

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное учреждение
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
СВЕРХТВЕРДЫХ И НОВЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

На правах рукописи

Баграмов Рустэм Хамитович

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ
С ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНОЙ НАНОСТРУКТУРОЙ
ГАЗОСТАТИЧЕСКИМИ И ТЕРМОБАРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Специальность 05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, профессор
В.Д. Бланк

МОСКВА 2017

Содержание

Основные сокращения, обозначения и термины	2
Введение	4
1. Обзор литературы	12
1.1. Особенности наноразмерных структур углерода	13
1.2. Влияние высоких давлений и температур на углеродные наноматериалы	28
1.3. Материалы с наночастицами «ядро-оболочка»	35
1.4. Постановка задачи на основе литературного обзора	39
2. Методика проведения экспериментов и исследований	42
3. Фуллерены и луковичные структуры в условиях высоких давлений	49
3.1. Фуллереноподобные структуры углерода, полученные обработкой фуллеренов C_{60} и C_{70} в газостате	49
3.2. Луковичные структуры углерода в условиях высоких давлений и температур	56
3.3. Компактные углеродные материалы с фуллереноподобной структурой	64
4. Компактный углерод-азотный материал, полученный с использованием высоких давлений и температур	72
5. Материалы, с защищенными наночастицами	81
5.1. Наноразмерные частиц Fe_3C , заключенные в углеродные оболочки	81
5.2. Наноразмерные частицы Fe_3N в углеродной матрице	86
5.3. Эмиссионные свойства полученных материалов	89
6. Заключение	96
7. Основные результаты и выводы	102
8. Литература	104
Приложения	116

Основные сокращения, обозначения и термины

ρ – плотность;

τ – время;

E – модуль Юнга;

EDS – энерго-дисперсионный рентгеновский спектральный анализ;

H – твердость;

HV – твердость по Виккерсу;

K – объемный модуль упругости;

R – параметр упругого восстановления;

ВАХ – вольтамперная характеристика;

ВД – высокие давления;

ВДВТ – высокие давления и высокие температуры;

ВРЭМ – электронная микроскопия высокого разрешения;

ВТ – высокие температуры;

ИК – инфракрасный (спектр);

КРС – комбинационное рассеяние света;

ЛСУ – луковичные (фуллереноподобные) структуры углерода;

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

ТБО – термобарическая обработки (обработка методом ВДВТ);

ЯМР – ядерный магнитный резонанс.

Введение

Актуальность работы

Современное материаловедение развивается в направлении создания композиционных материалов. Разнообразие форм углерода и уникальность их свойств определяет значительный потенциал углерод-углеродных композитов, свойства которых могут удовлетворить возрастающие запросы различных отраслей современной промышленности. Особый интерес представляет разработка методов получения таких материалов без использования посторонних веществ и добавок, которые могут снижать уровень совокупных свойств.

Экспериментальные результаты свидетельствуют, что фуллерены, в отличие от многих других углеродов образуют при термобарическом воздействии ряд фаз и модификаций с уникальными механическими свойствами. Это делает их перспективными для использования в качестве исходных, а также ставит вопрос о факторах, определяющих нестандартность поведения фуллеренов при термобарической консолидации.

В последнее время усиливается внимание к особенностям строения веществ на наноуровне и ряд исследователей полагает, что особенность углерода образовывать «изогнутые» и «замкнутые» объекты (как фуллерены, луковицы и нанотрубки) – это базовое физическое явление. Все большее внимание уделяется «фуллереноподобным» особенностям строения, проявляющимся в «изогнутости по сферическому типу», как в фуллеренах. Считается, что «изгибание» – это один из механизмов уменьшить число некомпенсированных связей и уменьшить свободную энергию.

Имеются прямые экспериментальные свидетельства об уникальных свойствах материалов с фуллереноподобной структурой, однако значительная часть исследований или фрагментарна, или неполна, или однозначно не выявляет связь структура-свойство. Систематическое

исследование компактных наноматериалов с «изогнутыми» элементами структуры – актуальная проблема.

Исследование наноструктуры углеродов – сложная задача, поскольку экспериментальные методы или чрезвычайно локальны (как электронная микроскопия), или непросты для интерпретации. Стеклоуглероды известны давно, но относительно недавно было предложено фуллереноподобные (изогнутые и замкнутые) элементы считать основой их строения. Такой подход лучше объясняет уникальную совокупность свойств: пониженную плотность, низкую газопроницаемость, высокие механические свойства, а также химическую и температурную стойкость. По-видимому, именно фуллереноподобные особенности обеспечивает сочетание высокой твердости и сверхупругости, обнаруженное в ряде фаз, полученных термобарической обработкой фуллеренов, а также некоторых покрытий, получаемых методами осаждения из газовой фазы.

Поскольку стоимость изделий из стеклоуглерода высока, и существуют ограничения по их толщине, разработка методов получения материалов-аналогов стеклоуглерода – актуальная задача. Об актуальности и перспективности практического использования компактных (объемных) материалов с фуллереноподобной структурой говорят также экспериментальные измерения свойств ряда углеродных пленочных материалов.

Разрабатываемые материалы могут найти применение в изделиях с высокой износостойкостью: подшипниках скольжения, фильерах и нитеводителях в текстильном производстве, токосъемниках, износостойкой запорной арматуре, компонентах водяных и топливных насосов. Авиа и космическая промышленность предъявляют все более жесткие требования к весу и механическим характеристикам материалов.

Способы термобарической обработки были выбраны для проведения исследований, поскольку эксперименты свидетельствуют об их значительном

потенциале, при этом они пока используются недостаточно широко для получения углеродных наноматериалов с фуллереноподобной структурой.

Анализ литературы показал, что методы термобарической обработки практически не используются для получения еще одного перспективного класса материалов, которые содержат наночастицы «ядро-оболочка». При этом ключевыми элементами их структуры являются углеродные изогнутые фуллереноподобные оболочки, которые играют исключительно важную роль, обеспечивая защиту наночастиц-ядер от внешних воздействий, и предотвращают их взаимодействие друг с другом, а те в свою очередь могут иметь уникальные физико-химические свойства, обусловленные так называемым «размерным» фактором.

Материалы «ядро-оболочка», где ядро представляет собой карбид или нитрид железа могут быть использованы в устройствах холодной эмиссии, как прекурсоры при росте нанотруб и нанопроволок, как контрастные вещества для ЯМР анализа, для катализа, для получения магнитных жидкостей и других целей.

Работа выполнялась в соответствии с планами НИОКР ФГБНУ ТИСНУМ, а также в рамках государственного контракта 14.583.21.0005 от 22.08.2014 года "Исследования и разработка технологий изготовления особоизносостойких материалов для производства высокоэффективного режущего и бурового инструмента".

Объект исследования настоящей работы – фуллерены C_{60} и C_{70} и родственные им структуры. **Предмет исследования** – структурные и фазовые изменения в них при газостатической и термобарической обработках.

Цель работы – комплексное изучение особенностей формирования и преобразования фуллереноподобной структуры углерода при воздействии давлений и температур, разработка способов получения углеродных материалов с низкой плотностью, высокими механическими свойствами и

упругим восстановлением, а также способов получения материалов ядро-оболочка.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Изучить особенности фазовых и структурных превращений фуллеренов в процессе газостатического и последующего термобарического воздействия.
- Изучить особенности синтеза веществ типа ядро-оболочка при термобарической обработке ферроцена $(C_5H_5)_2Fe$.
- Установить влияние условий получения разрабатываемых материалов на их ключевые физико-технические характеристики.
- Определить технологические режимы получения компактных материалов с фуллереноподобной структурой и материалов ядро-оболочка, и провести тестовые испытания.

Научная новизна

1. Установлены закономерности структурных превращений при газостатической обработке в аргоне (220 МПа и 900-1800^oC) и последующей термобарической обработке (7.7 ГПа и 1350^oC) фуллеренов C_{60} и C_{70} . Установлено, что получаемые на первом и втором этапе вещества наследуют особенности, присущие фуллеренам, и характеризуются наличием слоистых изогнутых элементов, параметр структуры d_{002} (усредненное межслоевое расстояние) в которых зависит от условий получения.

2. Установлена зависимость параметра d_{002} от условий двухстадийной газостатической и термобарической обработки, проявляющаяся в том, что с ростом температуры газостатической обработки параметр d_{002} уменьшается, и определяет величину дальнейшего уменьшения Δd_{002} при последующей термобарической обработке, при этом, чем меньше d_{002} , тем выше значения модулей упругости и ниже упругое восстановление компактного углеродного материала.

3. Экспериментально доказано, что в процессе газостатической обработки фуллерена C_{60} при температуре 1600°C и давлении азота 225 МПа происходит внедрение азота в формирующуюся фуллереноподобную структуру, а при последующей термобарической обработке при 15 ГПа и 1600°C атомарный азот замещает до 2%_{атомн} углерода в кристаллической решетке.

Практическая значимость работы

1. Разработан способ получения компактных фуллереноподобных углеродных и углерод-азотных материалов с низкой ($\sim 2 \text{ г/см}^3$) плотностью, модулем Юнга в диапазоне 43-110 ГПа, твердостью 5.4-12.5 ГПа и упругим восстановлением не менее 80 % (Патент РФ № 2485047 от 03.11.2011).

2. Разработан лабораторный регламент на процесс получения компактного фуллереноподобных материала с высоким упругим восстановлением, основанный на двухстадийной обработке фуллерена C_{60} в газостате и последующей термобарической обработке.

