

Влияние водорода на структуру ультрадисперсного алмаза

© А.Е. Алексенский, М.В. Байдакова, А.Я. Вуль, А.Т. Дидейкин, В.И. Сиклицкий, С.П. Вуль

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 20 января 2000 г.
В окончательной редакции 18 февраля 2000 г.)

Сообщается о результатах исследования структурного фазового перехода в кластерах ультрадисперсного алмаза (УДА), полученного методом детонационного синтеза. Фазовый переход осуществлялся при отжиге в атмосфере водорода. Исследовались образцы двух типов, так называемого "сухого" и "водного" синтеза, отличающиеся скоростью охлаждения продуктов детонации и, соответственно, структурой оболочки алмазного нанокластера. Показано, что вне зависимости от типа синтеза в диапазоне температур отжига 450–750°C возрастает относительное содержание алмазной (sp^3)-фазы, и это возрастание более существенно в образцах, полученных "сухим" синтезом. Обсуждается модель, объясняющая наблюдаемые процессы структурных превращений. Выдвигается предположение о возможности компактации кластеров УДА в объемные монокристаллы.

Работа выполнена при поддержке Российской программы "Фуллерены и атомные кластеры" (проект "Пленка-2"). Один из авторов (Сиклицкий В.И.) был поддержан РФФИ (проект № 98-07-90336) и Государственной российской программой "Физика твердотельных наноструктур" (проект № 97-0003).

Ультрадисперсный алмаз (УДА) представляет собой углеродный кластерный материал с характерным размером кластера около 50 Å. УДА образуется в результате взрыва смеси тринитротолуола и гексогена в условиях детонационной волны при температуре и давлении, соответствующих области термодинамической стабильности алмаза [1–5]. Кластерная структура материала определяется малым (десятки микросекунд) временем детонации.

Результаты последних исследований [6] позволяют представить элементарный кластер УДА в виде ядра с решеткой алмаза размером 40–50 Å, находящегося внутри оболочки, существенно отличающейся по структуре от ядра. Толщина оболочки составляет 4–10 Å и зависит от параметров технологического процесса. Структура оболочки, состоящей из углерода с sp^2 -гибридизацией связей, определяется условиями синтеза УДА: скоростью охлаждения продуктов детонации и способом последующего выделения алмазной фазы. В модели, предложенной в [6], указывается, в частности, что оболочка неоднородна по степени упорядоченности структурных фрагментов, начиная от непрерывных слоев углерода луковичной формы (onion-like carbon), непосредственно покрывающих алмазное ядро кластера, до малых (несколько десятков атомов) фрагментов графитоподобных (graphene) монослоев, сосредоточенных в периферийных слоях оболочки. Предположение о том, что при малых размерах углеродных кластеров алмаз, а не графит является термодинамически стабильной фазой [7,8], позволяет ожидать в некоторых условиях увеличения соотношения (sp^3/sp^2) в ходе фазового перехода за счет перехода атомов оболочки в ядро кластера. Однако, как показывают результаты проведенных ранее исследований [3], наоборот, при нагревании УДА в вакууме и в инертной атмосфере фазовый переход алмаз–графит происходит за

счет разрушения алмазного ядра и начинается при более низких температурах, чем в объемных кристаллах.

С другой стороны, хорошо известны способы получения алмаза осаждением углерода из газовой фазы при низких давлениях и температурах (CVD). Синтез при этом ведется в атмосфере водорода, который стабилизирует образующуюся алмазную (sp^3)-фазу, препятствуя структуризации графитовой (sp^2)-фазы, и, возможно, играет роль промежуточного звена при формировании решетки алмаза [9]. В связи с этим представляются интересными исследования изменений структуры оболочки кластеров фазового перехода в УДА при отжиге в атмосфере водорода.

1. Образцы и методика эксперимента

Использовались образцы двух типов, приготовленные из детонационного углерода, полученного с использованием различных способов охлаждения продуктов детонации: газовое (CO_2) охлаждение, так называемый сухой синтез (Dry); водяное охлаждение, так называемый водный синтез (Wet). Исходные материалы, таким образом, различались скоростью охлаждения продуктов детонации и соответственно структурой оболочек кластеров [10].

