

На правах рукописи

УДК 544.015.4:531.259.222+536.21



ШАХОВ ФЕДОР МИХАЙЛОВИЧ

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ
ПЕРЕХОДОВ В НАНОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ**

СПЕЦИАЛЬНОСТЬ: 01.04.07

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург
2008

Работа выполнена в Физико-Техническом Институте им. А.Ф.Иоффе РАН

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Кидалов Сергей Викторович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор
Смирнов Борис Иванович

доктор технических наук,
профессор
Орданьян Сукяс Семенович

Ведущая организация: Санкт-Петербургский Государственный
Политехнический Университет

Защита состоится « 9 » октября 2008 г. в 15.00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.205.01 при Физико-Техническом Институте им. А.Ф.Иоффе РАН по адресу: 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физико-Технического Института им. А.Ф.Иоффе РАН

Автореферат разослан « 6 » сентября 2008 г.

диссертационного совета
кандидат физико-математических наук



А.А. Петров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Углерод может находиться в различных формах, таких как алмаз, наноалмаз, графит, нанографит, карбин, фуллерены, нанотрубки, алмазоподобные структуры, стеклоуглерод, сажа и др. Научный и практический интерес представляет исследование фазовых переходов в углеродных материалах. Это связано, во-первых, с возможностью варьирования структуры (от sp до sp^3) и размера (от нескольких нанометров) исходного углеродного материала и, во-вторых, с возможностью получения углеродных материалов, обладающих уникальными свойствами, такими как твердость, теплопроводность, электропроводность и др. Развитая поверхность наноуглеродных материалов с большим количеством оборванных химических связей может быть химически модифицирована, а возникающие внутренние напряжения в таких структурах влияют на условия термодинамического равновесия между углеродными материалами с различной гибридизацией.

Следует подчеркнуть, что к настоящему времени нет единой точки зрения на механизм фазового перехода углеродный материал – алмаз в присутствии металлов-катализаторов при высоких давлениях до 8 ГПа и высоких температурах до 2000 °С, в которых ведется промышленный синтез алмазов. Частичная или полная замена графита наноуглеродными материалами может позволить понять механизм фазового перехода углеродный материал – алмаз. Например, известно, что при высоком давлении, прямой переход фуллерен - алмаз возможен при существенно меньшей температуре, чем переход графит – алмаз. Воздействие на фуллерены высокого давления и температуры переводит их в алмазоподобный углерод, который имеет твердость выше, чем у алмаза.

Известно, что теплопроводность алмаза достигает 2200 Вт/(м·К). Напомним, что при комнатной температуре теплопроводность меди равна 380 Вт/(м·К), а теплопроводность таких широко используемых керамик как SiC или AlN не превышает 300 Вт/(м·К). Высокая теплопроводность алмаза позволяет рассматривать его как материал для создания высокоэффективных теплоотводов для полупроводниковой промышленности и электроники.

Исследование процессов теплопередачи в наноразмерных объектах представляет особый интерес. Основными носителями тепла в неметаллах являются фононы. Фононы обладают двумя характерными длинами: длиной волны (1-3 нм) и длиной свободного пробега (10-100 нм). Используя наноразмерные структуры, такие как сверхрешетки, нанопроволоки или наночастицы, с размерами, сравнимыми с характерными длинами фононов, можно управлять теплопереносом в твердом теле. Сильные sp^3 связи в алмазе приводят к тому, что скорость распространения звука в монокристаллическом алмазе очень высока, и достигает 17500 м/с.

Детонационный наноалмаз имеет малую дисперсию размера алмазного ядра ~4 – 5 нм (~15 периодов кристаллической решетки алмаза) и развитую химически активную поверхность, толщину которой можно менять. Одним из способов изменения свойств ядра и/или поверхности детонационного

наноалмаза является воздействие на детонационный алмаз высокого давления и/или высокой температуры. При этом можно ожидать как появления дислокаций в алмазном ядре и уменьшения размеров ядра в результате разрушения, так и увеличения размера алмазного ядра в результате спекания.

Таким образом, исследование фазовых переходов в наноуглеродных материалах при высоких давлениях и температурах является актуальным.

Работа была поддержана грантами:

- РФФИ 05-02-08257-офи_а «Разработка новой высокорентабельной технологии промышленного синтеза технических алмазов на основе использования уникальных физико-химических свойств фуллеренсодержащих материалов»,
- РФФИ 06-08-00944-а «Исследование теплопроводности двухфазных систем, содержащих наноалмазы детонационного синтеза»,

персональными грантами:

- конкурса 2005 года для студентов и аспирантов ВУЗов и академических институтов Санкт-Петербурга по теме «Исследование каталитического влияния фуллеренов на фазовый переход графит-алмаз»,
- конкурса 2007 года для студентов и аспирантов ВУЗов и академических институтов Санкт-Петербурга по теме «Исследование теплопроводности двухфазных композитов на основе алмаза, наноалмаза и кубического нитрида бора, полученных при высоких давлениях и температурах»,

отмечена дипломом на конференции «Fullerenes and Atomic Clusters» 2007 за доклад «Effects of modification of graphite by fullerenes, natural micron size diamonds and nanodiamonds at high-pressure high temperature synthesis of diamond», S.V. Kidalov, F.M. Shakhov, V.M. Davidenko, V.A. Yashin, I.E. Bogomazov, A.Ya. Vul'.

Цель работы:

- Экспериментальное исследование влияния различных углеродных материалов, таких как фуллерены, детонационные наноалмазы и природные алмазы на фазовый переход графит – алмаз при высоких давлениях и температурах при модификации ими шихты, состоящей из графита и металла-катализатора.
- Исследование теплопроводности композитов, полученных спеканием при высоких давлениях и температурах, детонационных наноалмазов и микропорошков природного алмаза.