3. В рамках трехстороннего соглашения между Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, European X-ray Free-Electron Laser Facility GmbH и ФГБНУ ТИСНУМ из компактного фуллереноподобного материала с высоким упругим восстановлением было изготовлено 10 комплектов рентгеноаморфных блоков для источника когерентного синхротронного излучения (Hard X-Ray Self-Seeding Setup for the European XFEL).

4. Разработан лабораторный регламент процесса получения нового материала, содержащего наночастицы карбида железа Fe_3C с фуллереноподобной оболочкой, основанный на термобарическом пиролизе ферроцена. Изготовлены экспериментальные партии образцов, испытания которых показали соответствие требованиям, предъявляемым к светоизлучающим устройствам с автоэмиссионными катодами безртутных ламп большой площади для дезинфекции воздуха и воды.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследования структурных и фазовых превращений при обработке фуллеренов C_{60} и C_{70} в газостате и последующей термобарической обработки.

2. Установленные зависимости параметра d_{002} (усредненное межслоевое расстояние) от условий газостатической и последующей термобарической обработок. Установленные корреляции d_{002} и механических свойств углеродных компактных материалов.

3. Результаты исследования структурных и фазовых превращений при термобарической обработке ферроцена $(C_5H_5)_2Fe$, в результате которых формируются наноразмерные частицы карбида железа Fe_3C , защищенные фуллереноподобными оболочками.

4. Результаты тестовых испытаний компактных материалов с фуллереноподобной структурой и материалов ядро-оболочка, содержащих наночастицы карбида железа Fe_3C с фуллереноподобной оболочкой.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на следующих конференциях: 6-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». 28-30 октября 2009 года, г. Троицк Московской области; 7-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии. Конструкционные и функциональные материалы (в том числе наноматериалы) и технологии их производства». 17-19 ноября 2010 года, г. Суздаль; 4th Seminario Intenacional de Nanociencias y Nanotechnologias. La Habana. Cuba. del 17 al 21 de septiembre de 2012; 8-ая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». 25-28 сентября 2012 года, г. Троицк Московской области.

Публикации по теме диссертации

По теме работы опубликовано 17 печатных работ, включая 9 работ в журналах, рекомендованных ВАК, и 3 патента РФ.

Личный вклад автора

Диссертация является законченной научной работой, в которой обобщены результаты исследований, полученные лично автором и в соавторстве. Основная роль в получении и обработке экспериментальных данных, а также анализе и обобщении результатов принадлежит автору работы. Обсуждение и интерпретация полученных результатов проводилась совместно с научным руководителем и соавторами публикаций. Основные положения и выводы диссертационной работы сформулированы автором.

Структура и объем диссертации

Диссертация имеет объем 122 страниц; содержит 63 рисунка, 10 таблиц и 5 приложений; состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы содержащего 229 наименований.

Публикации по теме диссертации, соответствующие критериям ВАК Минобрнауки РФ

1. Blank V.D., Buga S.G., Serebryanaya N.R., Dubitsky G.A., Bagramov R.H., Popov M.Yu., Prokhorov V.M., Sulyanov S.A. Physical properties of superhard and ultrahard fullerites created from solid C₆₀ by high-pressure-high-temperature treatment. Applied Physics A, 1997, Volume 64, Issue 3, pp 247-250.
2. Лебедев Б.В. , Жогова К.Б., Бланк В.Д., Баграмов Р.Х., Термодинамические свойства некоторых полимерных форм фуллерита C₆₀ в области 0-320 К. Известия РАН, Серия Химическая. 2000, т.2, с. 277-280.
3. Lebedev B.V., Zhogova K.B., Blank V.D., Bagramov R.Kh. Thermodynamic properties of some polymeric forms of fullerite C₆₀ at temperatures ranging from 0 to 320 K. Russian Chemical Bulletin, 2000, Volume 49, Issue 2, pp 280-284.
4. Prokhorov V.M., Bagramov R.H., Blank V.D., Pivovarov G.I. Pulse acoustic microscopy characterization of the elastic properties of nanostructured metal–nanocarbon composites. Ultrasonics. 2008, Volume 48, pp 578–582.
5. Дубицкий Г.А., Серебряная Н.Р., Бланк В.Д., Скрылева Е.А., Кульницкий Б.А., Маврин Б.Н., Аксененков В.В., Баграмов Р.Х., Денисов В.Н., Пережогин И.А. Влияние высоких давлений и температур на наноуглеродные луковичные структуры: сравнение с C₆₀. Известия Академии Наук. Серия химическая. 2011, № 3, 404-409.

6. Dubitsky G.A., Serebryanaya N.R., Blank V.D., Skryleva E.A., Kulnitsky B.A., Mavrin B.N., Aksenonkov V.V., Bagramov R.Kh., Denisov V.N., Perezhogin I.A. Effect of high pressures and temperatures on carbon nano-onion structures: comparison with C₆₀. Russian Chemical Bulletin. March 2011, Volume 60, Issue 3, pp 413-418.
7. Bagramov R.H., Blank V.D., Serebryanaya N.R., Dubitsky G.A., Tatyannin E.V., Aksenonkov V.V. High Pressures Synthesis of Iron Carbide Nanoparticles Covered with Onion-Like Carbon Shells. Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. 2012, Volume 20, Issue 1, pp 41-48.
8. Blank V.D., Buranova Y.S., Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A., Bagramov R.H., Dubitsky G.A. Formation and crystallographic relations of iron phases and iron carbides inside the carbon nanotubes. High Temperatures-High Pressures, 2014, Vol. 43, pp. 39–45.
9. Bagramov R.H., Serebryanaya N.R., Kulnitskiy B.A., Blank V.D. C₆₀ and C₇₀ pressure-and-temperature transformations into fullerene-related forms. Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures, 2016, Volume 24, Number 1, pp 20–24.

Патенты

1. Бланк В.Д., Дубицкий Г.А., Баграмов Р.Х., Серебряная Н.Р., Пахомов И.В. Способ получения углерод-азотного материала. Патент РФ № 2485047. Приоритет: 03.11.2011. Опубликовано: 20.06.2013.
2. Бланк В.Д., Дубицкий Г.А., Баграмов Р.Х., Серебряная Н.Р., Пахомов И.В., Данилов В.Г. Способ получения сверхтвердого композиционного материала. Патент РФ №2523477. Приоритет: 07.12.2012. Опубликовано: 20.07.2014.
3. Бланк В.Д., Дубицкий Г.А., Баграмов Р.Х., Серебряная Н.Р. Способ получения сверхтвердого композиционного материала. Патент РФ № 2547485. Приоритет: 01.10.2013. Опубликовано: 10.04.2015.

Публикации в иных журналах

1. Дубицкий Г.А., Серебряная Н.Р., Бланк В.Д., Скрылева Е.А., Кульницкий Б.А., Маврин Б.Н., Аксенонков В.В., Баграмов Р.Х., Денисов В.Н., Пережогин И.А. "Луковичные структуры углерода: порошки и компакты". Известия высших учебных заведений. Серия химия и химическая технология. 2010, т.53, вып. № 10, с. 49 – 59.
2. Баграмов Р.Х., Дубицкий Г.А., Серебряная Н.Р., Бланк В.Д., Шешин Е.П., Шорникова А.Л., Татянин Е.В. Получение и автоэмиссионные свойства углеродных материалов с луковичной структурой. Известия высших учебных заведений. Серия химия и химическая технология. 2011, том 54, вып. 7, с. 55-58.
3. Серебряная Н.Р., Дубицкий Г.А., Бланк В.Д., Баграмов Р.Х., Скрылева Е.А., Кульницкий Б.А., Пахомов И.В. Получение углерод-азотных материалов из фуллерита C₆₀. Известия высших учебных заведений. Серия химия и химическая технология. 2011 том 54 вып. с. 73-78.
4. Баграмов Р.Х., Пахомов И.В., Серебряная Н.Р., Дубицкий Г.А., Поляков Е.В., Бланк В.Д. Исследование структуры и свойств материала с луковичной структурой, Синтезированного из фуллерита C₇₀. Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2012, том 55, вып. 6, с. 25-29.
5. Баграмов Р.Х., Дубицкий Г.А., Серебряная Н.Р., Пахомов И.В., Поляков Е.В., Кравчук К.С., Бланк В.Д. Луковичные структуры, полученные из фуллеритов C₆₀, C₇₀ и наноалмазов. Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2013, том 56, вып. 5, с. 36-40.

1. Обзор литературы

Фуллерены – удивительные вещества [1, 2]. Экспериментально было показано, что в отличие от многих других углеродных веществ (например, графитов, саж, волокон, нанотрубок) они образуют ряд высокотвердых структурных модификаций при термобарической обработке. Это ставит вопрос о структурных причинах такой особенности, а также о возможности ее использования для практических целей.

В настоящее время ряд исследователей полагают особенность углерода образовывать на наноуровне «изогнутые» объекты и структуры новым базовым физическим явлением. Показано, что фуллереноподобные особенности структуры определяют физико-механические свойства ряда углеродных материалов, а также их поведения при внешних воздействиях. Однако такие исследования разрозненны и неполны. Исследование структурных особенностей изогнутых структур и их поведения при термобарическом воздействии требует систематического подхода.

В первом разделе обзора, посвященном общим вопросам структуры углеродных нанообъектов, и внимание уделено особенности беспримесного углерода формировать изогнутые по сферическому типу нанообъекты, что характерно для фуллеренов, луковиц, «шапок» нанотрубок и им подобных.