Очистка (выделение УДА из продуктов детонации) производилась обработкой в водной азотной кислоте 50%-ной концентрации при температуре 240–260°C. После многократных промывок водой УДА подвергался сушке на воздухе при температуре 200°C, после сушки материал представлял собой порошок с размером частиц 10–100 μm, что является характерным размером агрегатов из кластеров УДА [1].

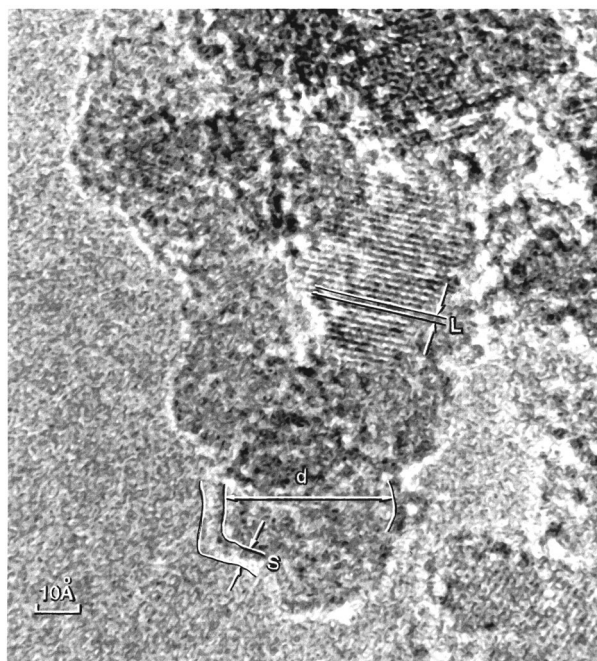


Рис. 1. Микрофотография образца УДА, полученного водным синтезом до отжига.

На рис. 1 приведена электронная микрофотография образца исходного УДА, полученного водным синтезом, выполненная в просвечивающем режиме. Хорошо виден участок агрегата, состоящего из отдельных кластеров. Форма их близка к сферической, характерные размеры практически одинаковы. Участки, заполненные параллельными темными линиями, соответствуют виду на плоскости (111) алмазных ядер кластеров. Характерная сетчатая структура образуется из-за наложения двух и более кластеров с разными направлениями решеток. Наблюдаемое расстояние между плоскостями ($L = 2.05 \text{ \AA}$) может быть использовано как масштабная мера для изображения и позволяет непосредственно определить размер кластера, который составляет $d = 52 \text{ \AA}$.¹ Структура наблюдаемого агрегата — плотная (характерно отсутствие видимых пустот между границами кластеров), отсутствуют также отдельно расположенные кластеры, что находится в соответствии с представлениями о структуре УДА [2,6]. Наблюдаемая на приведенном изображении толщина оболочки кластеров составляет $S = 4\text{--}7 \text{ \AA}$, оболочка обладает относительно гладкой поверхностью и, как и предполагалось выше, не имеет выраженной упорядоченной структуры.

Для исследования структурных изменений в оболочке УДА кластеров при отжиге в атмосфере водорода использовались одинаковые порции неуплотненного материала. Процесс отжига производился в кварцевом реак-

торе с внешним нагревом при атмосферном давлении в потоке водорода, пропущенного через палладиевый фильтр. Образцы загружались в холодный реактор, доводились до выбранного значения температуры, выдерживались в изотермических условиях в течение 3 часов и затем охлаждались в режиме выключенного нагревателя. Время разогрева до заданной температуры не превышало 20 min, время охлаждения — 2 часа.

