

УДК 546.27

## ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА НАНОАЛМАЗА ИЗ АДАМАНТАНА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2019 г. Е. А. Екимов<sup>1</sup>\*, К. М. Кондрина<sup>1</sup>, Н. Е. Мордвинова<sup>2</sup>, О. И. Лебедев<sup>2</sup>, Д. Г. Пастернак<sup>3</sup>, И. И. Власов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук, Россия, 108840 Москва, Троицк, Калужское ш., 14

<sup>2</sup>Laboratoire CRISMAT, UMR 6508 CNRS-ENSICAEN, France, 14050, Caen, Boulevard Marechal Juin, 6

<sup>3</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38

\*e-mail: ekimov@hppi.troitsk.ru

Поступила в редакцию 23.10.2018 г.

После доработки 27.11.2018 г.

Принята к публикации 30.11.2018 г.

Изучено поведение адамантана  $C_{10}H_{16}$  с образованием нано- и микрокристаллов алмаза при высоких давлениях и температурах. Микрокристаллы алмаза были синтезированы при давлении 8 ГПа и температурах выше 1300–1400°C, тогда как массовый синтез наноалмазов был осуществлен при больших давлениях около 9.4 ГПа в узком температурном интервале 1250–1330°C. Результаты экспериментов указывают на то, что микрокристаллы образуются во флюидной ростовой среде в результате перекристаллизации графита — промежуточного продукта карбонизации, а появление наноалмазов является непосредственным результатом карбонизации адамантана.

**Ключевые слова:** наноалмаз, адамантан, высокие давления, синтез, структура

**DOI:** 10.1134/S0002337X1905004X

### ВВЕДЕНИЕ

Интерес к синтезу алмазов из углеводородов при высоких давлениях возникает в связи с возможностью получения нано- и микрокристаллов алмаза с уникальными свойствами для нужд наноэлектроники, биомедицины и прецизионной механической обработки [1]. Алмазы из углеводородов не содержат металлических примесей и включений, что существенно повышает их термостойкость и стойкость к окислению по сравнению с алмазами традиционного синтеза в металлических расплавах на основе Fe, Mn, Co и Ni. Такие алмазы могут быть использованы для изготовления микроинструмента, работающего в экстремальных условиях эксплуатации и там, где предъявляются высокие требования к качеству механической обработки. Подразумевается, что в сравнении с процессами получения алмазов в метастабильных (CVD) или сильнонеравновесных условиях (взрывные технологии) синтез в условиях высоких статических давлений может обеспечить максимально высокое совершенство структуры алмаза. Например, из углеводородов в присутствии легирующих примесей кремния и германия получены наноалмазы с рекордно узкими линиями люминесценции примесных вакансионных SiV- и GeV-центров благодаря высокому

структурному качеству алмазной матрицы [2, 3]. Такие алмазы находят применение в качестве однофотонных эмиттеров для квантовой коммуникации и сенсоров для измерения локальной температуры и электромагнитных полей. Естественное формирование насыщенной водородом алмазной поверхности с отрицательным сродством к электрону открывает уникальные перспективы использования “органических” алмазов (например, легированных бором) в качестве источников “холодных” электронов [4, 5].

Адамантан  $C_{10}H_{16}$  — углеводород с углеродным остовом молекулы, повторяющим структуру алмаза, — один из самых привлекательных объектов для синтеза нано- и микрокристаллического алмаза. В одной из первых работ [6], посвященной изучению карбонизации адамантана под давлением, сообщается о синтезе микрокристаллов алмаза при рекордно низкой температуре 1000°C при давлении 8 ГПа; эксперименты проводились в капсуле из графита и контейнере из литографского камня (основа —  $CaCO_3$ ). В то же время, синтез алмаза из адамантана в танталовой капсуле при давлении 8 ГПа наблюдали при температурах не ниже 1320°C [7]; не исключалось, что тантал, являясь катализатором превращения графита в алмаз, стимулировал образование алмаза. В ти-

тановой капсуле при давлении около 9 ГПа алмаз кристаллизовался в нанокристаллической форме при температурах не ниже 1250°C, тогда как микрорекристаллы образовывались при более высоких температурах, порядка 1500–1600°C [8].

