

03;05.3

Фазы быстрой закалки жидкого углерода

© А.Ю. Башарин, В.С. Дождииков, В.Т. Дубинчук,
А.В. Кириллин, И.Ю. Лысенко, М.А. Турчанинов

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва
Всероссийский институт минерального сырья, Москва
E-mail: ayb@iht.mpei.ac.ru

Поступило в Редакцию 3 декабря 2008 г.

В результате импульсного лазерного воздействия на образец из высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), помещенного в гелиевый газостат с давлением, превышающим давление в тройной точке углерода, и дальнейшей закалки полученной жидкой фазы со скоростью около 10^6 K/s формировался кратер с периодической пространственной структурой на поверхности. Методами комбинационного рассеяния света, микродифракции электронов и энергодисперсионного химического анализа исследованы состав и структура неграфитовых фаз приповерхностной области кратера. Обнаружено, что закаленный углерод преимущественно имеет гибридную структуру стеклоуглерода с высокой температурой термообработки, с включениями кристаллических карбина, чаюита и гибридной кубической фазы сверхплотного углерода (C_8). Гибридные фазы стеклоуглерода и C_8 как возможные продукты затвердевания жидкого углерода ранее в литературе не рассматривались.

PACS: 61.20.Ne, 81.05.Uw, 81.15.Lm, 64.70.P-

Структура жидкого углерода вблизи тройной точки (ТТ) кристалл–жидкость–пар экспериментально практически не исследована, что объясняется экстремальными значениями температуры в этой области. Так, в работе [1] приведено значение температуры тройной точки $T_{TP} \approx 5000$ К, а в работе [2] получено $T_{TP} \approx 4000$ К. Данные других экспериментальных работ располагаются между этими значениями. В этих условиях бурное развитие получило моделирование структуры методами молекулярной динамики (МД). В работе [3] экспериментально показано, что жидкий углерод при давлении менее 400 МПа имеет достаточно низкую плотность 1.2 g/cm^3 (для сравнения плотность графита равна 2.2 g/cm^3). В работе [4] путем МД-моделирования получено, что жидкий углерод низкой плотности имеет преимущественно

карбиноподобный ближний порядок. В работе [5] *in situ* методом высокоскоростной рентгеновской абсорбционной спектроскопии обнаружены преимущественно сопряженные связи между углеродными атомами в жидком углероде низкой плотности. Однако данных последней работы недостаточно для подтверждения результатов, полученных с помощью МД.

Важную информацию может дать изучение структуры неграфитовых фаз, образовавшихся при закалке жидкого углерода. При этом надо иметь в виду, что его сверхбыстрое охлаждение со скоростью $V \approx 10^{13}$ K/s приводит к аморфной структуре [6], а квазиравновесное охлаждение, как в работе [7], — к гексагональному графиту, в соответствии с фазовой диаграммой углерода [1]. В литературе имеются также сведения о получении карбина в этих условиях [2], однако приведенных структурных данных недостаточно для окончательного суждения.

Косвенные данные работ [8,9] позволяют предположить, что быстрая закалка со скоростями $V = 10^5 - 10^8$ K/s приведет к образованию кристаллических фаз неграфитовой структуры, если в жидкой фазе имеются зародыши таких фаз, а их размеры превышают критические. В [8] при закалке углеродных продуктов плазмохимического синтеза в этиленовой плазме при $V = 10^6 - 10^8$ K/s получены быстрозакаленные фазы не гексагональной, как можно было ожидать, а моноклинной и кубической сингоний. При затвердевании жидких сплавов [9] со скоростью $V \approx 10^5$ K/s образуются метастабильные кристаллические фазы. Важным условием образования неграфитовых кристаллических фаз является обеспечение гомогенной нуклеации, поскольку при автоэпитаксиальном росте, как правило, образуется графит [7]. Получение, исследование неграфитовых фаз быстрой закалки, изучение связи их структуры со структурой жидкого углерода низкой плотности являлось целью настоящей работы.

Для получения заданной скорости закалки образец из графита ВОПГ длиной 10 mm и сечением 1×3 mm, помещенный в газостат, наполненный гелием с давлением $p_{He} = 12$ МПа, заведомо превышавшим давление в ТТ (как по данным [1], так и по данным [2]), нагревался однократным лазерным импульсом длительностью около 1 ns. Образец устанавливался большей плоскостью перпендикулярно лазерному лучу. Для этих условий эксперимента скорость охлаждения определялась расчетным путем и составила примерно 10^6 K/s. Более подробное описание экспериментальной установки приведено в работе [10].