Для изучения структуры использовался традиционный метод — анализ зависимости интенсивности рентгеновского рассеяния и дифракции ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) от волнового вектора в диапазоне углов $10^\circ < 2\theta_{\text{Br}} < 80^\circ$.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 2, *a* представлены результаты измерений угловых зависимостей рентгеновской дифракции на материале образцов УДА, полученного сухим синтезом, до и

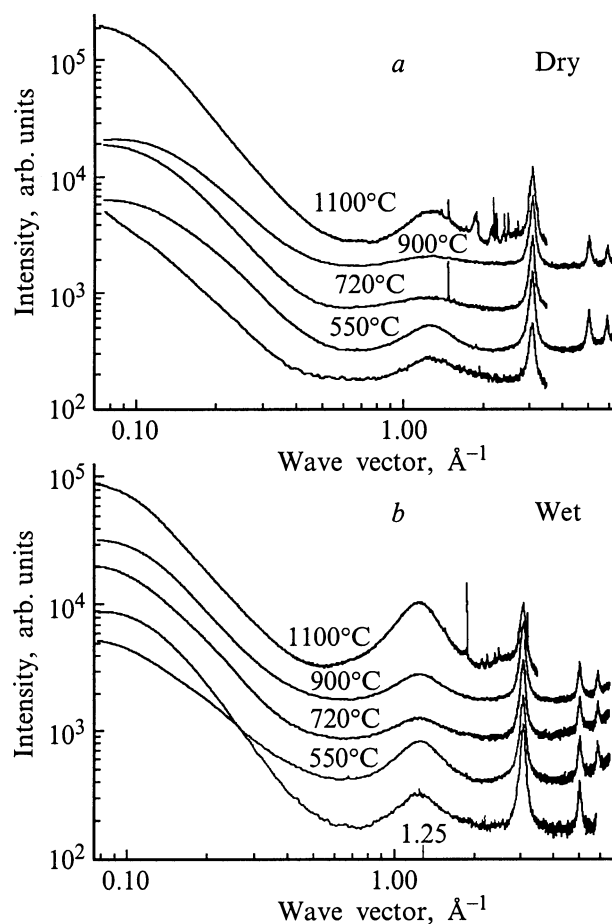


Рис. 2. Зависимости интенсивности рентгеновского рассеяния и дифракции от волнового вектора образцов УДА, полученных сухим (*a*) и водным (*b*) синтезом, после отжига в атмосфере водорода при различных температурах. Заметные узкие максимумы на кривых для температур отжига $T = 1100^\circ\text{C}$ соответствуют дифракции на кристаллизовавшихся примесях.

¹ Приведенное на рис. 1 изображение получено сканированием фотоотпечатка с последующей компьютерной обработкой для повышения контрастности. Электронная микрофотография была получена на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения группой В.Л. Кузнецова (СО РАН).

после отжига в водороде при различных температурах. Соответствующие результаты для УДА водного синтеза приведены на рис. 2, *b*. Во избежание наложения кривые значений интенсивности рассеянного рентгеновского излучения сдвинуты относительно друг друга.