Отсутствует в литературе и единое представление о механизме образования алмазов из адамантана и углеводородов в целом. Были выдвинуты предположения о ключевой роли мостиковых связей в молекулах, способствующих образованию алмазных зародышей в процессе карбонизации [7, 9], благоприятном атомном соотношении Н/С в углеводородах [10], образовании интеркарированного метаном графита [6], “прозрачности” графитовой капсулы, способствующей уходу водорода из реакционного объема, стимулирующего образование алмаза [11], или наоборот, “герметичности” металлических капсул, влияющих на механизм пиролиза адамантана [8].

Учитывая имеющиеся противоречия в результатах исследований по синтезу алмаза из адамантана, возможно, связанные с вариацией давления в экспериментах, мы исследовали особенности поведения адамантана при давлениях около 7.7 и 9.4 ГПа в контексте выяснения условий массового синтеза наноалмазов, представляющих огромный интерес для практического применения. В экспериментах использовались капсулы из титана, которые не оказывают каталитического влияния на образование алмаза и достаточно эффективно препятствуют проникновению материала контейнера в реакционный объем.

Таким образом, целью работы является изучение поведения адамантана при нагреве при давлениях 7.7 и 9.4 ГПа и выяснение условий массового синтеза наноалмазов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов осуществляли в титановых капсулах при давлении около 7.7 и 9.4 ГПа при температурах 300–1600°C, время выдержки при постоянной температуре до 1400°C было 120 с, а при более высоких температурах – не более 15–20 с. Время нагрева до заданной температуры составляло около 20 с. Калибровка камеры “тороид-15” по давлению осуществлялась при комнатной температуре по фазовым переходам в  $\text{Vi}$  (7.7 ГПа) и  $\text{Sn}$  (9.4 ГПа). Методика эксперимента при высоких давлениях и температурах представлена подробно в работе [12]. Температура контролировалась в каждом эксперименте с использованием хромель-алюмелевой термопары до температуры 1350°C и термопары вольфрам-рений ВР5/20 до температуры 1600°C с расположением спая термопары на внешней стенке капсулы на середине ее высоты. Адамантан (>99%, Sigma-Aldrich) загружался в