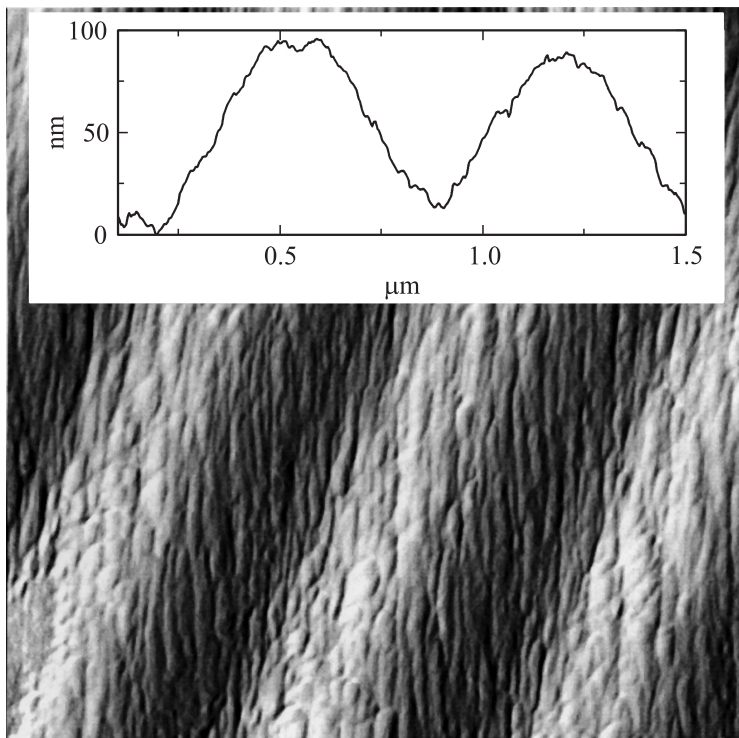


Рис. 1. АСМ-изображение ППС. Скан размером $2 \times 2 \mu\text{m}$, $p_{\text{He}} = 12 \text{ MPa}$. На вставке — профиль поверхности.

В результате лазерного воздействия на поверхности образца образовывался кратер диаметром около 1 mm. Его поверхность изучалась с помощью оптического микроскопа в режиме дифференциального интерференционного контраста (ДИК), растрового электронного микроскопа (РЭМ) и атомно-силового микроскопа (АСМ). Было установлено, что практически весь кратер покрыт областями эквидистантно расположенных полос, контрастирующих как во вторичных электронах, так и в оптическом диапазоне спектра. Фрагмент такой области показан на рис. 1. С помощью АСМ определен период структуры δ примерной величины $0.7 \mu\text{m}$. Близость δ к длине волны лазера ($1.06 \mu\text{m}$) дает возможность

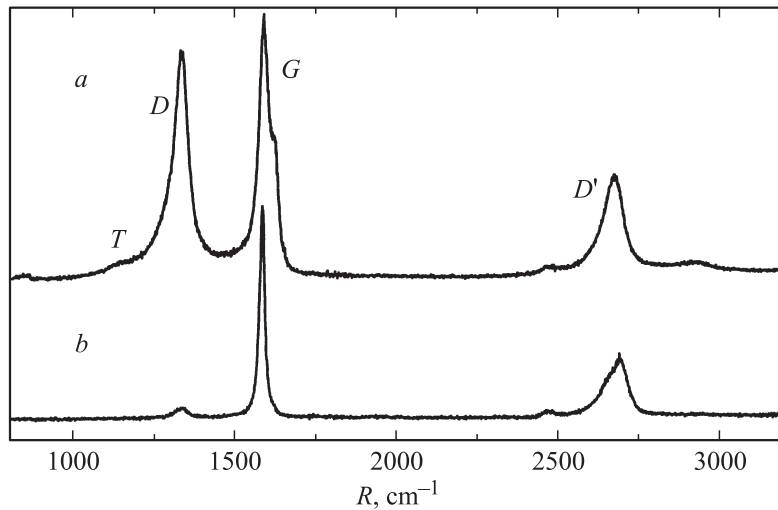


Рис. 2. Спектр КР ППС (а) и ВОПГ (b).