Научная новизна работы определяется **положениями, которые выносятся на защиту:**

- При статическом синтезе алмазов из графита и металла-катализатора модификация графита фуллеренами понижает энергию активации фазового перехода графит – алмаз, который происходит по механизму спонтанной кристаллизации алмазов.

- Детонационные наноалмазы являются эффективными центрами кристаллизации алмаза при статическом синтезе алмазов из графита в присутствии металла-катализатора. Скорость формирования алмазов, возникающих при спонтанной кристаллизации, в ~5 раз выше скорости роста алмаза на затравках, которая равна ~20 мкм/мин.
- Спекание детонационного наноалмаза при высоком статическом давлении и температуре сопровождается увеличением области когерентного рассеяния рентгеновских лучей наноалмаза с 4,5 до 12 нм и ростом теплопроводности композитов от ~5 до ~50 Вт/(м·К). Тепловая проводимость границы между наноалмазами составляет 3-4 ГВт/(м²·К).

Методы исследования

Для получения образцов использовалась техника высокого давления. Эксперименты проводились на гидравлических прессах усилием 500 т.с. и 1000 т.с. Использовались камеры высокого давления типа «наковальня с лункой» и «тороид» четырех типов с рабочим объемом от 0,3 см³ до 8 см³. Они позволяют создавать давление до 8 ГПа и температуру до 2400 °С.

Полученные углеродные композиты и алмазы исследовались с помощью дифракции рентгеновских лучей, сканирующей электронной микроскопии, комбинационного рассеяния света. Определялась их прочность на разрушение при одноосном сжатии. Измерялись теплопроводность, плотность и электропроводность композитов.

Научная и практическая значимость

Результаты работы позволяют оптимизировать процесс промышленного синтеза алмазов за счет модификации стандартной графит - металлической шихты фуллеренами, детонационными наноалмазами или алмазными микропорошками. Это позволяет получать синтетические алмазы с заданными свойствами, такими как размер и прочность, а также, увеличить выход алмазов. Предложенная в работе модель влияния фуллеренов на фазовый переход графит – алмаз может быть полезна для дальнейшего поиска путей снижения критических параметров (температура, давление) синтеза алмазов.

Проведенная в работе оптимизация процесса спекания алмазов при высоких давлении и температуре позволяет получать композиты с высокими значениями прочности на разрушение до 3,5 ГПа и теплопроводности до 470 (Вт/м·К) на основе двух-, трехкомпонентных систем.

Обнаруженный эффект влияния фуллеренов на спекаемость детонационных наноалмазов при высоких давлениях, а именно увеличение области когерентного рассеяния рентгеновских лучей в алмазах, является важным шагом на пути к использованию детонационных наноалмазов для повышения теплопроводности композитов.

Успешные тестовые серии экспериментов по синтезу алмазов при высоких давлениях и температурах из шихты, модифицированной фуллеренами, были

сделаны в ОАО "Московское производственное объединение по выпуску алмазного инструмента".

Созданы композиты алмаз - медь с высокими значениями теплопроводности до 700 Вт/(м·К) методом инфильтрации меди в алмаз. Они могут быть использованы как высокоэффективные теплоотводы для полупроводниковой промышленности, в микроэлектронике и в технике.

Апробация результатов работы. Полученные в работе результаты докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях:

1. III Международная конференция «Фазовые превращения при высоких давлениях». 2004, Россия, Черногоровка,
 2. The 10th International Conference on New Diamond Science and Technology, 2005, Japan, Tsukuba,
 3. 7th and 8th Biennial International Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters». 2005 and 2007, Россия, Санкт-Петербург,
 4. The 29th Fullerene-Nanotubes General Symposium. 2005, Japan, Kyoto,
 5. IX и X International Conference «Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials». 2005 and 2007, Ukraine,
 6. International Conference «Actual problems of the solid state physics» 2005. Belarus, Minsk,
 7. Joint International conference «Nanocarbon and Nanodiamonds» 2006. Россия, Санкт-Петербург,
 8. IX международная конференция молодых ученых «Проблемы физики твердого тела и высоких давлений». 2006, Россия,
 9. The First International Conference on New Diamond and NanoCarbon. 2007, Japan, Osaka,
 10. XLVI международная конференция «Актуальные проблемы прочности». 2007. Беларусь, Витебск,
 11. MRS Fall Meeting. 2007, USA, Boston,
- а также на научных семинарах в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН.

Публикации: по результатам исследований, изложенных в диссертации, опубликовано 7 статей в рецензируемых отечественных и иностранных журналах. Список публикаций приведен в конце автореферата.

Структура диссертации: диссертация состоит из введения, четырёх глав и заключения. Работа изложена на 146 страницах, включая 17 таблиц, 98 рисунков. Список цитируемой литературы содержит 203 ссылки.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** определена актуальность темы диссертационной работы, перечислены полученные новые результаты, обоснована их научная и практическая значимость. Представлена структура диссертации, цели работы и положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой обзор литературы, по трем основным направлениям работы.

В первой части - «Синтез алмазов» - рассмотрены закономерности и модели фазового перехода различных углеродных материалов с металлами-катализаторами в алмаз при высоком статическом давлении и температуре. Прямой переход графита в алмаз возможен при давлении более 12 ГПа и температуре более 4000 °С. Для понижения параметров фазового перехода используют различные катализаторы, как металлические (железо, кобальт, никель, марганец), так и неметаллические (карбонаты, оксиды и др.). Известно, что линии термодинамического фазового равновесия для различных углеродных материалов, таких как графит, пирографит, стеклоуглерод, кокс и др. с алмазом различны. В ряде работ показано, что энергия активации фазового перехода фуллерен - алмаз ниже, чем перехода графит – алмаз. Фуллерены трансформируются в алмаз при меньших температурах, чем графит. Однако большинство исследователей едины во мнении, что каталитический синтез алмазов возможен только из углерода, обладающего структурой графита.