Во втором разделе проанализированы работы по воздействию высоких давлений и температур (ВДТ) на углеродные материалы, включая фуллерены C_{60} и C_{70} , нанотрубки и другие. Несмотря на ряд обнадеживающих результатов, этот метод пока недостаточно широко используется для консолидации углеродных наноматериалов.

В третьем разделе обзора литературы рассмотрены вопросы, связанные с материалами, содержащими наночастицы «ядро-оболочка». Проведенное сравнение различных способов получения позволило заключить, что методы высоких давлений и температур пока не используется, но может быть использован для создания материалов «ядро-оболочка».

1.1. Особенности наноразмерных структур углерода

Молекулы фуллеренов, экспериментально открытые в 1985 году [1], представляют собой замкнутые структуры углерода, в которых атомы располагаются в вершинах правильных шестиугольников и пятиугольников, регулярным образом покрывающих поверхность сферы или сфероида. Крото проанализировал факторы, определяющие стабильность молекулы фуллерена [6]:

1. Строение молекулы должно подчиняться ограничениям, накладываемым валентностью, это приводит к тому, что только молекулы с четным числом атомов углерода будут стабильны.

2. Имеется значительное число полиароматических углеводородов, содержащих пяти- и шестичленные кольца. В то же время трех- и четырехчленные кольца чрезвычайно нестабильны, а семичленные чрезвычайно редки, поэтому, $5/6$ сетки (графеноподобные поверхности), вероятно, будут встречаться чаще [7].

3. Из работы [8], касающейся молекулы коранулена, следует, что структура, в которой пентагон полностью окружен гексагонами, стабильна. Ячейка, в которой пентагоны полностью окружены гексагонами, более стабильна, чем ячейка, в которой есть смежные пентагоны.

4. Структурный фактор должен благоприятствовать симметричным изомерам, в которых равномерно распределены напряжения, связанные с деформаций углов между связями.

5. Закрыто-оболочечная электронная структура, вероятно, более предпочтительна. В [9] было показано, что полые ячейки с $60+6k$ атомами (где $k=0$ или ≥ 2) могут иметь закрыто-оболочечную структуру.

Из геометрического рассмотрения и применения теоремы Эйлера [10] следует, что фуллерены, состоящие только из пентагонов и гексагонов, должны иметь 12 пентагонов, а число гексагонов может изменяться.

Стабильность фуллеренов, состоящих только из углеродных атомов, определяется правилом изолированного пятиугольника, из всех возможных изомеров, которые можно составить из одного и того же набора пятиугольников и шестиугольников, наиболее стабильны те, которые не имеют смежных пентагонов [11].

Каждый атом углерода в молекуле C_{60} эквивалентен другому, но связи, в которых он участвует, не эквивалентны. Две из них электрон-ненасыщенные (на ребрах пентагон-гексагон), а одна электрон-обогащенная (на ребре двух смежных гексагонов). Икосаэдрическая I_h симметрия C_{60} сохраняется, хотя связи не эквивалентны. Одиночные связи увеличены со средней величины 1.44\AA до 1.46\AA , а двойные – укорочены до 1.40\AA . Чередующийся порядок связей стабилизирует молекулу C_{60} и называется Кеккуле-структурой [10].

Первые наблюдения в электронном микроскопе изогнутых углеродных наноструктур до 100\AA , имеющих луковичное строение описаны Ииджимой в 1980 году [12] в аморфных углеродных пленках, полученных методом осаждения в вакууме (рисунок 1.1).

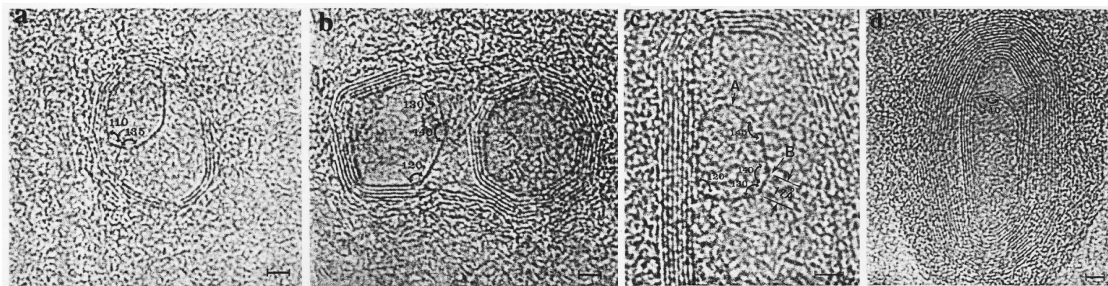


Рисунок 1.1. Электронные микрофотографии углеродных частиц, приведенные в работе Ииджимы [12].

В работе [13] Угарте описывает прямые наблюдения превращений частиц сажи под действием электронного пучка в электронном микроскопе при увеличенной мощности радиации (рисунок 1.2). Он первый применил к таким объектам термин “onion-like” (похожий на луковицу), и предположил,

что в системах с ограниченным размером планарный графит может не быть наиболее стабильной формой.

Крото [14] отмечал, что для обеспечения минимума свободной энергии в наноразмерных углеродных объектах графитовые листы стремятся уменьшить число свободных связей на краях, в том числе, и замыканием, сшивкой графитовых плоскостей, это приводит к их искривлению. Изогнутость графитовых, графитоподобных плоскостей рядом авторов признается новым базовым физическим явлением [13-16].

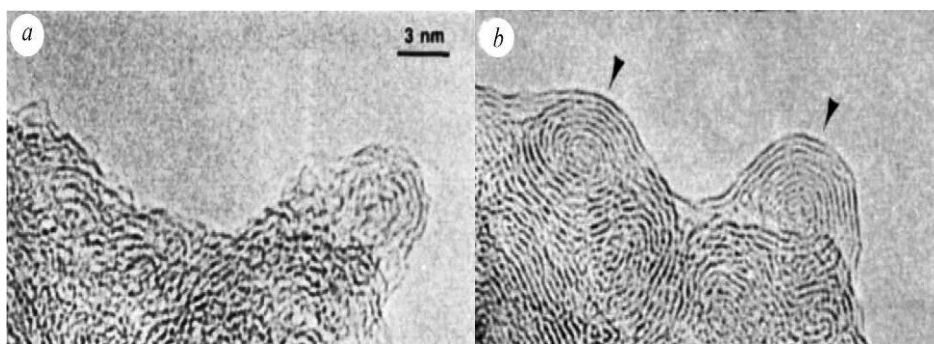


Рисунок 1.2. Микрофотографии аморфного углерода, подвергнутого облучению электронами. (a) Исходная частица; (b) после 10 минут облучения. Наблюдается графитизация (отмечена стрелками), графитовые листы демонстрируют тенденцию к образованию закрытых оболочек (cages) [13].

Структура луковиц была предметом большой дискуссии [15]. Есть два основных подхода. Первый предполагает [14, 15], что они состоят из молекул фуллеренов с «магическими числами» атомов (модель Голдберга, тип I; Goldberg Type I) $N=60b^2$, при этом первые пять фуллеренов это: C_{60} , C_{240} , C_{540} , C_{960} и C_{1500} имеют I_h симметрию. Однако фуллерены большого диаметра (C_{240} и более) должны быть не сферическими, а фасетированными. Поэтому было сделано предположение, что луковицы в условиях сильного облучения предпочтительно ориентируются так, что ось C_5 становится параллельна пучку [17] и выглядят почти идеально сферическими. Анализ изображений высокого разрешения [18] поддерживает модель фуллеренов Голдберга.

Ряд исследователей предложил альтернативные модели [19-21], в которых в структуру углеродной оболочки наряду с пентагонами внедрены гептагоновые кольца. Получающиеся структуры более сферичны, чем соответствующие фуллерены.

Было показано [22], что присутствие гептагонов в гексагональных углеродных сетках производит в них отрицательную кривизну. Ииджима с соавторами опубликовал результаты исследования [23], посвященного феномену искривления углеродных нанотрубок. Он показал, что пентагоны вызывают так называемые $+60^\circ$ дисклинации, а гептагоны -60° дисклинации.

К настоящему моменту предложен ряд моделей структур, составленных из сеток, содержащих шестичленные циклы. На рисунке 1.3 представлена модель периодической минимальной поверхности [22, 24], называемой также Р-поверхностью (P-surface), а также шварцитом. Фактически это элементарная ячейка кристалла с пространственной группой $Im\bar{3}m$. Иногда такие кристаллы называют кристаллами Маккая.

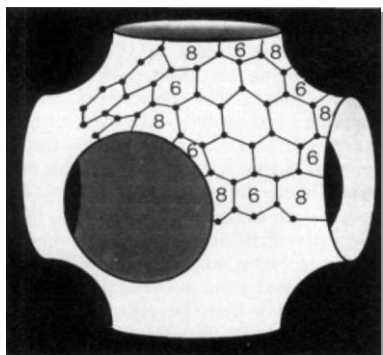


Рисунок 1.3. Периодическая минимальная поверхность, называемая П-поверхность Шварца (P-surface of H.A. Schwarz), составленная из графитовых ячеек [22].

Шварцитные структуры обсуждали несколько групп исследователей [20,22,25-27]. Чаще рассматривали гипотетические упорядоченные структуры, но рассматривали также и модели разупорядоченных шварцитов. В работе [27] была определена энергия на один атом ΔE для различных шварцитных структур по отношению к графитовому монослою. Для разупорядоченного шварцита значение ΔE составило 0.23 эВ, что значительно меньше, чем для C_{60} (0.42 эВ), а значит, такая структура должна быть очень стабильна.