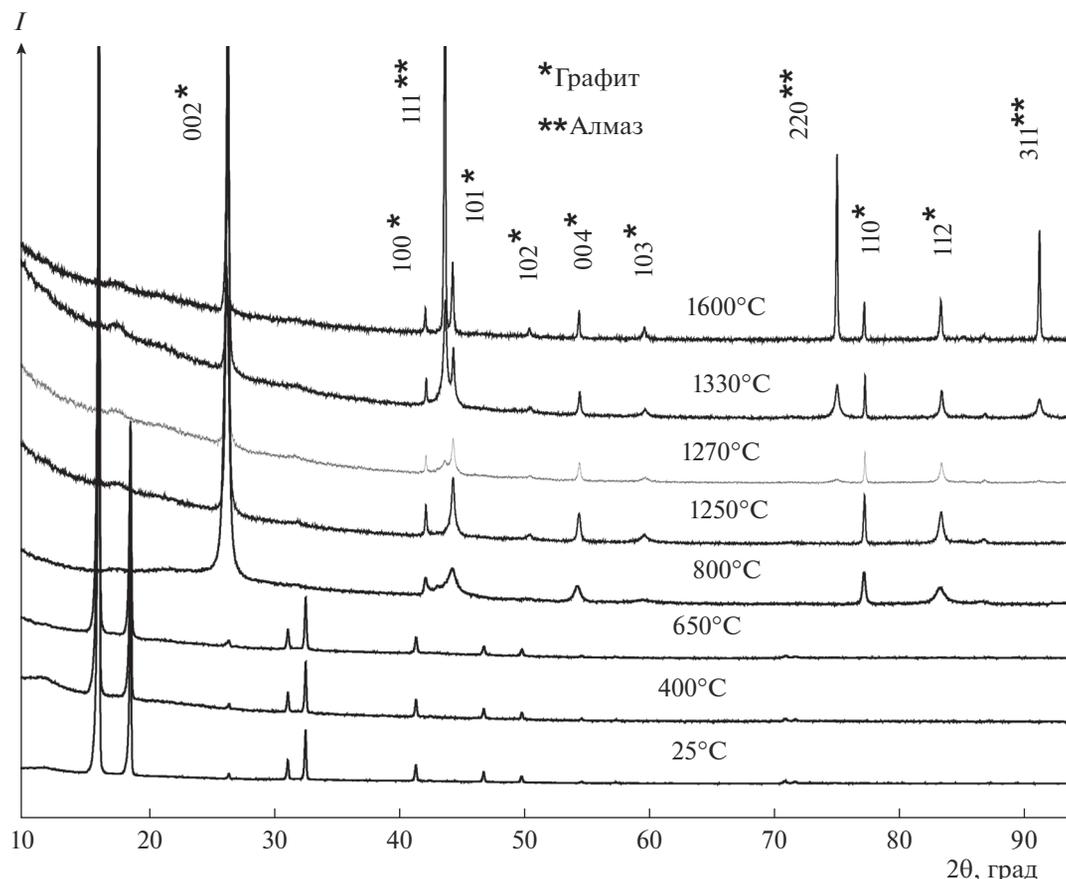
капсулы в виде спрессованной прозрачной таблетки диаметром около 5 и высотой около 3 мм.

Полученные образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА) в конфигурации “на просвет” на излучении  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  и комбинационного рассеяния света (КРС) на длине волны 473 нм возбуждающего лазерного излучения. Для исследований методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) алмазы были очищены с использованием хлорной кислоты.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты изучения эволюции фазового состава адамантана с увеличением температуры синтеза образцов при давлении 9.4 ГПа методом РФА. Окраска образцов адамантана, обработанных при температуре 650°C, становится серой, в отличие от белого цвета кристаллов исходного вещества и образцов, полученных при меньших температурах синтеза. Тем не менее, на дифрактограмме образца “650°C” регистрируется только одна хорошо окристаллизованная фаза, дифракционные пики которой соответствуют адамантану. В образце, синтезированном при 800°C, присутствуют аморфный углерод (широкая полоса в интервале 20°–30°) и нанографит (~26.4°,  $d_{002} \sim 3.37 \text{ \AA}$ , толщина пакета  $L_c \sim 20 \text{ нм}$ ). Оценка толщины пакета графеновых слоев  $L_c$  по дифракционным пикам 002 и 004 графита по формуле Селякова–Шеррера дает практически одно и то же значение 20 нм, что указывает на отсутствие в образце существенных микронапряжений. Появление в образцах алмаза, идентифицированного по трем дифракционным пикам, наблюдается при температуре эксперимента 1270°C; температура начала его синтеза в действительности может быть несколько ниже, если предположить, что асимметричное уширение линии 101 графита в образце “1250°C” со стороны меньших углов вызвано присутствием линии 111 мелкоразмерного алмаза. При увеличении температуры в эксперименте до 1330°C увеличиваются выход наноалмаза и средний размер кристаллов до 50 нм (оценка по ширине линии 111 с использованием формулы Селякова–Шеррера).