Вторая часть - «Алмазные композиты, полученные спеканием при высоком давлении» - посвящена анализу литературных данных о спекании алмазов и детонационных наноалмазов при высоких статических давлениях и температурах. Рассмотрены теплопроводящие, прочностные, электропроводящие и другие физические свойства композитов, полученных на основе алмаза с кремнием, кобальтом и другими карбидообразующими элементами, при различных условиях спекания. Особое внимание уделяется механизму спекания и свойствам композитов, полученных спеканием детонационных наноалмазов. Анализ данных показывает, что спекание алмазов и детонационных наноалмазов возможно при давлениях более 5 ГПа и температурах более 1200 °С.

В третьей части - «Композиты, полученные инфильтрацией расплавленной меди в алмаз» - рассмотрены литературные данные о теплопроводности композитов, полученных инфильтрацией меди в алмаз, модели расчета теплопроводности и способы уменьшения теплового сопротивления интерфейса алмаз – медь.

Вторая глава посвящена используемым методикам. Рассмотрен метод создания образцов при высоких давлениях и температурах, а также метод измерения их теплопроводности.

Описана методика градуировки давления и температуры в камерах высокого давления, используемых в проводимых экспериментах. Градуировка давления основана на изменении электросопротивления в различных реперных материалах, таких как Bi (2,54 ГПа), Tl (3,68 ГПа), PbSe (4,4 ГПа), PbTe (4,6 ГПа), Ba (5,5 ГПа), BaSe (6 ГПа) и Bi (7,7 ГПа) при фазовых переходах под давлением. Имеющиеся экспериментальные и литературные данные позволяют заключить, что точность определения давления в использованной методике не хуже 0,5 ГПа. Градуировка температуры в камерах высокого давления

проводилась с помощью термопар и по температурам плавления Si и Cu. Определены характерные времена нарастания температур. Показано, что точность задания температуры в камерах высокого давления не хуже $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ в диапазоне от 600 до $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Описаны особенности созданной нами вакуумной установки для измерения теплопроводности $5 - 800\text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ с точностью 15% образцов высотой до 30 мм и диаметром до 10 мм , методом стационарного теплового потока при постоянной температуре $\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Градуировка установки осуществлялась по образцам титана ($21\text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$) и меди ($380\text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$). Энергия теплового излучения различных частей установки оценена с помощью решения уравнения Стефана-Больцмана. Полученные результаты хорошо согласуются с записываемыми на компьютер показаниями 10 термопар, значениями силы электрического тока и напряжения нагревателя.

Приведены описания методик измерения прочности на разрушение при одноосном сжатии образцов, полученных в камерах высокого давления. Прочность композитов может превышать 3000 МПа , а сила разрушения единичных кристаллов алмаза с линейными размерами $\sim 100\text{-}200\text{ мкм}$ может превышать 60 Н .

В третьей главе - «Синтез алмазов» - представлены результаты экспериментальной работы по синтезу алмазов при высоких давлениях и температурах. На рис. 1. показана область давлений и температур, в которых проводились эксперименты.

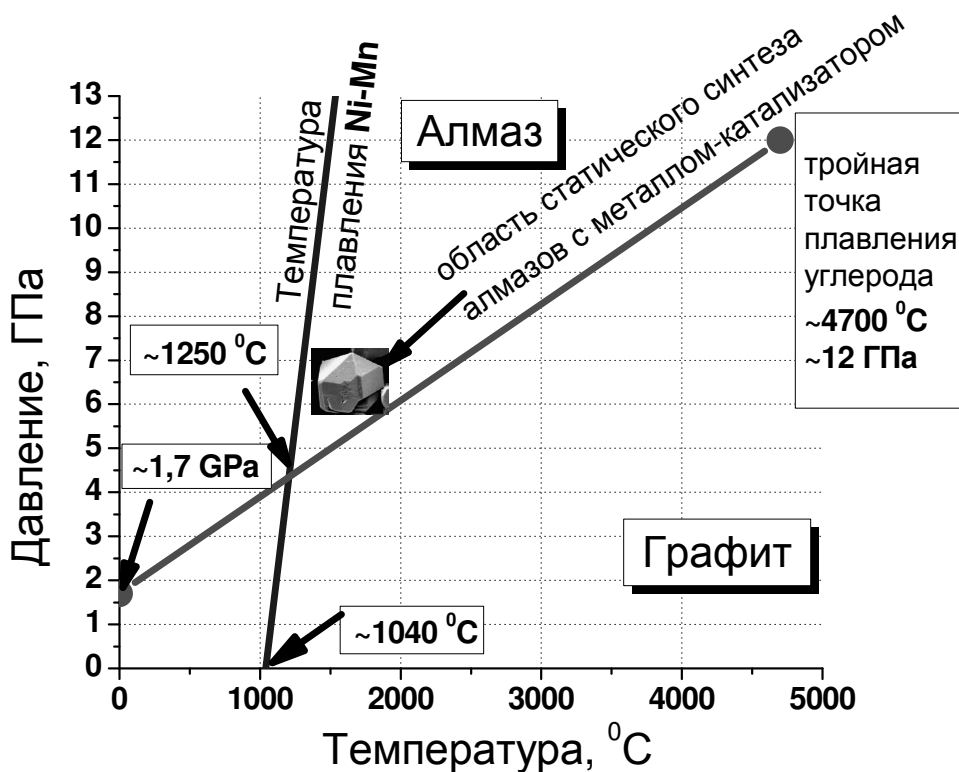


Рис. 1. Область статического каталитического синтеза алмазов.