Наблюдаемые при углах $2\theta_{Br} = 43.9^\circ$ и $2\theta_{Br} = 75.3^\circ$ интенсивные симметричные максимумы соответствуют отражениям (111) и (220) от решетки алмаза. Полуширины этих максимумов соответствуют размеру области когерентного рассеяния около 45 \AA в приближении сферических частиц (как для материала сухого, так и водного синтеза). Это утверждение хорошо согласуется с известным размером ядер кластеров УДА [2,6] и определенным по электронным микрофотографиям. Форма максимумов (соотношение интенсивностей и симметрия) сохраняются до температуры отжига $T = 900^\circ\text{C}$. Согласно представлениям, развитым в [6], это свидетельствует о сохранении структуры и размеров алмазных ядер кластеров. На всех приведенных зависимостях отчетливо наблюдается интенсивное диффузное рассеяние (гало) с максимумом вблизи $2\theta_{Br} = 17^\circ$. Это гало связывается с рассеянием рентгеновского излучения на структурных элементах оболочки кластера [10]. Его форма и положение на кривой рассеяния определяется форм-фактором единичного структурного элемента оболочки УДА. Этот элемент — группа из шести атомов углерода в состоянии sp^2 -гибридизации, расположенных в виде плоского кольца (так называемый углеродный гексагон) с характерными размерами диагоналей 2.46 и 2.84 \AA (соответствующие величины волнового вектора 1.28 и 1.11 \AA^{-1}). Углеродный гексагон входит в состав как сплошных внутренних слоев оболочки алмазного ядра (onion like carbon), так и малых фрагментов плоскостей графита ("ароматических кластеров" в терминологии [6]), составляющих наружные слои оболочки. Интенсивность гало определяется как общим количеством углеродных гексагонов, так и степенью их упорядоченности в оболочках кластеров. Поскольку, как отмечалось выше, до температуры $T = 900^\circ\text{C}$ состояние алмазной фазы (sp^3) в образце остается неизменным, оказывается возможным использовать интенсивность любого дифракционного максимума (например, $q = 3.05 \text{ \AA}^{-1}$ плоскостей (111) алмазной решетки) в качестве масштабной меры для наблюдения за интенсивностью гало при $q = 1.20\text{--}1.25 \text{ \AA}^{-1}$, связанного с (sp^2)-фазой, в зависимости от температуры отжига.

На рис. 3, *a* представлена зависимость обратной относительной интенсивности рассматриваемого гало ($I_{3.05}/I_{1.20}$) от температуры отжига в атмосфере водорода образцов УДА, полученных сухим и водным синтезом. Аппроксимация выполнена стандартным построением полинома второй степени. Для сравнения на рис. 3, *b* приведены аналогичные кривые для образцов УДА сухого и водного синтеза после отжига в аналогичном режиме в нейтральной атмосфере (в аргоне), построенные по данным работы [2].

Из приведенных зависимостей следует, что при отжиге в нейтральной атмосфере и в водороде образцов УДА,

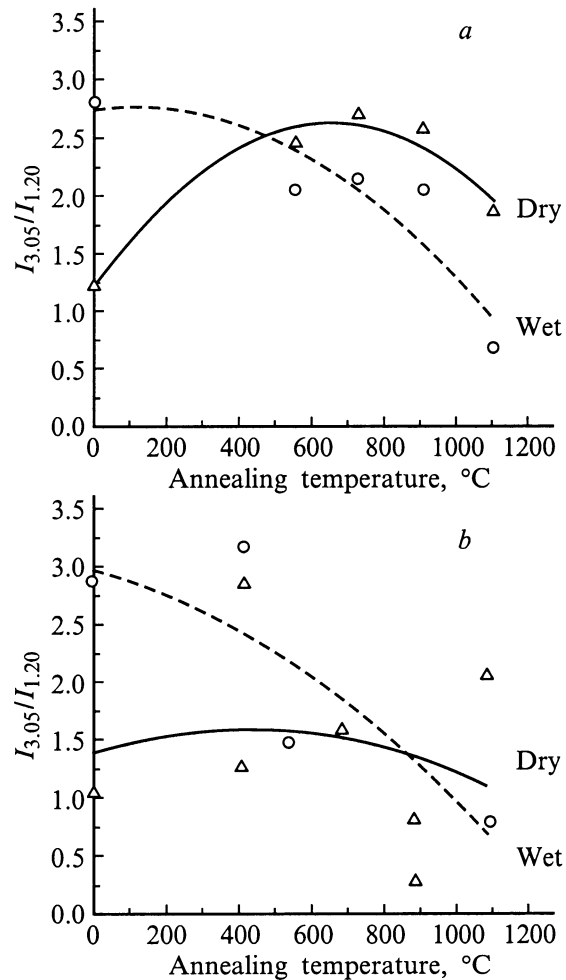


Рис. 3. Относительные интенсивности гало, связанного с рассеянием на элементах ароматического кластера, для образцов УДА после отжига при различных температурах в атмосфере водорода (*a*) и аргона (*b*).