На рис. 2 представлена морфология образца после химической очистки, где видны частицы алмаза размером от десятка до сотни нанометров. Прямые измерения размеров частиц алмаза хорошо соответствуют оценке их среднего размера, сделанной по ширине дифракционного пика 111 алмаза. При температуре 1600°C из адамантана получены кристаллы с размером до 1–2 мкм; с использованием методов электронной микроскопии в образцах в незначительной концентрации обнаруживаются наноалмазы (рис. 3). Поскольку

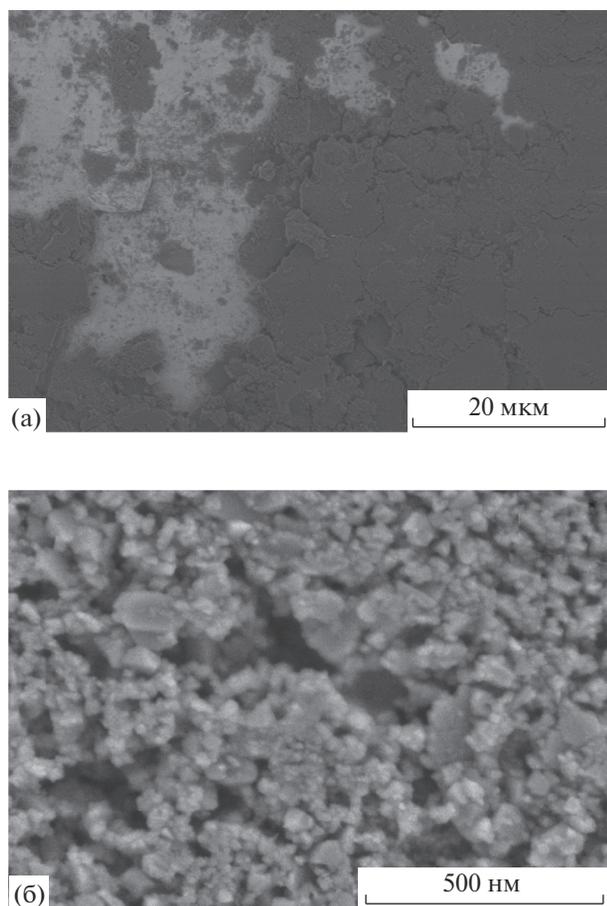


**Рис. 1.** Эволюция фазового состава образцов, полученных обработкой алмаданта при давлении 9.4 ГПа; на дифрактограммах образцов исходного алмаданта (25°C) и обработанного при температурах 400 и 650°C все кристаллические пики принадлежат алмадтану.

уширение линий алмаза на дифрактограмме образца “1600°C”, связанное с размером кристаллитов, отсутствует, то содержание наноалмазной фракции, по-видимому, не превышает 5%. Фаза графита в образцах “1330°C” и “1600°C” присутствует в хорошо окристаллизованном виде.

Использование спектроскопии КРС, в целом, подтверждает наблюдаемую эволюцию образцов с увеличением температуры синтеза (рис. 4). Однако в образце, полученном обработкой при 400°C, обнаруживается локальная неоднородность состава, на которую указывает заметная вариация интенсивности линий в спектрах КРС в интервале частот 2800–2900 см<sup>-1</sup>, соответствующих валентным колебаниям С–Н-связей [13]; низкочастотная структура спектра, соответствующая колебаниям атомов углерода в молекуле алмадтана, при этом сохраняется практически без изменений. В целом это указывает на начало ухода водорода из образца при сохранении структуры углеродного каркаса молекул алмадтана. В спектре образца, полученного при температуре 650°C, обнаружены только широкие линии *D* и *G*, соответствующие

наноразмерным графитовым кластерам, высокое сечение рассеяния которых не позволяет обнаружить имеющуюся в образце кристаллическую фазу алмадтана, регистрируемую методом рентгеновской дифракции. Из соотношения интенсивностей линий *D* и *G* [14] мы оценили латеральный размер  $L_a$  графитовых кластеров, близкий к 2 нм. Отсутствие линий графита на дифрактограмме образца “650°C” может быть связано с низкой концентрацией и незначительными размерами графитовых кластеров. Для образца “800°C” оценка  $L_a$  по интенсивности пиков *D* и *G* дает значение около 15 нм, тогда как по данным РФА значение  $L_a$ , рассчитанное по ширине пика 110 по формуле Селякова–Шеррера, составляет 63 нм (по формуле Уоррена – 116 нм). Такое рассогласование в оценке размеров, вероятно, связано с большей чувствительностью РФА к крупным нанокластерам в образце [15]. Напомним, что параметр  $L_c$  для нанографита в этом образце составляет 20 нм. Спектр КРС наноалмаза (образец “1330°C”) отличается от спектра микрокристаллов (образец “1600°C”) присутствием широкой