В качестве исходной шихты использовалась смесь графита и Ni-Mn катализатора, которая модифицировалась фуллеренами (C₆₀, C₇₀ и их смесью), микропорошком природных алмазов и детонационными наноалмазами. Поскольку единой точки зрения на механизм фазового перехода графит - алмаз из графита с металлами-катализаторами нет, то подробно экспериментально исследуются и обсуждаются общие закономерности синтеза алмаза из двухкомпонентной шихты. В экспериментах варьируются такие параметры синтеза как температура, время, соотношение концентраций графита и Ni-Mn катализатора в исходной смеси.

С помощью уравнения Авраами-Ерофеева (1) определена константа скорости реакции k [с⁻¹] фазового перехода графит – алмаз в системе графит – Ni-Mn катализатор, которая при 1400 °С и 5,5 ГПа составила 0,011 с⁻¹.

$$a(t) = 1 - \exp(-(kt)^m), \quad (1),$$

где m – параметр, который для реакций, происходящих по диффузионному механизму, может меняться: от 2,5 до 1,5 - для объемного превращения (3D); от 2,0 до 1,0 - для поверхностного превращения (2D); и от 1,5 до 0,5 - для линейного превращения (1D). В нашем случае $m = 0,67$. Используя уравнение Аррениуса (2):

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (2),$$

определена энергия активации фазового перехода графит (Ni-Mn катализатор) – алмаз, которая составила 160±40 кДж/моль. Для сравнения энергия кристаллической решетки алмаза 711,8 кДж/моль (сублимация), теплота плавления графита 100 кДж/моль, теплота плавления алмаза 120 кДж/моль.

Были проведены эксперименты по синтезу алмазов из модифицированной фуллеренами двухкомпонентной шихты, состоящей из графита и Ni-Mn катализатора. Использовались фуллерены C₆₀, C₇₀, а также фуллереновый экстракт (C₆₀ ~ 85%, C₇₀ ~ 15% и высшие фуллерены ~1%). Концентрация фуллеренов в шихте варьировалась от 0 до 0,3 масс% от массы графита.

Синтез алмазов проводился при различных давлениях от 4,5 ГПа до 5,5 ГПа (камеры высокого давления с рабочим объемом 1,7, 2,0 и 8 см³), различных временах от 30 с до 10 мин, и различных температурах от 1250 до 1650 °С. Концентрация графита и Ni-Mn катализатора варьировалась: 50%/50% или 70%/30%.

Показано, что в определенных условиях синтеза, выход алмазов из модифицированной фуллеренами шихты приводит к увеличению процента перехода графит – алмаз в 1,1-1,3 раза по сравнению с «контрольной» двухкомпонентной шихтой (рис. 2).

Обнаружено, что распределения по размерам алмазов, полученных из «контрольной» шихты, и шихты, модифицированной фуллеренами, не отличаются (рис. 3).

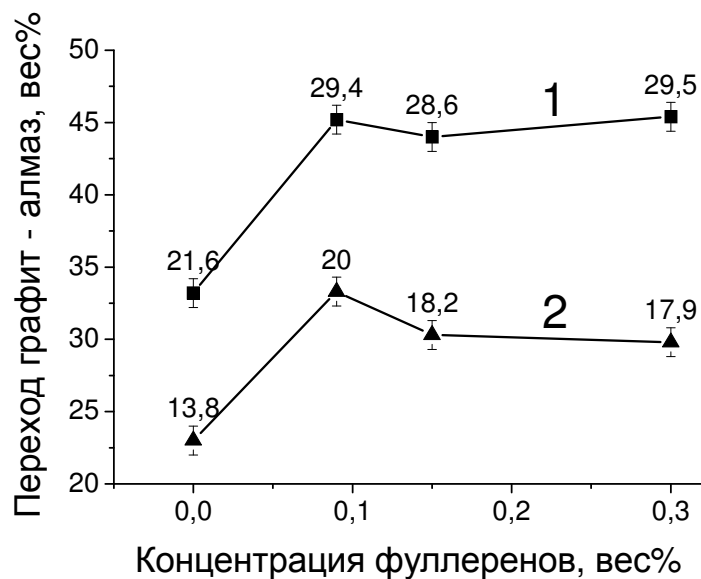


Рис. 2. Зависимость выхода алмазов от концентрации фуллеренов в шихте (50% графит – 50% Ni-Mn) при давлении 4,5 ГПа и температуре ~1250 °С и при различных временах синтеза. 1 – С₆₀, 10 мин; 2 – С₇₀, 5 мин. Масса алмазов в граммах указана рядом с каждой точкой.

