Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 9

ТВЕРЬ 2017

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2017. – Вып. 9. – 592 с.

ISBN 978-5-7609-1275-6

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1275-6

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2017

© Тверской государственной
университет, 2017

УДК 539.893,539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ АЛМАЗА ПРИ УМЕРЕННЫХ Р-Т

С.А. Воропаев¹, Н.В. Душенко¹, А.С. Аронин², В.М. Шкинев¹, Э.М. Галимов¹

¹ ФГБУН «Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН»

119334, Россия, Москва, ул. Косыгина, 19

² ФГБУН «Институт физики твердого тела РАН»

142432, Россия, Московская область, Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 2

voropaev@geokhi.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.133

Аннотация: Приводятся данные по синтезу алмаза в экспериментах с насыщенными углеродом металлическими расплавами при умеренных давлении P и температуре T . Рассматриваются особенности структуры получаемой алмазной фазы, типы и характер включений, проводится сравнение с природными микроалмазами вулканитов Камчатки.

Ключевые слова: алмаз, примеси, включения, зародыши, вулканиты.

Алмазная кристаллическая решетка, возникающая при плотной упаковке атомов углерода с sp^3 -связями, традиционно рассматривалась как пример структуры высоко барического минерала. Находки алмазов в кимберлитовых трубках, выносящих глубинные мантийные породы на поверхность Земли, первоначально послужили аргументом для модели образования алмаза при высоких давлениях P (>10 ГПа) и температурах T ($>3000^\circ\text{C}$). Но последующие находки алмазов в эклогитовых ксенолитах, метеоритах и успехи при получении алмазных пленок осаждением из газовой фазы CVD (*chemical vapor deposition*) поставили вопрос об универсальности НРНТ (*high pressure high temperature*) механизма зарождения алмаза. В частности, пионерские работы академика Э.М. Галимова [1] и эксперименты, проводимые в ГЕОХИ РАН [2-3], показали, что при кавитации в углеводородных жидкостях при умеренном внешнем давлении возможно зарождение наноалмазов. Необходимо отметить, что полученные результаты могут быть применимы и в природных процессах. Например, в зоне субдукции океанических плит под континенты затягивается большое количество органического вещества (илы и др.), что приводит к эксплозивным извержениям вулканов. Под действием высоких температур и давления на глубинах порядка 100–150 км в восстановительных условиях происходит пиролиз биомассы с синтезом углеводородов в ряду метан-алканы-алкены по реакции Фишера-Тропша. При подходящих условиях в продуктах извержения могут оказаться микроалмазы, что было показано находками алмазоносных вулканитов на Камчатке в активных вулканических зонах [4].

По существующим геофизическим данным глубинный очаг плавления, питающий вулканы Ключевской группы, находится на

глубинах 90–120 км (давление 3–4 ГПа). В связи с этим возникает вопрос насколько могут быть снижены P , T и что необходимо для успешного образования при умеренных условиях алмазной фазы? Фазовая диаграмма углерода [5], модифицированная с учетом нанопаз [6]:

$$P [\text{ГПа}] = \frac{T[\text{K}] + 825}{485} - \frac{4f}{\Delta}, \quad (1)$$

где P и T – давление и температура, Δ – размер наночастицы (нм), $f = 3,6$ – поверхностное натяжение (Дж/м^2), среднее для графита и алмаза. Эта формула справедлива для температур $T < 5000\text{K}$, выше которой реализуется жидкая фаза углерода при любом давлении (см. рис. 1). Как видно из формулы (1), эффект размера позволяет опустить границу области формирования алмаза по давлению до 2–3 ГПа, что происходит за счет влияния поверхностного натяжения в малых частицах. Для кавитационных алмазов, полученных в бензоле размером 10–30 нм [5] и в толуоле размером 5–10 нм [6] этот эффект согласно (1) будет особенно заметен.

Рис. 1. Фазовая диаграмма углерода согласно [5]: 1 – область каталитического (в присутствии металла) синтеза алмаза из графита, 2 – область прямого перехода графита в алмаз, 3 – область прямого перехода алмаза в графит, 4 – область прямого перехода графита в лонсдейлит.

Трещинное Толбачинское извержение им. 50-летия ИВиС ДВО РАН (ТТИ-50) произошло на ЮЮ-3 склоне вулкана Плоский Толбачик в период 27.12.2012–09.10.2013 гг. ТТИ-50 помимо обычных динамических, морфологических и геофизических свойств, отличалось аномальными

особенностями [7]: 1) заложением трещин непосредственно на теле вулкана Плоский Толбачик на большой высоте около 2100 м, 2) специфичным составом и строением лав, 3) уникально большим притоком лавы на начальной стадии извержения, достигавшим $430 \text{ м}^3/\text{с}$, 4) невиданной ранее алмазоносностью продуктов извержения. Порода, в которой обнаружены алмазы, представляет собой черный пемзовидный вулканит, состоящий на 20–40% по объему из округлых пор-пустот, размер которых колеблется от долей до нескольких мм. Валовый химический состав породы отвечает титанистым и относительно низкоалюминистым трахиандезибазальтам (см. Таблицу 1), отличаясь более низкой магнезиальностью в сочетании с повышенной щелочностью и титанистостью от лав другого известного Большого Трещинного Толбачинского Извержения (БТТИ) в 1975-1976 гг. [8]:

Таблица 1. Химический состав вулканитов Толбачика

Состав мас. %	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	MnO	K_2O	CaO	MgO	Na_2O	P_2O_5
БТТИ	51,7	18,2	1,21	9,77	0,24	1,14	8,62	5,29	3,15	0,23
ТТИ50	52,2	14,26	2,05	13,71	0,24	2,5	7,53	2,96	3,62	0,54

Зерна алмаза имеют желтовато-зеленоватую окраску, колеблются по размеру от 250 до 700 мкм и имеют кубоктаэдрический габитус (см. рис. 2): большей частью представляют собой хорошо образованные, изометричные, плоскогранно-острореберные монокристаллы с гранями, в основном, октаэдра и куба. По видимому, толбачинские алмазы начинали расти как октаэдр, затем на них появились узкие грани куба, которые лишь к окончанию ростовой истории стали габитусообразующими. В центре таких кристаллов наблюдаются октаэдрический зародыш, характеризующийся минимальной поверхностной энергией.

Как известно, переходные металлы обладают способностью резко снижать пороговые P – T величины зарождения алмаза по отношению прямого перехода графит-алмаз. Активность при образовании алмаза проявляют d – элементы IVб–VIIIб подгрупп периодической системы. Эти металлы-катализаторы характеризуются наибольшей растворимостью углерода (до 6% по массе), способностью образовывать карбиды и обладающие наименьшими краевыми углами смачиваемости их расплавов с графитом и алмазом. Наиболее часто в промышленном синтезе алмаза из перенасыщенных углеродом расплавов используют Ni , Fe , Mn , Co , применение которых снижает пороговое давление до 5–6 ГПа. Добавление углерода, как правило, снижает температуру появления расплава по отношению к чистым металлам-катализаторам, причем минимальные

температуры синтеза алмаза наблюдается при температурах эвтектических равновесий. Наиболее простая система $Ni-C$, в которой имеет место только одна эвтектика. В других системах присутствуют карбиды, которые кристаллизуются совместно с алмазом, поэтому необходимо проводить синтез алмаза выше температуры плавления промежуточных фаз. Также, важен валовой состав образцов: содержание углерода должно превышать стехиометрический состав промежуточных фаз. Например, в системе $Mn-Ni-C$ кристаллизация углерода (графита или алмаза) происходит только при содержании углерода более 25 ат. %.

Рис. 2. Внешний вид микроалмаза ТТИ-50.

Наибольшее количество отечественных публикаций приходится на систему $Mn-Ni-C$, которую можно рассматривать как модельную для выяснения особенностей синтеза алмаза. На рис. 3 приведены параметры $P-T$ синтеза алмазы, взятые из работы [9]. Показано, что минимальное давление, необходимое для получения алмаза из графита, наблюдается при использовании эвтектического сплава $Mn_{0,6}Ni_{0,4}$.

Алмаз кристаллизовался в виде отдельных кристаллов размеров от 300 до 500 микрон (см. рис. 4) различного габитуса, сростков и поликристаллических агрегатов. Попытки введения легкоплавких компонентов в сплав не привели к существенному снижению параметров синтеза алмаза. Наоборот, добавление Mg, Pb, Zn, Cu создавало обратный эффект – увеличивало параметры $P-T$ синтеза.

Установленные закономерности появления алмазной фазы, превращение графита в алмаз в зависимости от содержания переходных металлов в расплавах, позволяют сделать вывод, что $P-T$ параметры

синтеза определяются помимо фазовых соотношений в системах металл-углерод, еще и каталитической активностью компонентов расплава к графиту. Как установлено в работе [5], металлы-катализаторы в свободном состоянии имеют граничные P – T параметры синтеза алмаза, ниже которых не проявляют каталитической активности.

Рис. 3. Поля образования фаз в системе $Mn_{0.6}Ni_{0.4}$ – графит (из работы [9], обозначения сохранены); 1 – линия равновесия графит-алмаз, 2 – линия плавления металла-катализатора, 3 – температурная граница синтеза алмаза.

Рис. 4. Кристаллы алмаза разного габитуса в системе $Mn-Ni-C$: а – кубический; б – кубооктаэдрический; в – октаэдрический, $\times 160$ (из работы [10]).