Фуллереноподобные неуглеродные материалы

Существует класс веществ, слоистая структура которых схожа со слоистой структурой углеродных материалов, ближайшие аналоги – нанотрубки слоистых нитридов и карбонитридов бора [28]. Синтезирована группа нанотубулярных структур дихалькогенидов MX_2 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Ta}, \text{Re}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), а также халькогенидов InS , ZnS , Bi_2S_3 , CdS , CdSe , Ag_2S . Получены и исследуются свойства нанотрубок дигалогенидов Ni , Fe и тубулярных форм полупроводниковых материалов: SiGe , InAs/GaAs , InGaAs/GaAs , SiGe/Si , InGeAs/GaAs [29].

Большая серия работ по получению углерод-азотных материалов была стимулирована теоретическим предсказанием [30] того, что C_3N_4 со структурой $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, может обладать упругими модулями, превышающими алмазные. До сих пор это вещество не было синтезировано, но были получены другие C-N наноструктурированные вещества с графитоподобной, турбостратной, аморфной и фуллереноподобной структурой. Основное количество экспериментальных работ выполнено методами осаждения пленок. В обзорных работах [31-34] представлены сведения о структуре, характере химической связи и физических свойствах, а также описаны методы получения. Попытки синтезировать компактные углерод-азотные материалы пока не привели к успеху.

Модели структуры неграфитирующихся углеродов

Открытие фуллеренов, нанотрубок, а также различных углеродных наночастиц показало, что структуры, содержащие в sp^2 гексагональных сетках пятичленные и иные шестичленные кольца, могут быть очень стабильны. Это побудило ряд исследовательских групп по-новому взглянуть на хорошо известные формы углерода [35] и заняться поиском доказательств существования в них фуллереноподобных структур [36-38].

Проследить развитие современных взглядов на структуру ряда углеродных материалов удобно на примере так называемых «неграфитирующихся» и «графитирующихся» углеродов.

Неграфитирующиеся углероды – твердые, микропористые материалы с низкой плотностью [39]. Графитирующиеся углероды мягки, беспористы и имеют плотность близкую к плотности графита. Первую модель их структуры предложила Франклин [40]. Базовые элементы – графитовые кристаллиты, содержащие несколько слоев плоскостей (рисунок 1.4). Рост кристаллов при нагреве происходит при движении фрагментов, а не атомов. В графитирующемся углероде фрагменты ориентированы почти параллельно друг другу (рисунок 1.4а), в неграфитирующемся они ориентированы хаотично (рисунок 1.4б), и это затрудняет их движение и упорядочение при нагреве. Природу сшивок Франклин не определила.

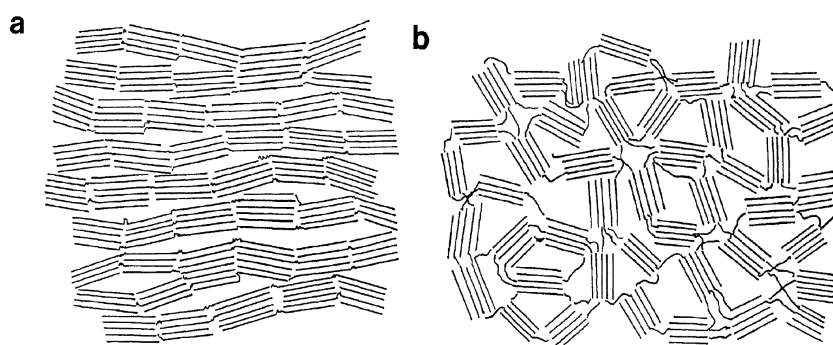


Рисунок 1.4. Модель Франклин структуры: (а) графитирующегося и (б) неграфитирующегося углеродов [40].

Известны и другие модели. Так было сделано предположение [41], что неграфитирующийся углерод имеет лентоподобную структуру (рисунок 1.5), что схоже с моделью стеклоуглерода Дженкинса-Кавамуры [42].

Наиболее распространенный сегодня взгляд на структуру неграфитирующихся углеродов предполагает наличие перекрученной и разупорядоченной совокупности углеродных плоскостей, сшитых мостиковыми группами. Это могло бы объяснить, по мнению авторов модели, твердость и устойчивость к графитизации [39]. Но точная природа мостиковых групп никогда не была однозначно установлена.

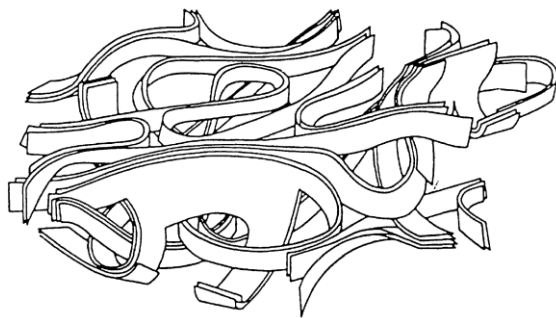


Рисунок 1.5. Модель неграфитирующегося углерода, полученного обработкой PVDC (поливинилиденхлорида) при 1950 °C [41].

Описанные выше модели предполагают, что атомы углерода связаны в гексагональные кольца исключительно sp^2 связями, но было также предложено, что sp^3 -связанные атомы могут присутствовать, аргументы авторы работ [43, 44] основывали на анализе дифракционных спектров.

Анализ ранних моделей показал [39], что природа сшивок между графитовыми фрагментами в модели неграфитирующегося углерода Франклин [40] (рисунок 1.4) не определена. Сшивки должны быть сильными, чтобы предотвращать графитизацию при температурах порядка 3000°C, но сшивки в полимерах – короткие линейные цепочки, они кажутся недостаточно сильными. Структура на рисунке 1.5, по-видимому, будет нестабильна при высоких температурах [39], графеновые листы очень гибки, и можно ожидать, что при высокой температуре они сложаются. Тесно сложенные графеновые листы наблюдают в углеродах, полученных в условиях высоких температур [45, 46].

В критике [47] ранних моделей отмечается, что они базировались на спорной интерпретации микроскопических данных, где разрешаются только $\{0002\}$ дифракционные полосы, которые видны только, когда примерно параллельны электронному пучку и поэтому имеют лентоподобный вид, а реальная же структура может быть скорее ячеистой [39]. Слабость моделей [43, 44], рассматривающих sp^3 связанные углеродные атомы следующая. Алмаз превращается в графит до температур $\sim 1700^\circ\text{C}$, а тетраэдрически-связанные атомы в углеродных пленках нестабильны при 630°C [48], поэтому наличие sp^3 -связанных атомов не объясняет сопротивление к

графитации при высоких температурах. Анализ дифракционных картин из работ [43, 44], проведенный в [49], указывает, что они несовместимы с алмазоподобной структурой.

Более поздние модели разупорядоченного углерода подразумевают, что атомы связаны не только в шестичленные кольца. В [50] обсуждается структура углеродов, полученных пиролизом прекурсора целлюлозного типа, и сделано предложение, что она состоит из элементов (рисунок 1.6а), содержащих sp^2 и sp^3 углерод, связанный в пяти-, шести- и семичленные кольца.

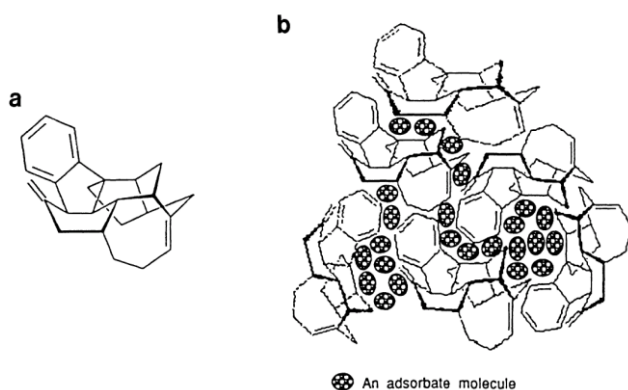
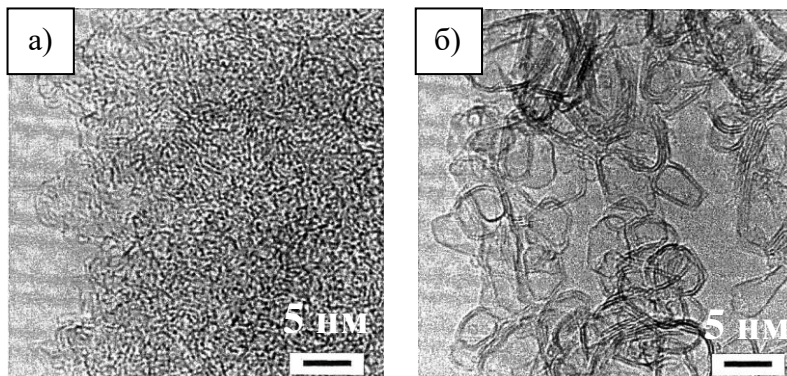


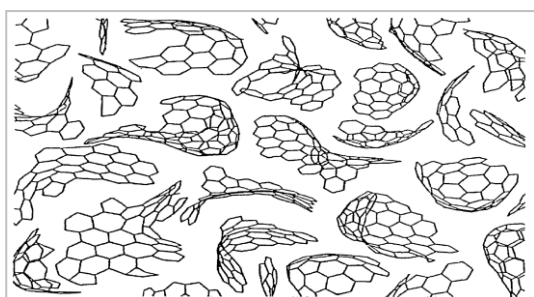
Рисунок 1.6. (а) Возможная структурная единица и (b) модель микропористого углерода, составленная из таких единиц [50]. В промежутках расположены адсорбированные молекулы.