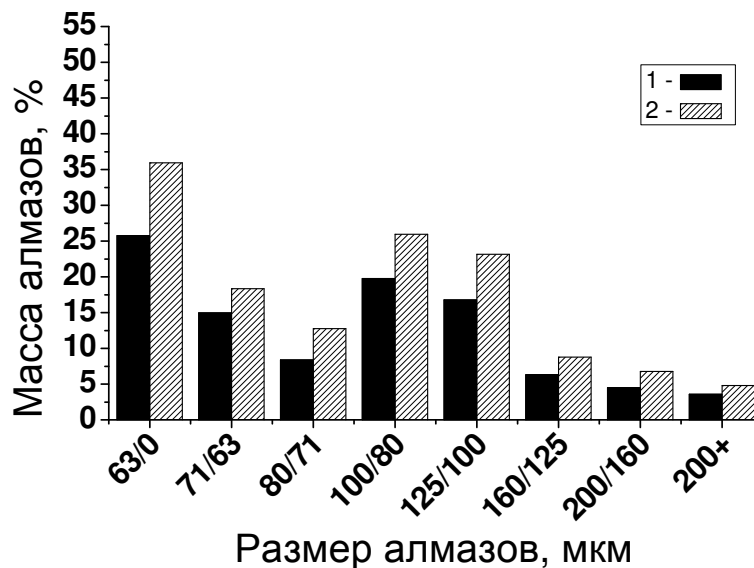


Рис. 3. Распределение алмазов по размерам, полученных при 5,5 ГПа и температуре синтеза 1350 °С за 45 с. 1 - контрольная шихта (70% графит – 30% Ni-Mn); 2 - модифицированная шихта (0,045% фуллеренов от массы графита). За 100% принята масса алмазов, полученная из контрольной шихты.

В спектрах комбинационного рассеяния света и в спектрах дифракции рентгеновских лучей алмазов, синтезированных из шихты, состоящей из графита и Ni-Mn и аналогичной шихты, модифицированной фуллеренами, не обнаружено существенных отличий.

Измерения силы электрического тока, используемого для нагрева шихты в камерах высокого давления, показали, что при 45 секундном синтезе спонтанная кристаллизация алмазов в шихте, модифицированной фуллеренами, происходит на 1-2 с раньше, чем в «контрольной» шихте.

Таким образом, модификация графита фуллеренами приводит к ускорению спонтанной кристаллизации алмазов. Это проявляется в более раннем начале роста алмазов при неизменном распределении получаемых алмазов по размеру по сравнению с контрольными образцами. Наша оценка показывает, что энергия активации фазового перехода модифицированного фуллеренами графита в алмаз равна 100 ± 40 кДж/моль.

Добавление в шихту, состоящую из графита и Ni-Mn, детонационных наноалмазов, с размером агрегатов $\sim 100-200$ нм, или микропорошка природных алмазов зернистостью 14/10 мкм, приводит к увеличению процента перехода графита в алмаз в 1,1 – 1,4 раза. Увеличение выхода алмазов связано с появлением дополнительных центров кристаллизации алмазов.

В таблице 1 представлены результаты исследования фазового перехода графит - алмаз, происходящего в шихте, состоящей из 50% графита и 50% Ni-Mn катализатора, при давлении 5,5 ГПа в течение 45 с при различной температуре синтеза. В шихту добавлялись детонационные наноалмазы (0,05 и 0,5% от массы графита) и детонационные наноалмазы, химически модифицированные 3 масс% никеля (0,05% от массы графита). Переход графит – алмаз в шихте, содержащей детонационные наноалмазы, в 1,1 - 1,4 раза больше, чем в «контрольной» шихте. Не обнаружено отличий влияния детонационных наноалмазов и наноалмазов, модифицированных атомами никеля, на механизм роста алмазов на затравках.

Таб. 1. Концентрация детонационных наноалмазов (ДНА) в шихте, состоящей из 50% графита и 50% Ni-Mn, и соответствующий каждому составу процент перехода графит – алмаз. Синтез проводился при давлении 5,5 ГПа в течение 45 с при температуре 1350 °С и 1420 °С.

ДНА, масс%	ДНА:Ni, масс%	Переход при 1350 °С, %	Увеличение выхода алмазов при 1350 °С	Переход при 1420 °С, %	Увеличение выхода алмазов при 1420 °С
0 (контроль)	-	22	1 (контроль)	37	1 (контроль)
0,5	-	31	1,4	49	1,3
0,05	-	29	1,3	41	1,1
-	0,05	29	1,3	42	1,1

Распределение по размерам алмазов, синтезированных из шихты, содержащей наноалмазы и алмазный микропорошок, существенно изменяется по сравнению с «контрольным» - масса алмазов с размером менее 100 мкм возрастает в ~2 раза. Это позволяет заключить, что детонационные наноалмазы и микропорошки природного алмаза являются эффективными центрами роста алмазов при высоких давлениях и температурах (рис. 4). Оценки показали, что при давлении 5,5 ГПа и температуре 1350 °С скорость объемного роста алмаза на затравках из шихты 30% Ni-Mn и 70% графита составляет ~20 мкм/мин. Интересно отметить, что максимальная скорость роста алмаза из газовой фазы составляет ~10 мкм/мин. Скорость формирования алмазов, возникающих при спонтанной кристаллизации, можно оценить как ~100 мкм/мин.

Прочность на разрушение алмазов, полученных из шихты, содержащей наноалмазы и микропорошки алмаза, оказалась ниже чем у алмазов, полученных из «контрольной» шихты.