Кристаллографическое рассмотрение структур графита и алмаза показало, что для получения алмазной решетки необходимо сблизить углеродные слои графита чему способствует высокое давление [10]. Затем

достаточно сдвинуть один слой относительно другого на определенную величину и «гофрировать» углеродные связи в слое. Термодинамическая стабильность графита обусловлена главным образом делокализацией p_z –электронов атомов углерода. Роль катализатора процесса заключается в связывании этих делокализованных p_z –электронов с образованием металлографитовых слоистых, так называемых «сэндвичевых» комплексов, состоящих из «гофрированных» гексагональных углеродных колец с расположенными между ними атомами металла-катализатора. Способностью образовывать такие комплексы обладают металлы с недостроенной электронной d –оболочкой. Атомы таких металлов способны мигрировать между слоями графита и переходить в расплав, а освобождающиеся при этом p_z –электроны образуют с s, p_x, p_y –электронами не π –связи как в графите; а алмазную sp^3 –гибридизацию, устойчивую при высоких давлениях. Синтез алмаза через находящиеся в расплаве или твердой фазе промежуточные «сэндвичевые» комплексы снижает активационный барьер образования алмаза. Такая модель наиболее полно объясняет исключительную роль графита и химическую природу необходимого катализатора.

Как показывает анализ структуры синтетических алмазов, во время своего роста они захватывают примеси металла-катализатора и графита в виде непрозрачных включений. Последующий отжиг под давлением приводит к агрегации примесей и их миграции по дислокациям решетки к поверхности кристалла. Эксперименты с природными силикатами (магнетит, фаялит) и графитом в восстановительных условиях показали возможность роста алмаза на границе с фаялитом при фугитивности кислорода, допускающей существование свободного (не полностью окисленного) железа.

Сравнение с микроалмазами вулканитов Толбачика показывает существенные отличия в условиях их образования по сравнению с рассмотренным выше синтезом алмаза из расплава металла-катализатора: меньше необходимого давление в среде, прозрачные включения, нахождение в виде автономных микрокристалликов в полостях лавы и др. Все это ставит вопрос о продолжении исследований механизма генезиса уникальных алмазоносных вулканитов Камчатки с детальным исследованием особенностей их минерального, изотопного состава и спектральных свойств.

Итак, несмотря на типичный внешний вид (кубический габитус) и окраску (примеси азота) микроаламазы Толбачика, по всей видимости, не могут иметь кимберлитовый генезис (НРНТ), либо генезис с участием переходных металлов. Это помещает их в ряд, так называемых,

некимберлитовых базальтовых алмазов, найденных в Гавайских эффузивных породах, карбонадо и др. Физически приемлемые модели, объясняющие возникновение таких нетрадиционных алмазов, до сих пор не предложены, и понимание условий формирования микроалмазов Толбачика позволит разобраться в причинах нового, некимберлитового, типа алмазоносности и установить его поисковые признаки.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-05-00935-а).

Библиографический список:

1. **Галимов, Э.М.** Экспериментальное подтверждение синтеза алмаза в процессе кавитации / Э.М. Галимов, А.М. Кудин, В.Н. Скоробогатский и др. // Доклады Академии наук. – 2004. – Т. 395. – № 2. – С. 187-191.
2. **Воропаев, С.А.** Синтез углерода с гранецентрированной кристаллической решеткой при кавитационном сжатии / С.А. Воропаев, А.Ю. Днестровский, В.Н. Скоробогатский и др. // Доклады Академии наук. – 2011. – Т. 440. – № 3. – С. 326-330.
3. **Воропаев, С.А.** Особенности синтеза алмазоподобных наночастиц в толуоле при кавитации / С.А. Воропаев, В.М. Шкинев, А.Ю. Днестровский и др. // Доклады Академии наук. – 2012. – Т. 446. – № 4. – С. 388-392.
4. **Силаев, В.И.** Алмазы в продуктах трещинного Толбачинского извержения 2012-2013, Камчатка / В.И. Силаев, Г.А. Карпов, В.И. Ракин, Л.П. Аникин // Вестник Пермского университета. Серия «Геология». – 2015. – Вып. 1 (26). – С. 6-27.
5. **Bundy, F.P.** Diamond-graphite equilibrium from growth and graphitization of diamond / F.P. Bundy, H.P. Bovenkerk, H.M. Strong, R.H. Wentorf (jr) // The Journal of Chemical Physics. – 1961. – V. 35. – I. 2. – P. 383-391.
6. **Yang, C.C.** Size-dependent temperature-pressure phase diagram of carbon / C.C. Yang, S. Li // The Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – V. 112. – I. 5. – P. 1423-1426.
7. **Гордеев, Е.И.** Алмазы в лавах трещинного Толбачинского извержения на Камчатке / Гордеев Е.И., Карпов Г.А., Аникин Л.П. // Доклады Академии Наук. – 2014. – Т. 454. – № 2. – С. 204-206.
8. **Федотов, С.А.** Большое трещинное Толбачинское извержение. Камчатка 1975-1976 гг. / С.А. Федотов. – Москва: Изд-во Наука, 1984. – 633 с.
9. **Чепуров, А.И.** Экспериментальное моделирование процессов алмазообразования / А.И. Чепуров, И.И. Федоров, В.М. Сонин. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1997. – 196 с.
10. **Фарафонов, В.И.** Механизм каталитического превращения графита в алмаз / В.И. Фарафонов, Я.А. Калашников // Журнал физической химии. – 1976. – Т. 50. – № 4. – С. 830-838.