полученного водным синтезом, с возрастанием температуры отношение $I_{3.05}/I_{1.20}$ монотонно уменьшается (яркость гало возрастает). При отжиге в водороде УДА, полученного сухим синтезом, зависимость имеет характерный максимум в области температур $600\text{--}800^\circ\text{C}$.

Монотонное возрастание яркости рассматриваемого гало при сохранении относительной доли алмазной фазы, наблюдаемое на образцах, полученных водным синтезом, в диапазоне температур отжига $T = 900^\circ\text{C}$ можно объяснить упорядочением структуры sp^2 -оболочки кластеров за счет отжига. Это связано с тем, что за счет быстрого охлаждения продуктов детонации при водном синтезе sp^2 -оболочка алмазных кластеров не успевает приобрести упорядоченную структуру. На данный факт указывает и то, что в образцах УДА до отжига отношение $I_{3.05}/I_{1.20}$ значительно выше у образцов УДА, полученных водным синтезом. Сравнение результатов отжига в водороде и аргоне указывает на отсутствие в случае водного синтеза заметного влияния состава атмосферы на изменение структуры оболочки. Этот факт подтвер-

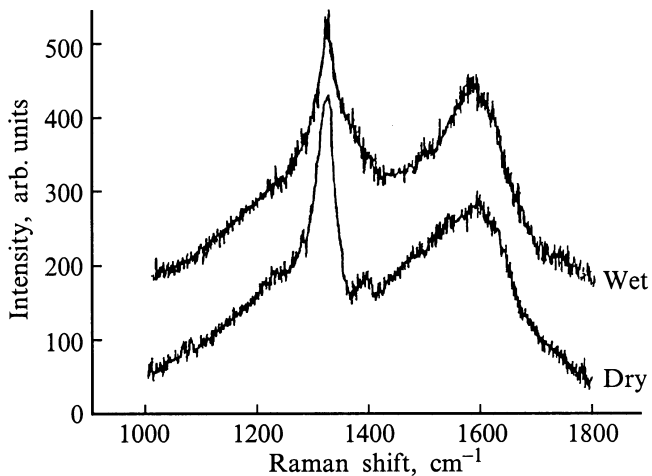


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния образцов УДА после отжига в водороде при $T = 720^\circ\text{C}$.

ждается тем, что на спектре комбинационного рассеяния света (КРС), измеренном после отжига при $T = 720^\circ\text{C}$ (рис. 4), наряду с яркой линией нанокристаллического алмаза при 1322 cm^{-1} отчетливо видны признаки упорядоченной (sp^2)-фазы (интенсивные полосы при 1350 и 1580 cm^{-1}).

Исходя из рассматриваемых зависимостей, можно сделать вывод, что структура оболочки кластера УДА, полученного сухим синтезом, существенно отличается от структуры оболочки кластера УДА водного синтеза. По-видимому, это следует из того, что при медленном охлаждении (сухом синтезе) оболочка кластеров УДА успевает приобрести упорядоченную структуру. Подтверждением этого является слабая зависимость относительной интенсивности $I_{3.05}/I_{1.20}$ от температуры отжига в инертной атмосфере (рис. 3, *b*). В случае отжига в атмосфере водорода наблюдается заметное снижение относительной интенсивности гало ($I_{3.05}/I_{1.20}$ имеет выраженный максимум при $T = 700\text{--}800^\circ\text{C}$). При более высоких температурах интенсивность гало снова возрастает. Можно предполагать, что в области температур $T = 700\text{--}800^\circ\text{C}$ за счет действия водорода происходит разрушение структуры sp^2 -оболочки кластеров УДА. При этом возможно снижение абсолютной массы оболочки за счет образования CH_4 , как это имеет место при осаждении алмазных пленок из газовой фазы (CVD) (хотя в этом случае водород находится в атомарном состоянии) [9]. Не исключен и частичный переход углерода из оболочки в ядро с промежуточным образованием углеводородов (аналогично CVD-процессу). На разрушение структуры (sp^2)-фазы указывает и вид спектра КРС, измеренного на образце, полученном сухим синтезом после отжига в водороде. Как видно из рис. 4, практически отсутствует полоса при 1350 cm^{-1} , связанная с упорядоченной (sp^2)-фазой.