идентифицировать систему полос как поверхностную периодическую структуру (ППС). Средняя глубина профиля ППС по АСМ-измерениям составила 60–100 нм (см. вставку на рис. 1). Согласно [11], ППС возникают на поверхности жидкого образца в результате интерференции падающего излучения и поверхностной электромагнитной волны. Аналогичное образование ППС с $\delta = 0.6 \mu\text{m}$ при плавлении графита ВОПГ пикосекундным импульсом описано также в работе [6].

Привлекает внимание глобулярная морфология поверхности ППС, различимая на рис. 1. С помощью подробного АСМ-исследования удалось обнаружить глобулы длиной 40–80, шириной 10–20 и толщиной 3–6 нм. Структура углеродного вещества в приповерхностной области кратера установлена исследованиями спектров комбинационного рассеяния (КР) и анализом микродифракции электронов (МДЭ). Спектр КР с основными частотами G , D и T , приведенный на рис. 2, регистрировался на спектрометре Yobin Ivon T64000 при возбуждающем излучении 1 мВт с длиной волны $\lambda = 633 \text{ nm}$ и шириной спектральной щели 2 cm^{-1} . МДЭ-анализ вещества кратера выполнялся на просвечивающем микроскопе ТЕСНАИ-12 при ускоряющем напряжении 120 кВ. Исследу-

Частоты ν , полуширины $\Delta\nu_{1/2}$ (в скобках) основных линий спектра КР, cm^{-1}

	G_1	G_2	G_3	D_1	D_2	D'_1	D'_2	T
ППС	1584 (35)	1609 (19)	1621 (15)	1324 (486)	1329 (59)	2657 (82)	2674 (45)	1080–1180
ВОПГ	1582	12						
СУ-3000	1584 (25)			(42)				

емый препарат изготовлялся методом прицельного репликования вещества приповерхностной области кратера. Энергодисперсионным анализом химического состава области кратера в РЭМ SMA-Quanta 200-3D выявлено отсутствие других примесей, кроме кислорода.

В таблице приведены значения комбинационных частот ν , соответствующих первому порядку основных линий спектра ($G_1, G_2, G_3, D_1, D_2, T$), частот D'_1, D'_2 , соответствующих второму порядку, и их полуширины $\Delta\nu_{1/2}$, полученные в результате разложения спектра, показанного на рис. 2, по контурам с профилем Лоренца. Из таблицы видно, что для ППС происходит смещение G_1 -линии от значения $\nu = 1582 \text{ cm}^{-1}$, характерного для графита ВОПГ, к значению 1584 cm^{-1} , при этом полуширина спектральной линии G_1 увеличивается с $\Delta\nu_{1/2} = 12 \text{ cm}^{-1}$ до $\Delta\nu_{1/2} = 35 \text{ cm}^{-1}$. Из рис. 2 видно, что отношение интенсивностей полос D и G (I_D/I_G) близко к единице, и в спектре КР ППС присутствует T -линия и фиолетовый сателлит G -линии. Все это характерно для стеклоуглерода с температурой графитации 3000°C , данные для которого, взяты из [12]. Данные для графита ВОПГ также взяты из [12]. По известному соотношению Кенига отношение $I_D/I_G = 1.16$ соответствует размеру графеновой плоскости $L_a = 4.4 I_D/I_G = 5 \text{ nm}$ [13]. Это значение лежит в диапазоне $L_a = 2.8\text{--}5.0 \text{ nm}$, характерном для стеклоуглерода [14]. Толщина глобул $3\text{--}6 \text{ nm}$ по нашим измерениям на АСМ близка к значению $L_c = 1.0\text{--}2.8 \text{ nm}$, полученному в той же работе. Однако имеются и особенности в виде расщепления сателлита на частоты $G_2 = 1609 \text{ cm}^{-1}$ и $G_3 = 1621 \text{ cm}^{-1}$. Известно, что такой сателлит всегда возникает совместно с D -линией, характеризующей разупорядочение в графите. В нашем случае D -линия также расщеплена на D_1 и D_2 , как и связанная с ней D' -линия второго порядка, расщеплен-

ная на D'_1 и D'_2 . В [15] наличие сателлита в спектре КР стеклоуглерода связывается со сдвигом частоты E_{2g} колебаний поверхностных атомов углерода по отношению к атомам в объеме из-за их различного окружения. Таким образом, расщепление сателлита свидетельствует о наличии в исследованных образцах двух различных типов сопряжения графитоподобных sp^2 -частиц с ближайшим окружением.