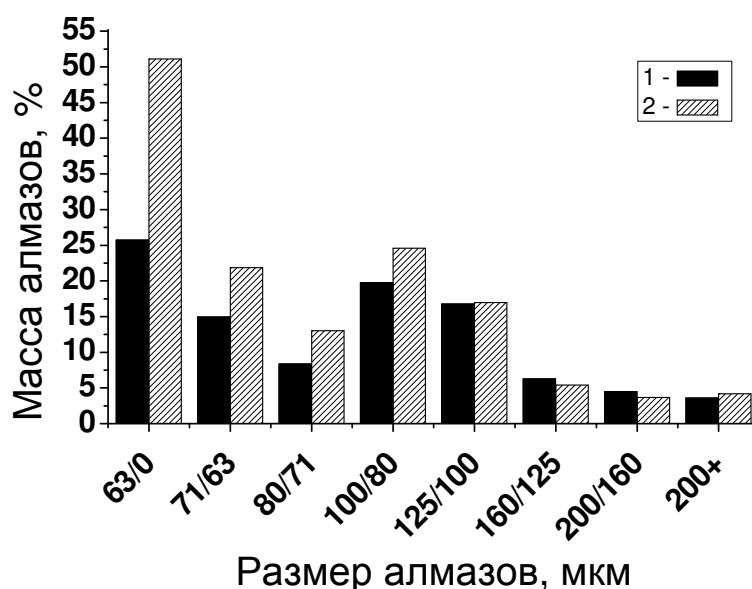


Рис. 4. Распределение по размерам алмазов, полученных при 5,5 ГПа и температуре синтеза 1350 °С за 45 с. 1) контрольная шихта (70% графит – 30% Ni-Mn); 2) шихты с добавлением 0,5% (от массы графита) микропорошка природных алмазов зернистостью 14/10 мкм. За 100% принята масса алмазов, полученная из контрольной шихты.

Нами предложена модель участия молекул фуллерена в образовании алмаза из графита в присутствии металлов-катализаторов. Предполагается, что в процессе синтеза алмазов, возникают реакции циклоприсоединения фуллерена на краях графитовых (графеновых) листов. Эти реакции переводят участки sp^2 -гибридизованного графита в sp^3 -гибридизованные алмазоподобные структуры, которые становятся областями начала формирования алмазов (рис. 5).

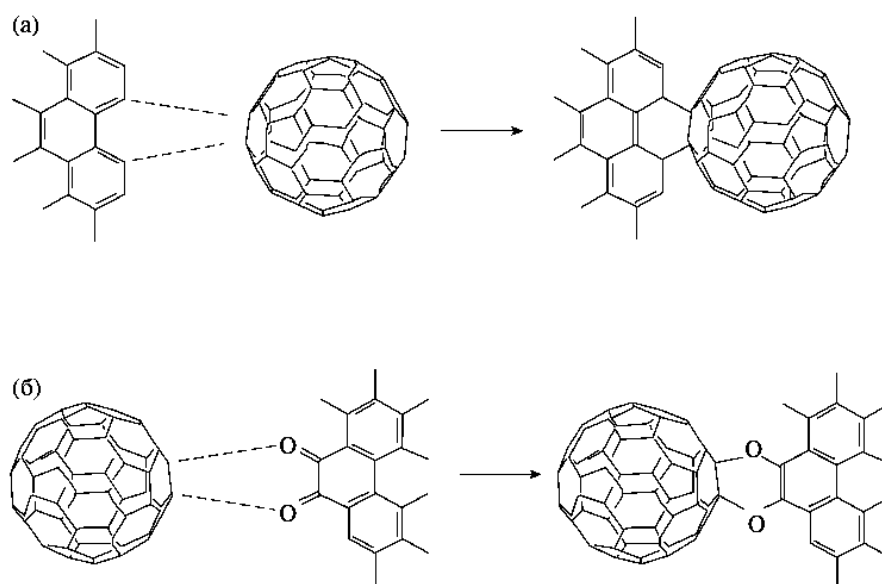


Рис. 5. Возможные реакции циклоприсоединения фуллера к краю графеновой плоскости с последующим образованием алмазоподобных структур. а) фрагмент графеновой плоскости, аналогичный фенантрону, б) фрагмент графеновой плоскости, аналогичный фенантренхинону.

Четвертая глава - «Алмазные композиты» - состоит из двух частей. В первой части - «Композиты, полученные спеканием при высоком давлении» - экспериментально исследованы закономерности спекания при высоком давлении (до 7 ГПа), в широком интервале температур (1000 - 2200 °С) и времени (11 - 25 с), микропорошков природного алмаза зернистостью 7/5 мкм и 14/10 мкм, детонационных наноалмазов и наноалмазов, модифицированных фуллеренами C₆₀.

Мы обнаружили, что в образцах, полученных спеканием алмазного микропорошка при давлениях 5 - 7 ГПа и температурах выше 1200 °С, в условиях, соответствующих области термодинамической стабильности алмаза, плотность образцов не зависит от температуры спекания и не влияет на теплопроводность.

Максимальные значения теплопроводности (рис. 6) и прочности имеют образцы, которые спекались вблизи границы фазового равновесия алмаз – графит в области стабильности алмаза (рис. 7). Увеличение теплопроводности сопровождается уменьшением удельного электрического сопротивления образцов с более чем 100 Ом·см до менее 0,1 Ом·см. Это, по-видимому, связано с поверхностной графитизацией алмазных зерен. Поверхности сколов образцов исследованы на сканирующем электронном микроскопе.

Впервые исследована теплопроводность образцов, полученных спеканием детонационных наноалмазов при высоком давлении и температуре (рис. 8). Теплопроводность образцов, полученных спеканием наноалмаза в течение 25 с при давлении 5,5 ГПа, достигает 50 Вт/(м·К).

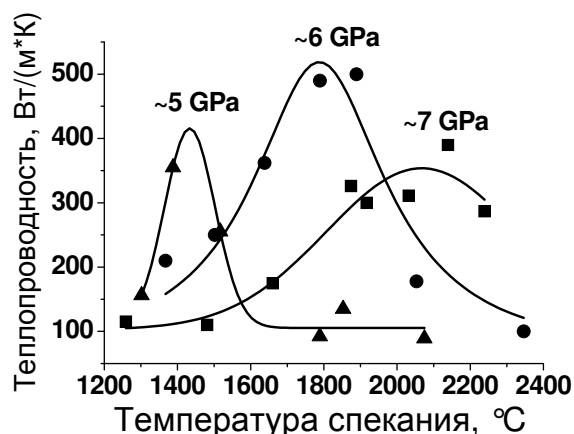


Рис. 6. Зависимость теплопроводности образцов, полученных спеканием алмазного микропорошка 14/10 мкм при различном давлении, от температуры спекания. Время спекания 11 с. Кривые нанесены для наглядности.