В [51, 52] изучалось влияние температур на неграфитирующиеся углероды, полученные пиролизом PVDC (поливинилиден хлорид) и сахарозы при 700°C в азотной атмосфере (рисунок 1.7а), и затем обработкой при 2600°C (рисунок 1.7b). Найдено, что после 2600°C многие области состояли в основном из закрытых наночастиц (рисунок 1.7б). Были также обнаружены области, где трансформация в наночастицы была не так очевидна, поскольку отдельные частицы не были видны из-за значительной толщины образца, а это, возможно, и объясняет, почему закрытые структуры не были найдены ранее. Найденные же закрытые частицы были менее симметричны, чем C_{60} и C_{70} , но, их структура была, безусловно, фуллереноподобной, а особенности в виде седловидных точек говорили о наличии семичленных колец [51, 52]. Была предложена модель [51] структуры неграфитирующихся углеродов,

состоящая из фрагментов беспорядочно расположенных изогнутых углеродных листов (рисунок 1.8).



*Рисунок 1.7.
Микрофотографии
(а) приготовленный из
сахарозы углерод;
(б) он же, но после
обработки при 2600^oC
[52].*



*Рисунок 1.8. Иллюстрация модели
структуры неграфитирующихся
углеродов, основанная на
фуллереноподобных элементах [51].*

Модели структуры стеклоглерода

Исследования стеклоглерода предпринимались давно, однако его структура не достаточно понятна до сих пор [5]. В ранних моделях предполагалось наличие sp^2 - и sp^3 - связанных атомов [43], где графитовые домены смешаны с доменами с тетраэдрическими связями и связаны между собой короткими, возможно содержащими кислород, мостиками. Такие модели авторы основывали на интерпретации рентгеновских дифрактограмм. Но такая интерпретация была подвергнута сомнению критиками [5], а данные дифракции нейтронов [53] показали отсутствие доменов с sp^3 связями в стеклоглероде термообработанном при 2000 °C.

Модель Дженкинса-Кавамуры [42, 54] основана на предположении, что ориентация молекул полимерного прекурсора в некоторой степени сохраняется после его карбонизации (рисунок 1.9), а значит должны присутствовать узкие, изогнутые и перекрученные полосы графитоподобного

углерода. Она получила достаточно широкое признание, но имеет некоторые недостатки. Например, структура на рисунке 1.9, имеет множество связанных пор, а значит, проницаема для газов, тогда как стеклоуглерод для газов непроницаем, а краевые атомы имеют повышенную реакционную способность, что не согласуется с низкой реакционной способностью стеклоуглерода [5].

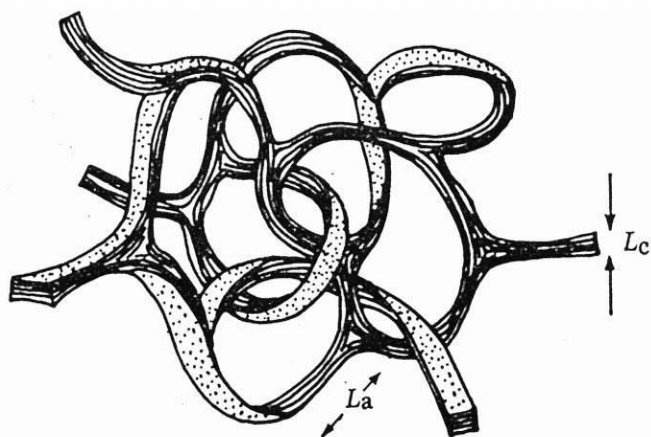


Рисунок 1.9. Модель стеклоуглерода Дженкинса-Кавамуры. L_a and L_c длины графитовых доменов вдоль и поперек оси C графита [54].

В работах [55, 56] предложена модель, в которой стеклоуглерод содержит карбиноподобные цепочки, которая, в частности, основывалась на анализе электронных свойств. Но, как признали сами авторы, прямых экспериментальных подтверждений этому предположению нет.

Авторы работы [5] обратили внимание на то, что структура стеклоуглерода имеет особенности, которые могут быть названы фуллереноподобными: фасетированные элементы, полностью замкнутые частицы и области, свидетельствующие о наличии отрицательной кривизны. Микроструктура «низкотемпературного» стеклоуглерода Sigradur K [5], полученного при 1000°C (рисунок 1.10а) была разупорядочена и изотропна, присутствие графитовых слоев было не очевидно, но присутствовали сильно закрученные моноатомные углеродные слои, которые окружают микропоры ~ 1 нм. В «высокотемпературном» Sigradur G, полученном при 2800°C , были найдены поры ~ 5 нм (ри. 1.10b), окруженные фасетированными или

искривленными графитовыми оболочками (2-4 слоя). Было сделано предположение о наличии семичленных колец в участках оболочек с отрицательной кривизной. Авторы [5] предложили модель структуры стреклоуглеродов (рисунок 1.11), которая лучше объясняет низкую реакционную способность, высокую твердость и газонепроницаемость, чем модель Дженкинса-Кавамуры (рисунок 1.9).

Модель структуры стеклоуглерода, в которой также рассматривались ячеистые компоненты, была выдвинута несколько ранее Шираиши [57]. В ней частицы многослойны с полостями ~5 нм. Эта модель была выдвинута до открытия фуллеренов, наличие шестичленных колец не рассматривалась.

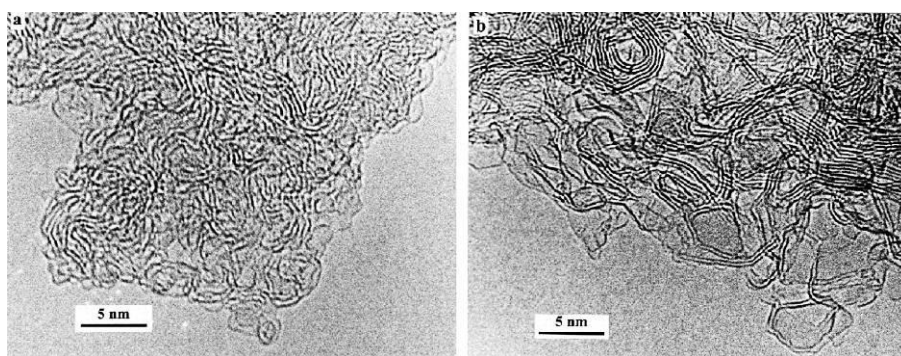


Рисунок 1.10. ПЭМ изображения (a) стеклоуглерода Sigradur K (полученного при 1000 °C); (b) стеклоуглерода Sigradur G (полученного при 2800 °C) [5].

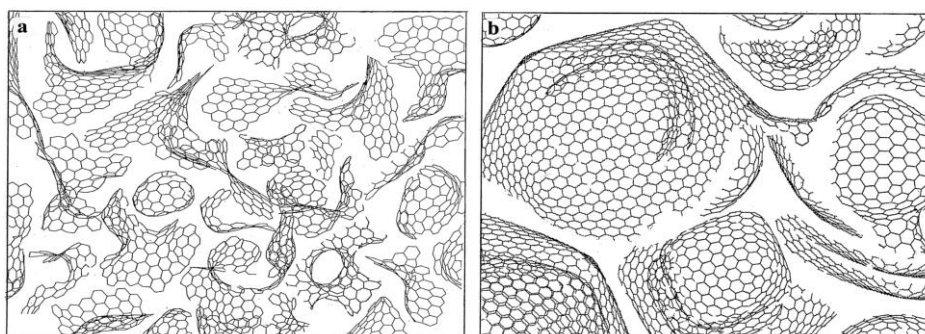


Рисунок 1.11. Модели структуры стеклоуглеродов: (a) низкотемпературного и (b) высокотемпературного [5].

«Традиционные» углеродные материалы также могут иметь изогнутые особенности структуры. Края графитовых или графитоподобных доменов

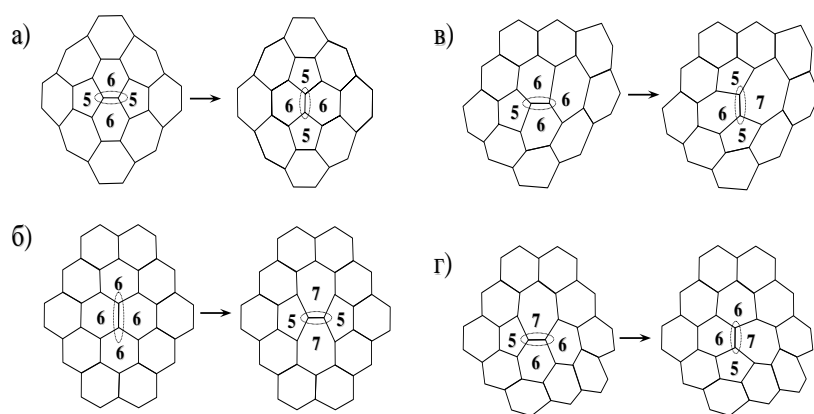
[58] и места пересечения и сшивки «макроразмерных» областей могут быть фуллереноподобными. Поскольку связи на краях графитоподобных листов значительно увеличивают свободную энергию, то чтобы ее уменьшить границы перестраиваются. Это – часто наблюдаемое явление в графитовых филаментах, многостенных нанотрубках, углеродных конусах, синтетических и натуральных графитах [58] и других материалах.