По электронограммам реплик, полученных методом МДЭ (часть из которых приведена на рис. 3), по набору межплоскостных расстояний d были идентифицированы следующие углеродные фазы: разупорядоченный графит с областью когерентного рассеяния (ОКР) электронов 10–15 nm, аморфная графитоподобная фаза с ОКР менее 1 nm, чаоит, карбин, кубическая алмазоподобная фаза C_8 с $d = 2.47 \text{ \AA}$, $a = 4.28 \text{ \AA}$ и расчетной плотностью 4.1 g/cm^3 , на 15% превышающей, в соответствии с [8], плотность алмаза. Область когерентного рассеяния микрокристаллического графита близка к значениям L_a для стеклоуглерода и полученному нами из КР-спектра значению 5 nm и на порядок превышает величину ОКР аморфной фазы. Обращает на себя внимание наличие полимеризованных кристаллических фаз, таких как карбин и чаоит. Представляется не случайным появление среди фаз закалки кубической фазы C_8 . Можно сослаться на примеры образования углерода кубической сингонии при кристаллизации аморфного карбина [16]. Стеклоуглерод и фаза C_8 как возможные продукты затвердевания жидкого углерода ранее в литературе не рассматривались.

Полученные МДЭ-данные для полимеризованных форм (карбин, чаоит) в совокупности с данными КР указывают на двойственный характер окружения графитоподобных кластеров и на ограничение возможных типов сопряжения графитоподобной фазы в структуре закаленных фаз следующими комбинациями: sp^2-sp^3 и sp^2-sp , различающимися длиной углеродных связей, согласно данным [16].

Данные структурных исследований фаз быстрой закалки жидкого углерода показывают, что их основу составляет углеродный гибрид, сходный со стеклоуглеродом, получаемым при термообработке сетчатых полимеров. Такой гибрид со степенью гибридизации 1.66–1.83 [17] по последним данным, приведенным в работе [14], содержит сопряженные графитоподобную sp^2 - и карбиноподобную sp -подсистемы; sp^2 -подсистема построена из хаотически переплетенных лент, образующих глобулы. При термообработке стеклоуглерода происходит быстрый рост графитоподобной фазы, при этом „реликтовая“ (оставшаяся от

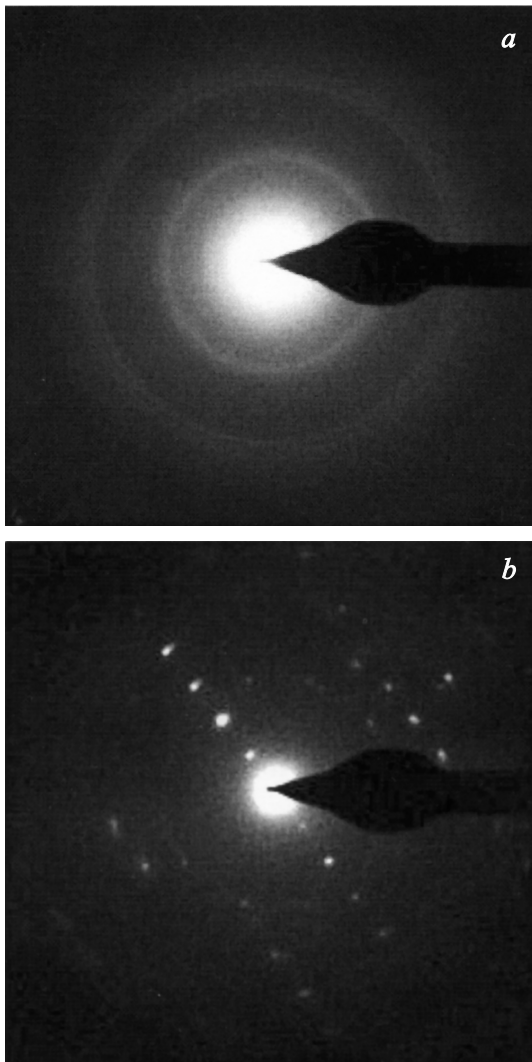


Рис. 3. Электронограммы реплик: *a* — разупорядоченный графит; *b* — чаоит.