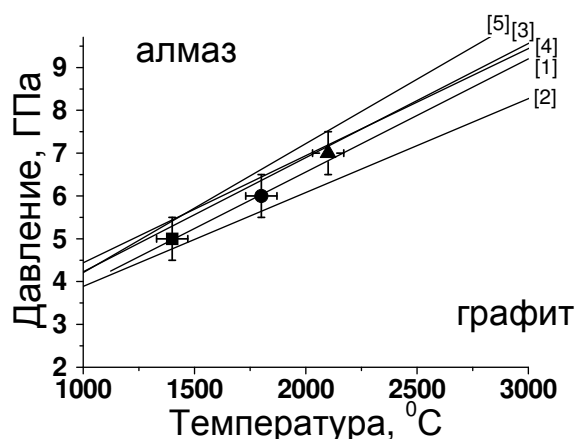


Рис. 7. Область фазовой диаграммы углерода. Показаны линии фазового равновесия графит – алмаз, согласно работам [1-5]. Точками показаны условия, при которых получены образцы из микропорошка природного алмаза 14/10 мкм с максимальными значениями теплопроводности (рис. 6).

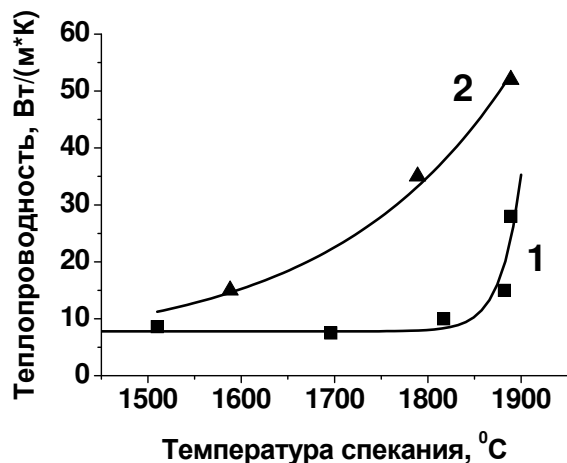


Рис. 8. Зависимость теплопроводности образцов детонационного наноалмаза от температуры спекания. 1 – 6 ГПа, 11 с; 2 – 5,5 ГПа, 25 с.

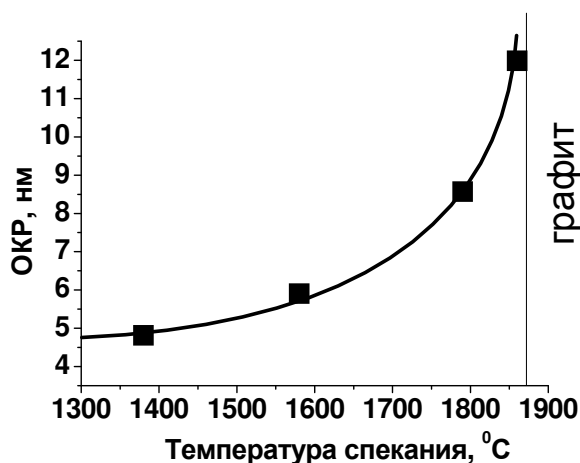


Рис. 9. Зависимость области когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновских лучей в детонационном наноалмазе, модифицированном фуллеренами C₆₀ (5 масс%), от температуры спекания при давлении 6 ГПа и 11 с.

Обнаружено, что при увеличении температуры спекания детонационного наноалмаза, модифицированного 5 масс% C_{60} , с 1350 до 1860 °С при давлении 6 ГПа происходит увеличение области когерентного рассеяния рентгеновских лучей в наноалмазе с 4,5 нм до 12 нм (рис. 9). Это может свидетельствовать об увеличении размера алмазного кристаллита D . Величина области когерентного рассеяния рентгеновских лучей детонационного наноалмаза вычислялась по формуле Селякова-Шеррера (3) как среднее значение по трем дифракционным линиям. Для определения полуширины ω , размытые дифракционные линии (111), (220) и (311) описывались распределением Лоренца.

$$D = \frac{\lambda_{Co}}{\omega \cdot \cos(\theta)}, \quad (3)$$

где $\lambda_{Co} = 1,789 \text{ \AA}$ - длина волны источника излучения (кобальт).

Тепловая проводимость границы G между детонационными наноалмазами различных размеров D , в образцах с известной теплопроводностью λ , была определена из уравнения (4).

$$\lambda = \frac{\lambda_D}{\left[1 + \frac{\lambda_D}{G \cdot D}\right]} \quad (4)$$

Для различных образцов, полученных спеканием детонационных наноалмазов при высоком давлении, тепловая проводимость границы G варьировалась от 2,6 до 4,4 ГВт/(м²·К). Большой разброс величин тепловой проводимости границы между детонационными наноалмазами связан с погрешностью определения размера детонационных наноалмазов ~10% (область когерентного рассеяния) и погрешностью определения теплопроводности образцов ~15%. Величина тепловой проводимости границы между детонационными наноалмазами оказалась примерно на порядок больше, чем, например, проводимость границ алюминия.

Длина Капицы L , которая определяет толщину идеального кристалла, в которой сохраняется тепловой транспорт с тепловым сопротивлением, характерным для границы, дает значение ~670 нм при $G=3 \text{ ГВт/(м}^2 \cdot \text{К)}$ и $\lambda_D = 2000 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$, (5).

$$L = \frac{\lambda_D}{G} \quad (5)$$

Длина Капицы L для детонационного наноалмаза сравнима с таковой для других материалов, таких как алюминий и кремний.