Увеличение интенсивности гало при $T > 900^\circ\text{C}$, очевидно, связано с началом образования (sp^2)-фазы в

виде слоев onion-like на поверхности алмазных ядер при их разрушении [11].

Обнаруженные нами при температурах отжига $600\text{--}800^\circ\text{C}$ в водороде снижение содержания (sp^2)-фазы и (или) ее разупорядочение в УДА, сопровождаемое перестройкой структуры оболочки кластеров, позволяет предполагать возможность образования значительных по объему поли- и монокристаллов алмаза за счет преобразования углерода оболочки кластеров из (sp^2)- в (sp^3)-фазу. Этот процесс непосредственно наблюдался авторами работы [12] при облучении onion like carbon электронами. Нами в процессе отжига УДА в водороде также наблюдалось образование кристаллов с размерами до 0.1 mm . По всей видимости, этот эффект связан с непосредственной компактизацией кластеров УДА в объемные монокристаллы. О подобном результате сообщалось и в работе [13]. С другой стороны, в УДА при повышенных температурах в ряде случаев наблюдается обратный переход $sp^3\text{--}sp^2$ (графитизация) [3], а результаты экспериментов с образованием в УДА кристаллов оказались плохо воспроизводимыми. Это означает, что равновесие между (sp^2)- и (sp^3)-фазами в кластерах УДА может определяться и другими факторами, в частности примесями металлов, которые могут играть роль катализаторов при образовании (sp^3)-фазы.

Авторы благодарят В.Л. Кузнецова за электронные микрофотографии образцов УДА и В.Ю. Давыдова за измерения спектров КРС и полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] А.И. Лямкин, Е.А. Петров, А.П. Ершов, Г.В. Сакович, А.М. Ставер, В.М. Титов. ДАН **302**, 3, 611 (1988).
- [2] А.Е. Алексенский, М.В. Байдакова, А.Я. Вуль, В.Ю. Давыдов, Ю.А. Певцова. ФТТ **39**, 6, 158 (1997).
- [3] V.L. Kuznetsov, A.L. Chuvilin, Yu.V. Butenko, I.Yu. Malikov, V.M. Titov. Chem. Phys. Lett. **222**, 343 (1994).
- [4] N.R. Greiner, D.S. Phillips, J.D. Johnson, F. Volk. Nature **333**, 440 (1988).
- [5] Odd E. Andersson, B.L.V. Prasad, Hirohiko Sato, Toshiaki Enoki, Yoshihiro Hishiyama, Yutaka Kaburagi, Masanori Yoshikawa, Shunji Bandow. Phys. Rev. **B58**, 24, 16388 (1998).
- [6] А.Е. Алексенский, М.В. Байдакова, А.Я. Вуль, В.И. Сиклицкий. ФТТ **41**, 4, 740 (1999).
- [7] P. Badziak, W.S. Verwoerd, W.P. Ellis, N.R. Greiner. Nature **343**, 244 (1990).
- [8] M.Y. Gamarnik. Phys. Rev. **B54**, 3, 2150 (1996).
- [9] Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology/ Ed. by Karl E. Spear, John P. Dismukes. John Wiley and Sons Inc. (1993). 430 p.
- [10] М.В. Байдакова, А.Я. Вуль, В.И. Сиклицкий, Н.Н. Фалеев. ФТТ **40**, 4, 776 (1998).
- [11] V.L. Kuznetsov, I.L. Ziberberg, V.U. Butenko, A.L. Chuvilin. J. Appl. Phys. **86**, 2, 863 (1999).
- [12] Y. Lytovich, F. Banhart. Appl. Phys. Lett. **74**, 5, 659 (1999).
- [13] R. Roy, H.S. Dewan, P. Rawindranathan. J. Mater. Chem. **3**, 6, 685 (1993).