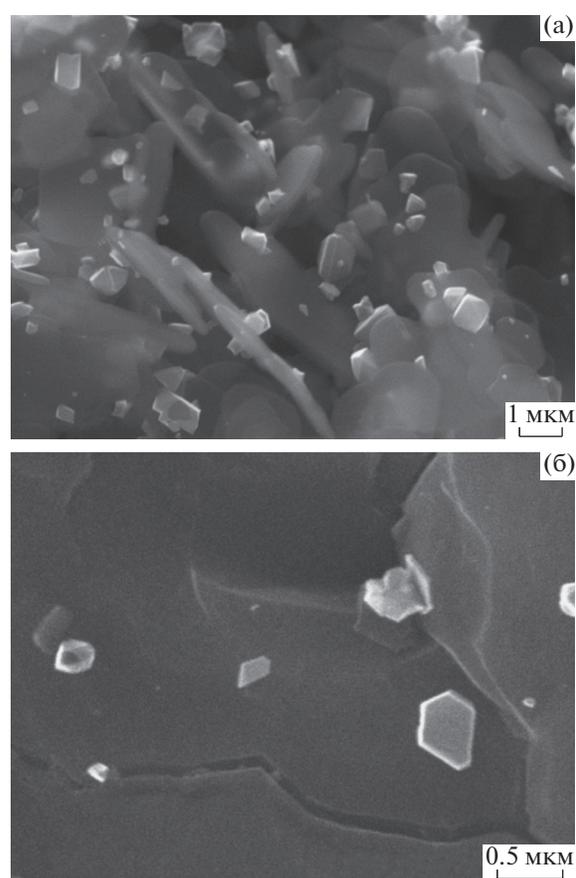


**Рис. 2.** Морфология (СЭМ) образца “1330°C” после удаления неалмазной фазы; темное поле на рис. 2а – наноалмаз, светлое – пластина индия.

люминесцентной полосы, низкочастотным сдвигом и уширением линии  $1332\text{ см}^{-1}$ ; для наноалмаза ширина линии  $1332\text{ см}^{-1}$  составляет  $5.5\text{ см}^{-1}$ , а для микрокристаллов –  $2.6\text{ см}^{-1}$ . На фоне люминесцентной полосы в спектре КРС наноалмазов имеются также узкие люминесцентные линии, происхождение которых пока является предметом дискуссии [16].

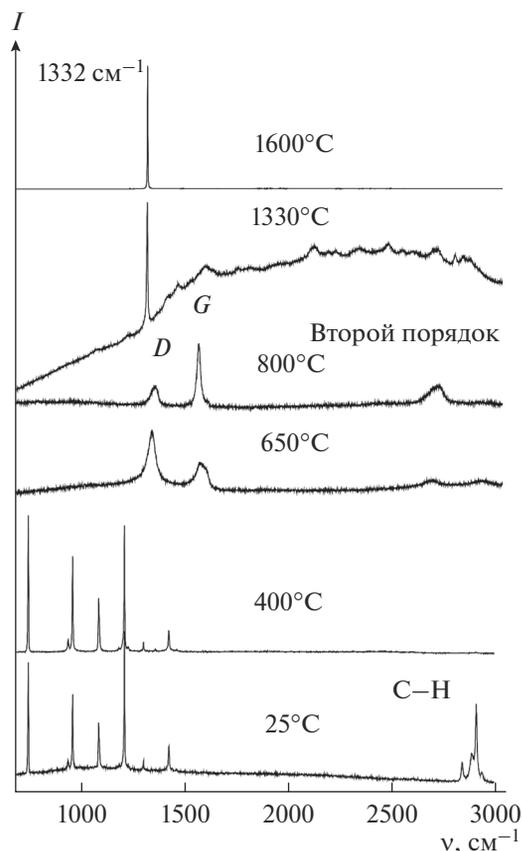
На рис. 5 представлены изображения, полученные методом ПЭМ, массива наноалмазов (образец “1330°C”) размером до 10 нм и их тонкая структура. Интересно, что в наноалмазах размером до 10 нм присутствие дефектов упаковки не обнаруживается, хотя образование двойниковых кристаллов и сростков характерно для синтеза микрокристаллов (см. рис. 3). Наноалмазы с совершенной структурой могут быть идеальными носителями источников одиночных фотонов, востребованных для применения в нанoeлектронике.