Вторая часть главы 4 - «Композиты, полученные инфильтрацией расплавленной меди в алмаз» - посвящена исследованию теплопроводности алмазных композитов, в которых в качестве связки выступает электролитическая медь. Образцы были получены методом инфильтрации расплавленной меди в алмаз. Экспериментально определена теплопроводность композитов λ_c с объемной долей алмаза $v_d = 0,64$ в меди, которая достигала

700 Вт/(м·К), что примерно в 1,8 раза больше теплопроводности меди λ_{Cu} (~380 Вт/(м·К)). На основании теоретических моделей для композиционных материалов по уравнениям Оделевского и Максвелла определена теплопроводность алмаза-наполнителя λ_d марки SDB1085 35/45 (размер кристаллов 500/315 мкм), которая составила ~1000 Вт/(м·К).

Для теоретической оценки влияния на теплопроводность композитов тонких слоев карбидообразующих металлов, нанесенных на поверхность кристаллов алмаза, использована модель стационарного теплопереноса через ряд граничащих друг с другом плоских стенок. Рассмотренные модели позволяют оценивать теплопроводности различных композитов.

В **заключении** представлены основные результаты работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Модификация шихты, состоящей из графита и Ni-Mn катализатора, малыми количествами (менее 0,3 масс%) фуллеренов приводит к увеличению процента перехода графита в алмаз в 1,3-1,4 раза без изменения распределения синтезированных алмазов по размерам. Энергия активации фазового перехода графит – алмаз с Ni-Mn катализатором при модификации графита фуллеренами понижается.
2. Модификация шихты малыми количествами (менее 1 масс%) детонационных наноалмазов или микропорошков природных алмазов приводит к увеличению процента перехода графита в алмаз и изменению распределения кристаллов по размерам за счет кристаллизации алмаза на затравках. Скорость роста алмаза на затравках при давлении ~5 ГПа и температуре ~1350 °С составляет ~20 мкм/мин, что в ~5 раз меньше скорости формирования алмаза при спонтанной кристаллизации.
3. Исследована зависимость теплопроводности композитов, полученных из детонационных наноалмазов, при давлениях 5 - 7 ГПа и температурах 1100 – 1900 °С от температуры спекания. Теплопроводность спеченных под давлением детонационных наноалмазов достигает 50 Вт/(м·К).
4. Анализ спектров дифракции рентгеновских лучей в модифицированных фуллеренами детонационных наноалмазах, которые спекались при различных температурах под давлением 5 - 7 ГПа, показал, что при повышении температуры спекания от ~1300 °С до ~1860 °С происходит увеличение области когерентного рассеяния наноалмазов от ~4,5 нм до ~12 нм.
5. Проведен расчет тепловой проводимости границ между детонационными наноалмазами с использованием данных по теплопроводности образцов и размерам детонационных наноалмазов, составляющих эти образцы. Тепловая проводимость границ находится в диапазоне от 2,6 до 4,4 ГВт/(м²·К).
6. Инфильтрацией меди в порошок алмаза созданы композиты алмаз-медь с теплопроводностью, достигающей 700 Вт/(м·К) и превосходящей теплопроводность меди в 1,8 раза.

Цитируемая литература

1. О.И. Лейпунский. Успехи химии 10(8) (1939) 1519-1534.
2. F.P. Bundy, W.A. Bassett, M.S. Weathers, R.J. Hemley, H.K. Mao, A.F. Goncharov. Carbon 34 (1996) 141-153.
3. P. Cannon. J. Am. Chem. Soc. 84(22) (1962) 4253-4256.
4. C.S. Kennedy, G.C. Kennedy. J. Geophys. Res. 81 (1976) 2467.
5. R. Berman. In "Properties and growth of diamond", edited by G. Davies (Short run press. Exeter, England, 1994) p. 30.

Список публикаций по теме диссертации

1. V.M. Davidenko, S.V. Kidalov, F.M. Shakhov, M.A. Yagovkina, V.A. Yashin, A.Ya. Vul'. Fullerenes as a Co-catalyst for High Pressure - High Temperature Synthesis of Diamonds. **Diamond and Related Materials 13 (2004) 2203– 2206.**
2. С.В. Кидалов, В.И. Соколов, Ф.М. Шахов, А.Я. Вуль. Механизм каталитического влияния фуллеренов на фазовый переход графит – алмаз при высоких давлениях и температурах. **ДАН 404(2) (2005) 1-3.**

3. S.V. Kidalov, F.M. Shakhov, A.Ya. Vul'. Thermal conductivity of nanocomposites based on diamonds and nanodiamonds.

Diamond and Related Materials 16 (2007) 2063–2066.

4. С.В. Кидалов, Ф.М. Шахов, В.М. Давиденко, В.А. Яшин, И.Е. Богомазов, А.Я. Вуль. Влияние углеродных материалов на фазовый переход графит - алмаз при высоких давлениях и температурах. **ФТТ 50(5) (2008) 940-944.**
5. S.V. Kidalov, F.M. Shakhov, A.Ya.Vul'. Thermal conductivity of sintered nanodiamonds and microdiamonds.

Diamond and Related Materials 17 (2008) 844-847.

6. С.В. Кидалов, Ф.М. Шахов, В.М. Давиденко, В.А. Яшин, И.Е. Богомазов, А.Я. Вуль. Статический синтез микроалмаза из шихты, содержащей наноалмазы. **Письма ЖТФ 34(15) (2008) 16-21.**
7. А.М. Абызов, С.В. Кидалов, Ф.М. Шахов. Композиционный материал алмаз-медь с высокой теплопроводностью. **Материаловедение 5 (2008) 24-28.**