полимерной основы полимера) sp -подсистема разрушается, частично присоединяясь к sp^2 -подсистеме, а частично внедряясь между графеновыми слоями лент в виде отдельных атомов или даже цепочек атомов, не дает лентам графитироваться полностью.

Можно предположить сходный сценарий образования гибрида при частичной твердофазной трансформации графита, затвердевшего из жидкого углерода, в карбин в процессе остывания. Другая возможность — кристаллизация жидкого sp – sp^2 -раствора с неполной растворимостью фаз в твердом состоянии, при котором избыток карбиноподобной фазы затвердевает в виде кристаллов чистых фаз карбина, чаонита (смесь фаз α - и β -карбинов). Важно, что любые гипотетические варианты образования стеклоуглеродного гибрида в процессе быстрой закалки жидкого углерода должны включать формирование sp - и sp^2 -подсистем в жидкой или твердой фазах и их взаимодействие. В рамках выполненного исследования более точно установить этот механизм не представляется возможным.

В заключение необходимо отметить, что принципиальным достижением настоящего исследования является обнаружение среди быстро-закаленных фаз не только чистых sp - и sp^2 -форм, но и их гибридов (стеклоуглерод и фаза C_8) при строгом контроле достижения жидкого состояния углерода, проверяемого по наличию поверхностных периодических структур в затвердевшем кратере.

Авторы выражают благодарность М.Б. Агранату за предоставленную возможность работы на АСМ и С.С. Букалову за исследование спектров комбинационного рассеяния.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы РАН, РФФИ (гранты № 07-08-00744-а, 07-08-12170-офи), Турчанинов М.А. поддержан программой УМНИК.

Список литературы

- [1] Bundy F.P., Bassett W.A. et al. // Carbon. 1996. V. 34. N 2. P. 141.
- [2] Асиновский Э.И., Кириллин А.В., Костановский А.В. // УФН. 2002. Т. 172. В. 8. С. 931.
- [3] Savvatimskiy A.I. // Journal of Phys.: Cond. Matter. 2008. V. 20. P. 114112.
- [4] Galli G., Martin R.M. et al. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. N 12. P. 7470.
- [5] Johnson S.L., Heimann P.A. et al. // Phys. Rev. Letter. 2005. V. 94. P. 057407.

- [6] *Агранат М.Б., Анисимов С.И., Ашитков С.И., Кириллин А.В.* и др. // Письма в ЖЭТФ. 1997. Т. 66. С. 661.
- [7] *Naaland D.M.* Technical Report // Sandia Labs. N. Mex. (USA). 1976. 45 p.
- [8] *Королев Ю.М.* // ДАН. 2004. Т. 394. № 1. С. 36–39.
- [9] *Пикунов М.В.* Плавка металлов, кристаллизация сплавов, затвердевание отливок. М.: МИСиС, 2005. 416 с.
- [10] *Башарин А.Ю., Брыкин М.В., Марин М.Ю.* и др. // ТВТ. 2004. Т. 42. № 1. С. 64.
- [11] *Прохоров А.М., Конов В.И., Урсу И., Михэилеску И.Н.* Взаимодействие лазерного излучения с металлами. М.: Наука, 1998. Ч. 1.5. Гл. 1. С. 107.
- [12] *Баранов А.В., Бехтерев А.Н., Бобович Я.С., Петров В.И.* // Оптика и спектроскопия. 1987. Т. 62. В. 5. С. 1036.
- [13] *Букалов С.С., Михалицын Л.А.* и др. // Рос. хим. журнал. 2006. Т. 1. № 1. С. 83–91.
- [14] *Pesin L.A.* // Journal of Materials Science. 2002. V. 37. P. 1–28.
- [15] *Матюшенко Н.Н., Стрельницкий В.Е., Гусев В.А.* // Письма в ЖЭТФ. 1979. Т. 30. В. 4. С. 218–221.
- [16] *Варфоломеева Т.Д., Попова С.В.* и др. // Письма в ЖЭТФ. 1997. Т. 66. В. 4. С. 237–242.
- [17] *Шумилова Т.Г.* Минералогия самородного углерода. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. Гл. 1. С. 52.