Терминология относительно изогнутой структуры углеродных наноэлементов, к сожалению, не устоялась. Здесь можно упомянуть дискуссию о том, является ли структура углеродных луковиц фуллереновой или нет [15]. Ряд авторов называет нанотрубки фуллереновыми, другие считают их принципиально отличными от фуллеренов. Встречаются такие названия углеродных нанообъектов: луко-подобный углерод (onion-like carbon), баки луковицы (bucky onions), луко-подобный фуллерен (onion-like fullerene) и луко-подобный графит (onion-like graphite), гигантские фуллерены (giant fullerenes) и другие. Все это вносит неопределенность в использование терминов.

Термин «фуллереноподобный», по-видимому, удобно использовать для обозначения искривления углеродных нанообъектов по «сферическому типу», чтобы отличать его от искривления по «линейному типу», наблюдаемому в нанотрубках, но следует иметь ввиду, что он не имеет однозначной общепринятой интерпретации.

Механизмы преобразований углеродных наноструктур

При описании механизмов роста и преобразования фуллеренов, нанотрубок и других наноуглеродов часто используют так называемую модель Стоуна-Уэльса [10, 59, 60], где пирациленовый мотив (рисунок 1.12а) преобразуется из вертикальной в горизонтальную модификацию, путем разрыва связи, соединяющей два гексагона.



*Рисунок 1.12.
 Диаграммы
 Стоуна-Уэльса
 взаимопревращения в
 четырех смежных
 полигонах [10, 63]:
 (а) $(5,6,5,6) \rightarrow (6,5,6,5)$;
 (б) $(6,6,6,6) \rightarrow (7,5,7,5)$;
 (в) $(5,6,6,6) \rightarrow (6,5,7,5)$;
 (г) $(5,7,6,6) \rightarrow (6,6,7,5)$.*

Значение потенциального барьера преобразования Стоуна-Уэльса значительно больше, чем может быть выполнено в условиях реального синтеза фуллеренов (~ 0.3 эВ или $3000-3500$ °C) [61]. Этой модели, возможно, не соответствует ни один физический механизм, но она может быть использована для «генерации» изомеров, подчиняющихся правилу изолированного пятиугольника [10, 61, 62]. Рисунок 1.12 иллюстрирует, как модель Стоуна-Уолеса может быть использована для базовых превращений смежных полигонов без изменения числа атомов [10, 63].

Энергии образования и миграции различных дефектов в графене высоки. Для дефекта (55-77) они составляют 4.5-5.3 и 10 эВ соответственно; для моновакансии - (5-9) 7.3-7.5 и 1.2-1.4 эВ соответственно; для дивакансии - (5-8-5) 7.2-7.9 и 7 эВ; для дивакансии (555-777) 6.4-7.5 и 6 эВ; для дивакансии (555-6-777) 7 и 6 эВ; для атома внедрения 6-7 и 0.4 эВ [64].

Уже в ранних работах отмечалось, пути образования фуллеренов и фуллереноподобных структур должны быть похожи. Одной из первых была предложена модель “pentagon-road” [65, 66]. Основная идея – необходимость исключить оборванные связи. Ключевой момент [66] – формирование искривленной сетки с 5/6 членными кольцами (рисунок 1.13). При росте иногда появляются конфигурации, когда возможно идеальное закрытие и получаются фуллерены. Но если растущая граница «проскакивает» момент

возможного закрытия (рисунок 1.13с), рост происходит по принципу снежного кома (рисунок 1.13d).

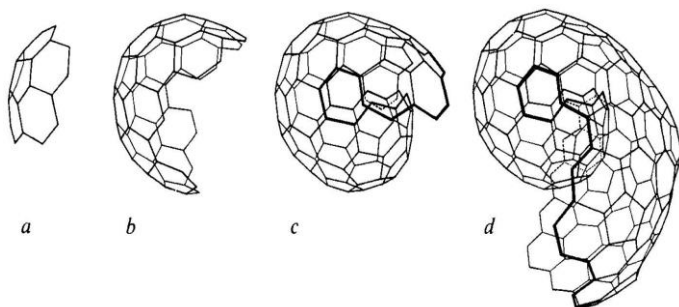


Рисунок 1.13. Гипотетическая последовательность превращений, приводящая к образованию луковицы, начиная с (а) корануленового каркаса, через конфигурации (b) (c), к зародышу (d), в котором формируется вторая оболочка [66].

Критику модели [65, 66] спирального роста оболочечных структур можно найти в [67, 68], где показано, что он значительно медленнее, чем для планарных фрагментов, при этом известно, что образование сажи процесс чрезвычайно быстрый. Кроме того, ЯМР спектры сажи больше напоминают спектры ароматических молекул, чем фуллеренов [15]. В [67, 68] не было предложено другой модели, которая объясняла бы сферическую форму частиц сажи, поэтому нельзя полностью отвергать механизм, включающий образование пентагонов в растущих слоях [15].

Из приведенной дискуссии можно сделать вывод, что относительно механизмов образования изогнутых по сферическому типу структур пока нет согласия. В 1988 году Крото [66] отметил, что ранее было принято считать, что углеродные частицы (сажи) формируются при высокотемпературной карбонизации жидких капель углеводородов, поскольку при исследованиях были найдены правильные концентрические графитовые оболочки. Но похожие структуры были найдены и тогда, когда жидкая стадия была невозможна [66].

В [69] Угарте опубликовал микрофотографии, демонстрирующие превращение наночастицы в луковицу (рисунок 1.14). Вначале частичный коллапс приводит к исчезновению полости в центре, затем графитизируются поверхностные слои, затем форма эволюционирует в сферу, а структура

оболочек становится все более совершенной. Процесс был описан Угарте как «внутренний эпитаксиальный рост».

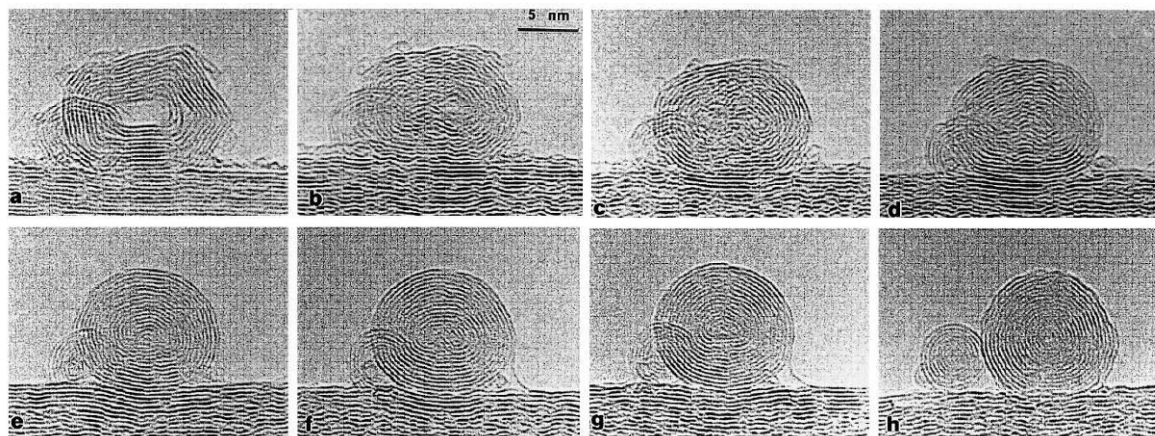


Рисунок 1.14. Фотографии, демонстрирующие превращение углеродной частицы в луковичу [69].

В [70] исследовалось превращение наноалмазов в луковичи при отжиге 1200-1800 К в вакууме (рисунок 1.15). Оно начиналось с грани (111). На промежуточной стадии алмазное ядро было окружено практически сферическими луковичными оболочками, а на конечной образовывалась луковича с полым ядром.

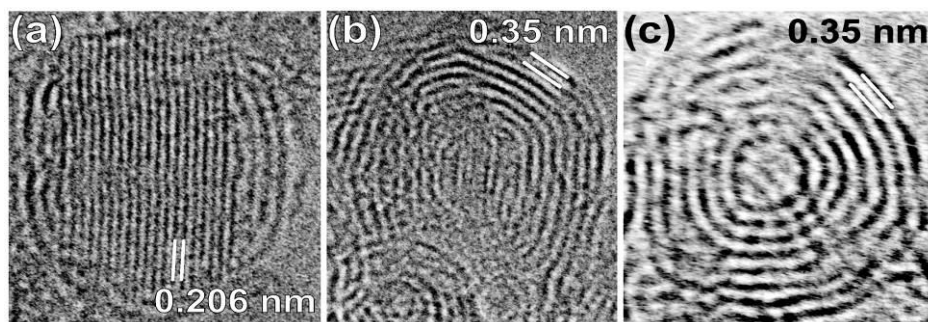


Рисунок 1.15. Последовательность превращения наноалмаза ($d \approx 4.7$ nm) при отжиге [70].

В [71] показано, что при отжиге наноалмазы трансформируются сначала в аморфный углерод, который затем трансформируется в луковичи. Можно видеть различие с процитированной работой [70].

Методы получения углеродных луковиц, как правило, требуют высокоэнергетического воздействия, например электронным пучком [69, 72];

разрядом в жидкости [73, 74]; высокоэнергетическим пучком ионов [75]; плазмой [76, 77]. Получение путем нагрева наноалмазов детонационного синтеза в неокислительной среде или вакууме перспективно для практического использования [78-81].