При снижении давления в эксперименте до 7.7 ГПа при температурах синтеза 1100–1350°C в образцах присутствовал только хорошо окристаллизованный графит. Образование алмазов на-



**Рис. 3.** Морфология (СЭМ) образца “1600°C” после синтеза; видны темные графитовые пластины и светлые кристаллики алмаза.

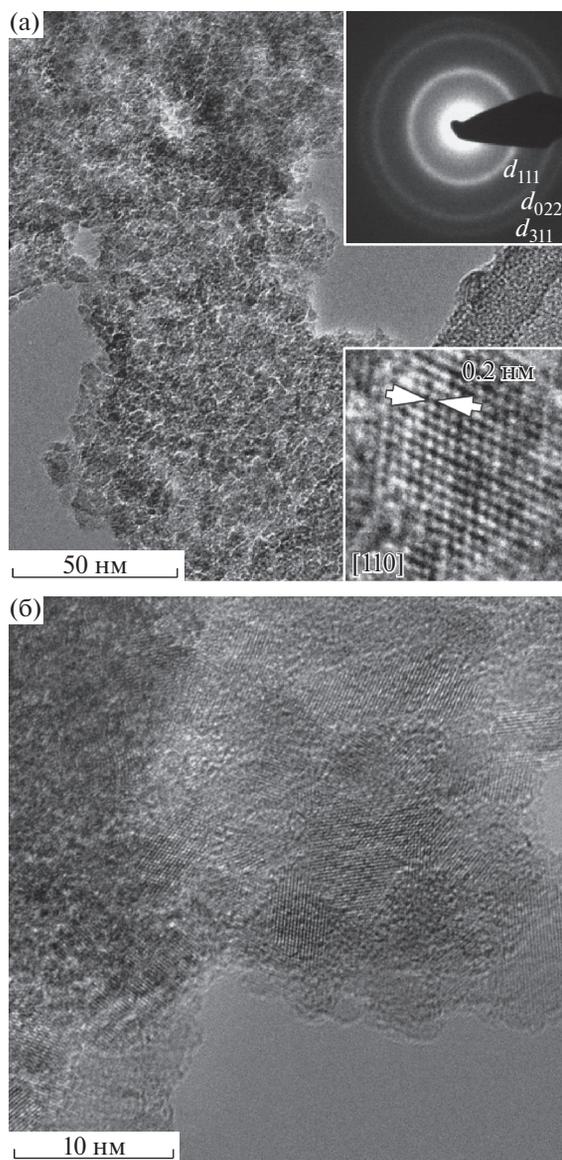
блюдалось при повышении температуры, и в этом случае были получены микрокристаллы с незначительной долей наноалмазов. Согласно установленной ранее последовательности превращений адамантана при нагреве под давлением 8 ГПа, микроалмазы образовывались из промежуточного продукта карбонизации адамантана – графита, в присутствии водорода (метана) [6]. Авторы работы [6] объяснили низкие температуры синтеза микроалмазов (1000°C) высокой прозрачностью графитовой капсулы для водорода, уход которого из реакционного объема способствовал образованию графита и микрокристаллов алмаза (наноалмазы получены не были) [11]. Следует учитывать, однако, что графитовая капсула “прозрачнее”, чем танталовая или титановая, не только для водорода, покидающего реакционный объем, но и для материала контейнера, поступающего внутрь тигля, что существенным образом может влиять на результаты экспериментов. Действительно, в присутствии воды (входит в состав литографского камня и может образовываться при взаимодействии метана с  $\text{CaCO}_3$ ) или водного карбонатного



