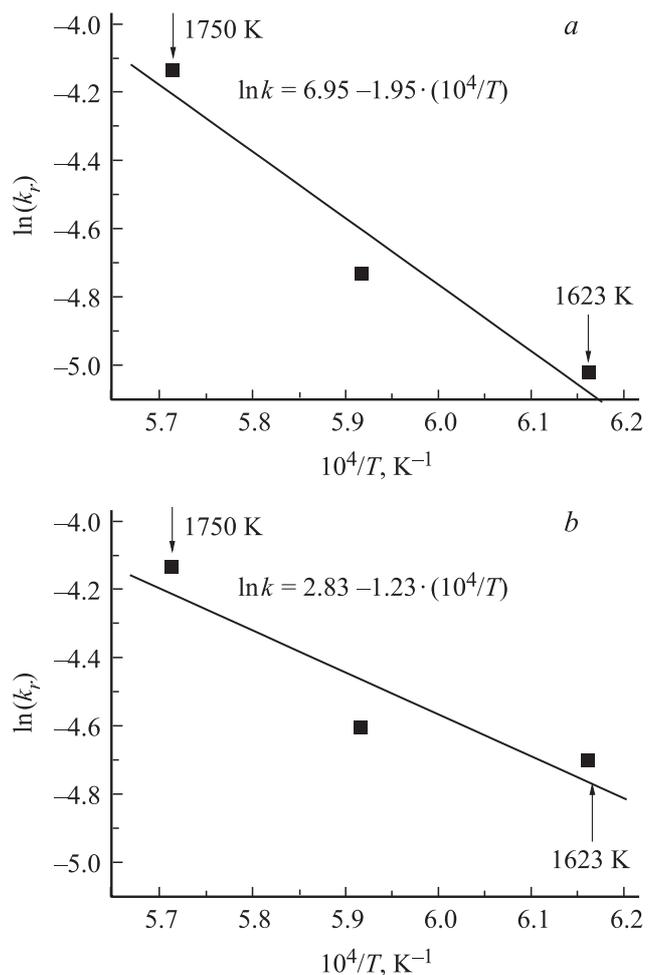
(состав № 1) и графит, модифицированный фуллеренами,–алмаз (состав № 2), происходящих при различных температурах.

На рис. 3 построены зависимости константы скорости реакции фазовых переходов графит–алмаз (состав № 1) и графит, модифицированный фуллеренами,–алмаз (состав № 2).

Для состава № 1:  
 $\ln(A) = 6.95 \pm 2.99$ ,  $E_a/R = (1.95 \pm 0.50) \cdot 10^4$  К (рис. 3, а),  
откуда  $E_a = 160 \pm 40$  кДж/мол.

Для состава № 2:  
 $\ln(A) = 2.83 \pm 3.26$ ,  $E_a/R = (1.23 \pm 0.54) \cdot 10^4$  К (рис. 3, б),  
откуда  $E_a = 100 \pm 40$  кДж/мол.

В работе [13] энергия активации фазового перехода графит–алмаз была оценена равной 112 кДж/мол. Для сравнения приведем некоторые характерные значения энергии: энергия кристаллической решетки алмаза 711.8 кДж/мол (сублимация), теплота плавления графита 100 кДж/мол, теплота плавления алмаза 120 кДж/мол и теплота плавления кремния 49.8 кДж/мол. Таким образом, найденная энергия активации фазового перехода



**Рис. 3.** Зависимость константы скорости реакции от температуры для фазового перехода графит–алмаз в шихте. а) — состав № 1, б) — состав № 2.

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

#### 4. Заключение

Определена энергия активации фазового перехода графит–алмаз для случая, когда фазовый переход происходит под давлением 5 GPa из графита марки EG15 (70 wt.%) в присутствии металла-катализатора (30 wt.%) — эвтектического сплава Ni–Mn. Она равна  $160 \pm 40$  kJ/mol.

Энергия активации фазового перехода графит–алмаз из аналогичной исходной шихты, модифицированной 0.045 wt.% экстракта фуллеренов C<sub>60</sub>–C<sub>70</sub>, составляет  $100 \pm 40$  kJ/mol. 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.

Авторы выражают благодарность В.М. Давиденко и В.А. Яшину за помощь в проведении эксперимента, Е.Д. Эйдельману за помощь в теоретическом осмыслении результатов и А.Я. Вулю за поддержку работы и полезное обсуждение.

#### Список литературы

- [1] A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, C. von Borczyskowski. *Science* **276** 5321 2012 (1997).
- [2] A. Krueger, J. Stegk, Y. Liang, L. Lu, G. Jarre. *Langmuir*. **24**, 4200 (2008).
- [3] E.A. Ekimov, V.A. Sidorov, E.D. Bauer, N.N. Mel'nik, N.J. Curro, J.D. Thompson, S.M. Stishov. *Nature* **428**, 542 (2004).
- [4] А.Я. Вуль, В.М. Давиденко, С.В. Кидалов, С.С. Орданьян, В.А. Яшин. *Письма в ЖТФ*. **27**, 9, 72 (2001).
- [5] V.M. Davidenko, S.V. Kidalov, F.M. Shakhov, M.A. Yagovkina, V.A. Yashin, A.Y. Vul. *Diamond Relat. Mat.* **13**, 2203 (2004).
- [6] С.В. Кидалов, Ф.М. Шахов, В.М. Давиденко, В.А. Яшин, И.Е. Богомазов, А.Я. Вуль. *ФТТ* **50**, 5, 940 (2008).
- [7] С.В. Кидалов, В.И. Соколов, Ф.М. Шахов, А.Я. Вуль. *ДАН* **404**, 2, 205 (2005).
- [8] M. Avrami. *J. Chem. Phys.* **7**, 1103 (1939).
- [9] M. Avrami. *J. Chem. Phys.* **8**, 221 (1940).
- [10] M. Avrami. *J. Chem. Phys.* **9**, 177 (1941).
- [11] С.В. Кидалов, Ф.М. Шахов, В.М. Давиденко, В.А. Яшин, И.Е. Богомазов, А.Я. Вуль. *Письма в ЖТФ*. **34**, 15, 16 (2008).
- [12] В. Штиллер. *Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика*. Мир, М. (2000). 176 с.
- [13] В.Б. Шипило, А.Г. Дутов, Н.В. Шипило, В.А. Комар, И.И. Азарко. *Сверхтвердые материалы* **4**, 46 (2003).