В заключение настоящего раздела можно отметить, что в наноразмерных углеродных объектах с sp^2 связями между атомами характерно образование изогнутых структур.

Термины «фуллереноподобный» и «луковичный» достаточно удобны для обозначения искривления углеродных нанообъектов по «сферическому типу», но пока не имеют широкого признания.

Механизмы превращения и трансформации фуллереноподобных (луковичных) sp^2 структур пока не совсем ясны. Существующие модели предполагают значительные энергии, необходимые для активации превращений. Для получения и преобразования sp^2 углеродных материалов, по-видимому, перспективны методы высокоэнергетического воздействия.

1.2. Влияние высоких давлений и температур на углеродные материалы

Известно, что использование высоких давлений и температур позволяет осуществлять структурные и фазовые превращения различных углеродных материалов: например, из графита может быть получен кубический и гексагональный алмаз, а также сверхтвердые постграфитовые фазы [82, 87]. Из фуллеренов C_{60} и C_{70} могут быть получены 1D, 2D и 3D полимеры, а также и другие фазы.

Волну исследований превращений C_{60} и C_{70} при высоких давлениях и температурах [89-103] вызвало стремление получить ультратвердое состояние углерода. Теоретически было предсказано, что модуль объемного сжатия молекулы C_{60} может быть больше чем у алмаза, и поэтому объемный модуль ковалентно-связанных между собой молекул также может превосходить объемный модуль алмаза [104-106]. Такой вывод был сделан на

основании того, что длина sp^2 связи составляет 1.42 Å, что меньше, чем длина sp^3 связи 1.54 Å, соответственно энергия связи в графите составляет 7.4 эВ, что больше, чем в алмазе 7.2 эВ. Было сделано предположение, что вещество, состоящее только из sp^2 связанных атомов углерода, в котором отсутствуют ван-дер-ваальсовы связи как в графите, будет очень твердым, и будет иметь высокие упругие модули.

Преобразования фуллеренов в условиях высоких давлений и температур (P-T) зависят от: гидростатичности среды, наличия или отсутствия предварительной полимеризации, скорости ввода давления и температуры, а также время выдержки. Поэтому для области высокого давления известны, в основном, реакционные P-T диаграммы [90,91,107-113]. Наиболее полные из них для фуллеренов C_{60} [91] и C_{70} [111] показаны на рисунке 1.16.

В основе способности фуллеренов образовывать новые молекулярные структуры лежит реакция циклоприсоединения и межмолекулярная связь (2+2) [114, 115]. Полимеризация происходит под воздействием давлений, сдвиговых деформаций и температуры, или при облучении светом, образуются димеры, олигомеры, 1D-, 2D- и 3D-полимеры фуллеренов как упорядоченные, кристаллические, так и разупорядоченные.

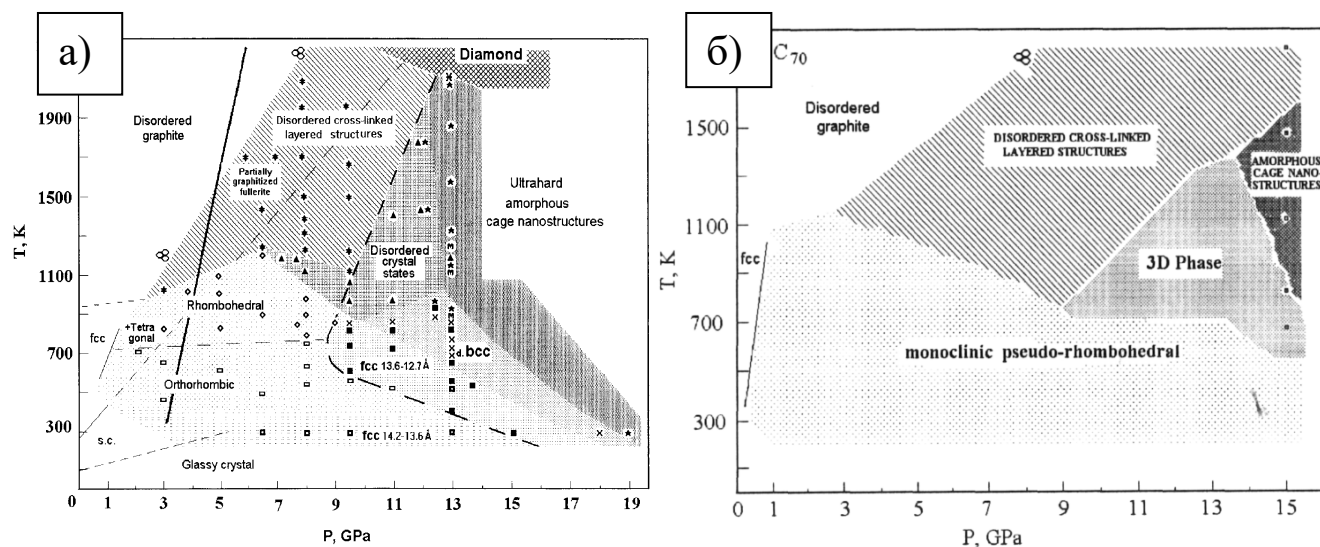


Рисунок 1.16. Реакционные P-T диаграммы синтеза метастабильных фаз углерода из фуллеренов C_{60} : (а) [91] и (б) C_{70} [111].

При комнатной температуре полимеризация C_{60} происходит при давлениях около 4 ГПа [116]. Повышение температуры и $P < 1$ ГПа [117] 1D-полимеризация вызывает ромбические искажения ГЦК структуры [89,117,118] и растет число ковалентных межмолекулярных связей. При $T > 700$ К происходит полная 2D-полимеризация в плоскости (111) [107], образующиеся тетрагональная и ромбоэдрическая структуры устойчивы до $6 \div 8$ ГПа. При $P > 8$ ГПа становится возможна 3D-полимеризация [108-110]. Кристаллические структуры устойчивы до ≈ 15 ГПа и ≈ 900 К [111]. При более высоких давлениях и температурах образуются неупорядоченные 3D-полимеры [112], формируются аморфные состояния с sp^2 , sp^3 , либо смеси sp^2 - sp^3 гибридизованных атомов углерода.

При температуре выше 1000 К или давлении более 40 ГПа (или их комбинация) молекулы C_{60} разрушаются. При $P < 10$ ГПа и T до 750°C образуется аморфная твердая фаза, найденная впервые [119] при 3 ГПа. На рисунке 1.15а она обозначена “partially graphitized fullerite” [91, 120]. Исследованиям этого материала посвящены работы [120-123]. При увеличении температуры обработки материал становится более похожим на графит. Одноосное нагружение при синтезе может приводить к анизотропии структуры [124].

При $P > 12$ ГПа и $T > 1000$ К, образуются сверхтвердые вещества, состоящие из остатков коллапсировавших молекул, который, возможно, содержит большую фракцию sp^2 связей, но структура его неизвестна [97]. При температурах выше 2000 К и давлениях выше 10 ГПа, или в условиях динамического сжатия C_{60} может превращаться в алмаз [91, 125]. Примечательно, что в результате обработки C_{60} при 15 ГПа и 1100 К наблюдали формирование лукович до ~ 50 нм [126].

Таким образом, проведенный анализ показал, что исследования термобарического воздействия на фуллерены, как правило, имели целью

получение сверхтвердых материалов. Практически никогда не ставилась цель получить или подробно исследовать фуллереноподобную структуру.

Не ставилась такая цель и при исследовании термобарического воздействия на другие исходные углеродные наноматериалы. Приводимые далее результаты работ позволяют, тем не менее, оценить влияние высоких давлений на «искривленные» углеродные нанообъекты. При помощи КРС в алмазных наковальнях было найдено, что для одностеночных углеродных нанотрубок при увеличении давления интенсивность радиальных дыхательных мод (около 180 см^{-1}) резко уменьшается по отношению к тангенциальным модам (G-полоса 1590 см^{-1}) [127]. Это было подтверждено для 1.5 ГПа [128], 1.7 ГПа [129] и 3 ГПа [130] и могло быть вызвано потерей электронного резонанса из-за деформации округлых нанотрубок в овальную конфигурацию [131]. Рентгеновские исследования показали исчезновение треугольной решетки при сжатии одностеночных углеродных нанотрубок выше 1.5 ГПа [132]. Восстановление при декомпрессии треугольной решетки наблюдали до давлений 4 ГПа [132] и до 13 ГПа [133].

При давлении 24 ГПа из одностеночных углеродных нанотрубок получили [134, 135] сверхтвердую фазу с объемным модулем (465 ГПа) и твердостью (62-150 ГПа). Был сделан вывод о том, что нанотрубки полимеризуются.

Закаливаемую сверхтвердую углеродную фазу получили сжатием одностеночных углеродных нанотрубок сдвигом под давлением 35 ГПа [136].

При комнатной температуре при давлении до 75 ГПа из пучков нанотрубок получили модификация углерода [137] с плотностью $3.6\pm0.2\text{ г/см}^3$, и объемным модулем 447 ГПа.

Нано-, микрокристаллические алмазоподобные и нанографитовые фазы были синтезированы из одностеночных углеродных нанотрубок при давлениях от $8.0\div9.5\text{ ГПа}$ и температурах от $473\div1773\text{ К}$ [138].

С использованием ударного сжатия (120 ГПа и 2000 К) большая часть многостеночных углеродных нанотрубок была трансформирована в графитовые структуры с увеличенным расстоянием между плоскостями [139].