**Рис. 4.** Эволюция спектров КРС образцов с увеличением температуры синтеза: *D* (разупорядочная структура) и *G* (графитоподобная структура) – характерные линии в спектрах графитоподобного материала.

флюида синтез микрокристаллов алмаза может идти при температурах ниже 1200°C [12, 17].

Механизм образования наноалмазов и микрокристаллов при 9.4 ГПа заслуживает отдельной дискуссии. Ограничение по размеру получаемых кристаллов алмаза и слабая зависимость размера кристаллов от продолжительности эксперимента при температурах синтеза 1250–1330°C указывают на диффузионный характер превращения в твердой фазе. Известно, что прямой переход графита в алмаз идет при давлениях выше 10–11 ГПа [18]. Потенциальный барьер образования алмазных зародышей в продукте карбонизации адмантана при давлении 9.4 ГПа может быть понижен благодаря присутствию углеродных кластеров с  $sp^3$ -гибридизированным углеродом [7, 9, 10]. Следует иметь в виду, что, кроме диффузионной перестройки в твердой фазе, может происходить перекристаллизация углерода во флюидной водородсодержащей фазе с образованием совершенного графита [6], тогда как “каталитические” свойства ростовой среды в отношении превращения графита в алмаз проявляются при температу-



**Рис. 5.** Изображения структуры нанокристаллов алмаза образца, полученного при температуре 1330°C (ПЭМ): а и б – наноалмазы с разным разрешением и увеличением; на верхней вставке к рис. 5а – картина электронной дифракции с кольцами 111, 022 и 311, на нижней – тонкая структура нанокристалла размером 3–4 нм в направлении [110].

рах выше 1300–1400°C [8, 19]. Таким образом, именно конкурирующие процессы диффузионной перестройки в твердой фазе и перекристаллизации углерода во флюидной фазе в графит, по-видимому, определяют, что в результате образуется из адмантана при “докаталитических” температурах синтеза. Очевидно, что при температуре синтеза 1600°C, в “каталитическом” интервале температур, микрокристаллы алмаза образуются в водородсодержащей ростовой среде в результате доращивания наноалмазов и перекри-

сталлизации графита – продукта карбонизации адамантана.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием методов РФА, КРС, ПЭМ и СЭМ изучено поведение адамантана в титановой капсуле при давлениях 7.7 и 9.4 ГПа и температурах до 1600°C. Показано, что наноалмазы могут быть получены при давлении 9.4 ГПа и температурах 1250–1330°C. Массовый синтез микрокристаллов при 7.7 ГПа идет при температурах выше 1300–1400°C. Результаты экспериментов указывают на то, что появление наноалмазов является непосредственным результатом карбонизации адамантана при давлениях порядка 9.4 ГПа, при снижении давления в эксперименте массовый синтез наноалмазов не наблюдается.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-12-01329.

Авторы благодарят Н.Ф. Боровикова и И.П. Зиброва за техническую помощь в изучении образцов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Екимов Е.А., Кондрин М.В. Примесно-вакансионные комплексы в алмазе: перспективы синтеза и применений // УФН. 2017. Т. 187. С. 577–598.
2. Jantzen U., Kurz A.B., Rudnicki D.S., Schäfermeier C., Jahnke K.D., Andersen U.L., Davydov V.A., Agafonov V.N., Kubanek A., Rogers L.J., Jelezko F. Nanodiamonds Carrying Silicon-Vacancy Quantum Emitters with Almost Lifetime-Limited Linewidths // New J. Phys. 2016. V. 18. P. 073036.
3. Eкимov E.A., Lyapin S.G., Boldyrev K.N., Kondrin M.V., Khmel'nitskiy R., Gavva V.A., Kotereva T.V., Popova M.N. Germanium-Vacancy Color Center in Isotopically Enriched Diamonds Synthesized at High Pressures // JETP Lett. 2015. V. 102. № 11. P. 701–706.
4. Takeuchi D., Kato H., Ri G.S., Yamada T., Vinod P. R., Hwang D., Nebel C.E., Okushi H., Yamasaki S. Direct Observation of Negative Electron Affinity in Hydrogen-Terminated Diamond Surfaces // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 152103.
5. Eкимov E.A., Kudryavtsev O.S., Khomich A.A., Lebedev O.I., Dolenko T.A., Vlasov I.I. High-Pressure Synthesis of Boron-Doped Ultrasmall Diamonds from an Organic Compound // Adv. Mater. 2015. V. 27. P. 5518–5522.
6. Воронов О.А., Рахманина А.В. Кинетика карбонизации адамантана под давлением 8 ГПа // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 4. С. 447–451.
7. Onodera A., Suito K., Morigami Y. High-Pressure Synthesis of Diamond from Organic Compounds // Proc. Jpn. Acad. B. 1992. V. 68. P. 167–171.
8. Eкимov E.A., Kudryavtsev O.S., Mordvinova N.E., Lebedev O.I., Vlasov I.I. High-Pressure Synthesis of Nanodiamonds from Adamantane: Myth or Reality? // ChemNanoMat. 2018. V. 4. P. 269–273.
9. Wentorf R.H. The Behavior of Some Carbonaceous Materials at Very High Pressures and High Temperatures // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 3063–3069.
10. Onodera A., Suito K. Synthesis of Diamond from Carbonaceous Materials // Proceedings of AIRAPT-17, Hawaii, 1999. P. 875–880.
11. Davydov V.A., Rakhmanina A.V., Agafonov V., Narymbetov B., Boudou J.-P., Szwarc H. Conversion of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Graphite and Diamond at High Pressures // Carbon. 2004. V. 42. P. 261–269.
12. Kondrina K.M., Kudryavtsev O.S., Vlasov I.I., Khmel'nitskiy R.A., Eкимov E.A. High-Pressure Synthesis of Microdiamonds from Polyethylene Terephthalate // Diamond Relat. Mater. 2018. V. 83. P. 190–195.
13. Jenkins T.E., Lewis J. A Raman Study of Adamantane (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>), Diamantane (C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>) and Triamantane (C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>) between 10 K and Room Temperatures // Spectrochim. Acta Part A: Molecular Spectroscopy. 1980. V. 36A. P. 259–264.
14. Tuinstra F., Koenig J.L. Raman Spectrum of Graphite // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. 1126–1130.
15. Ferrari A.C. Raman Spectroscopy of Graphene and Graphite: Disorder, Electron-Phonon Coupling, Doping and Nonadiabatic Effects // Solid State Commun. 2007. V. 143. P. 47–57.
16. Kudryavtsev O.S., Eкимov E.A., Romshin A.M., Pasternak D.G., Vlasov I.I. Structure and Luminescence Properties of Nanodiamonds Produced from Adamantane // Phys. Status Solidi A. 2018. P. 1800252.
17. Pal'yanov Y.N., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Khokhryakov A.F., Sobolev N.V. Diamond Formation from Mantle Carbonate Fluids // Nature. 1999. V. 400. P. 417–418.
18. Bundy F.P. Direct Conversion of Graphite to Diamond in Static Pressure Apparatus // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. P. 631–643.
19. Sokol A.G., Pal'yanov Y.N., Pal'yanova G.A., Khokhryakov A.F., Borzdov Y.M. Diamond and Graphite Crystallization from C–O–H Fluids under High Pressure and High Temperature Conditions // Diamond Relat. Mater. 2001. V. 10. P. 2131–2136.