Таким образом, при исследовании термобарического воздействия на углеродные нанотрубки фуллереноподобная структура никогда не рассматривалась.

Многие состояния аморфного и нано углерода метастабильны. В ряде работ по исследованию фазовых диаграмм углерода в зависимости от давления и температуры [140-145] было отмечено смещение линии равновесия графит-алмаз в сторону меньших температур для кластеров, содержащих примерно $10^2 \div 10^3$ атомов. При 1 – 10 ГПа большинство метастабильных молекулярных фаз необратимо превращаются в более выгодные по энергии полимеризованные [146] фазы как стабильные, так и метастабильные. Эти превращения не соответствуют равенству свободных энергий Гиббса между фазами, то есть не являются фазовыми переходами 1-го рода в "классическом" понимании [146].

Таким образом, в работах по уточнению фазовой Р-Т диаграммы углерода и при построении реакционных диаграмм взаимопревращений наноуглеродных фаз до сих пор не рассматривались фуллереноподобные структуры.

Из стеклоуглерода, который имеет фуллереноподобную структуру при $P > 40$ ГПа [88] получили sp^3 аморфную структуру с прочностью, сравнимой с алмазом. Превращение было обратимым при снятии нагрузки.

Из «растворенного» в мета-ксилоле C_{60} в алмазных наковальнях был получен материал, в котором в аморфной матрице (из разрушенных молекул C_{60}) периодически расположены молекулы мета-ксилола [147].

Следует отметить, что высокотвердые модификации углерода, упомянутые выше, состоят в основном из атомов в sp^3 гибридизации. Но,

метод высоких давлений и температур, очевидно, может быть использован и для получения материалов, состоящих из углерода в sp^2 гибридизации.

Влияние высоких давлений на углеродные материалы с sp^2 гибридизацией атомов

При обработке графита при одноосном нагружении более 20 ГПа и сдвиге в алмазных наковальнях [148] наблюдали образование сферических объектов, состоящих из лукович (рисунок 1.17), число слоев в которых увеличивалось с увеличением давления обработки. При $P < 50$ ГПа спектры КРС напоминали спектры стеклоуглерода (как в [149]) с широкими полосами 1350 и 1592 $см^{-1}$. При большем давлении возрастала люминесценция и появлялась полоса в диапазоне 1400-1500 $см^{-1}$, что, по-видимому, было связано с образованием луковичной структуры.

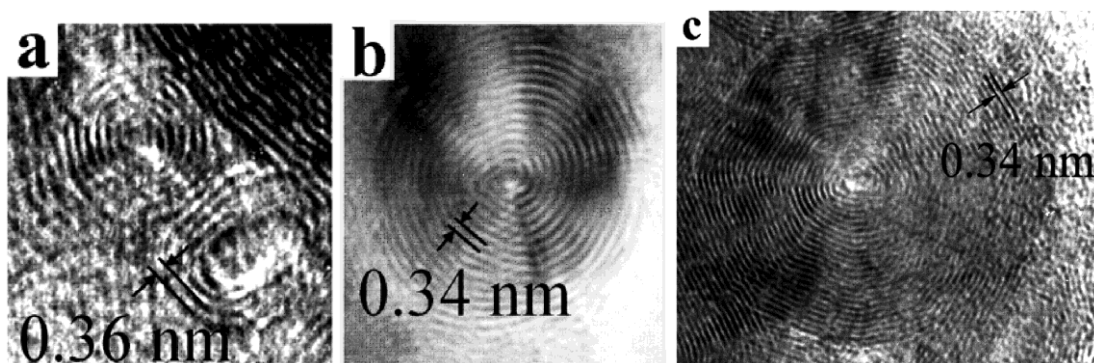


Рисунок 1.17. Луковичы, полученные из графита при давлениях и сдвиге: (а) 6-7 слоев, расстояние между слоями $d_{002} \approx 0.36$ нм (24 ГПа до сдвига и 46 ГПа после 15 циклов сдвига); (б) 14-15 слоев, $d_{002} \approx 0.34$ нм (48 ГПа до сдвига и 63 ГПа после 20 циклов сдвига); (с) 30 слоев, $d_{002} \approx 0.34$ нм (57 ГПа до сдвига и 71 ГПа после 5 циклов сдвига) [148].

При 8.0 ГПа выше 1000 $^{\circ}$ С наблюдали [150] трансформацию графеновых слоев внутренних полостей полиэдральных частиц в луковичы (рисунок 1.18), и образование sp^2 -углеродных наночастиц с внешней полиэдральной формой и квазисферической сердцевинкой. При 1600 $^{\circ}$ С полиэдральные наночастицы менее ~40 нм превращались в луковичы. Изменение полиэдральных наночастиц начиналось с внутренних, и распространялось на внешние слои. Изменение внешней формы наблюдали

только при максимальных температурах. При 1600°C полное превращение в квазисферическую луковичную форму наблюдалось лишь для полиэдральных наночастиц, меньших критического размера $\sim 40\text{nm}$ (рисунок 1.18).

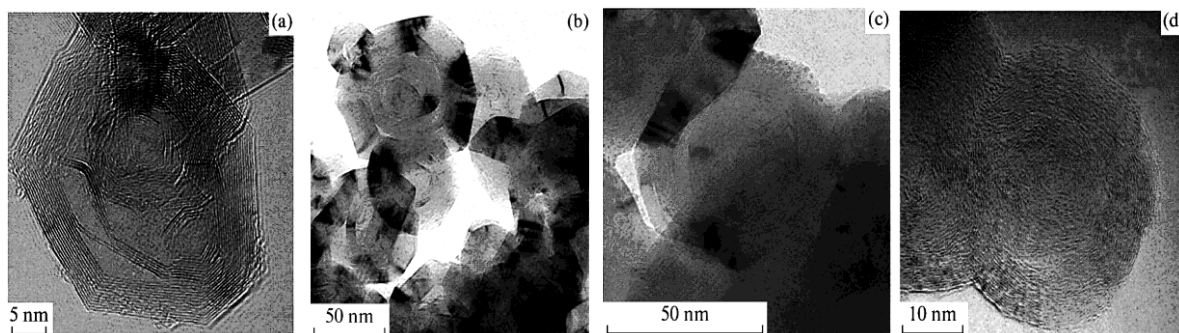


Рисунок 1.18. Изображения (a) исходных полиэдральных наночастиц углерода и продуктов их обработки при 8 ГПа и температурах (b) 1200°C , (c) 1400°C и (d) 1600°C [150].

В работе [151] коммерческий стеклоуглерод при давлении 5.0 ГПа и температурах около 1400°C превращался в упорядоченную графитоподобную форму, то есть давление понижало температуру графитации стеклоуглерода.

В работе [152] полиэдрические графитовые частицы при комнатной температуре сохраняли графитовую структуру при давлениях выше 40 ГПа. При 43 ГПа наблюдали 29% изменение объема и 25% межплоскостного расстояния. Частицы восстанавливали структуру при снятии давления.

Эволюцию стеклоуглерода и графитированного стеклоуглерода [153] изучали при помощи метода энерго-дисперсионной рентгеновской дифракции в алмазных наковальнях при давлениях до 31.6 ГПа и 26.1 ГПа соответственно. Найдено, что сжимаемость материала тем выше, чем совершеннее структура.

Сообщается о сверхупругом поведении углеродных многослойных сфер ($\sim 200\text{nm}$) [154] при in-situ исследованиях методом комбинационного рассеяния в алмазных наковальнях. Константы упругости оставались

постоянными при нагружении до 10 ГПа, указывая на высокую стабильность структуры. Для G-полосы коэффициент сдвига частоты от давления (dw/dp) составил 4.34 and 4.25 $\text{см}^{-1}/\text{ГПа}$ для нагружения и разгрузки соответственно (для графита $dw/dp = 4.7 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$).

Методом комбинационного рассеяния изучали упругое поведение углеродных луковиц и нанокapsул при нагружении в алмазных наковальнях [155], которое было похожем на поведение многослойных нанотрубок. Заметных изменений структуры, в частности, коллапса концентрических структур до ~ 20 ГПа не наблюдали, что демонстрирует значительную устойчивость углеродных луковиц и нанокapsул.

Проведенный обзор позволяет отметить немногочисленность базовых работ по термобарической обработке углеродных объектов со структурой, родственной фуллеренам с sp^2 связями между атомами углерода, и актуальность работ направленных на создание практических компактных материалов с фуллереноподобной структурой.

1.3. Материалы с наночастицами «ядро-оболочка»

Повышенный интерес к наночастицам вызван наличием у них необычных физических и химических свойств, что связано с проявлением так называемых «размерных эффектов». При этом их чрезвычайно высокая химическая и физическая активность требует разработки методов их изоляции друг от друга и от внешних неблагоприятных воздействий. Практическая методика получения должна быть относительно простой, недорогой и давать воспроизводимые результаты [156].

Особый интерес представляют методы синтеза защищенных наночастиц со структурой «неуглеродное ядро + углеродная оболочка» [157]. Углеродные слои оболочек стабилизируют и защищают наночастицы-ядра, при этом они инертнее, экологически безопаснее и часто более «биологически совместимы», чем ряд других веществ.

Наиболее перспективны два подхода к получению материалов «ядро-оболочка»: 1) химическое и/или физическое со-осаждение углерода и металла на поверхности; 2) термическое разложение углерод- и металлосодержащих соединений.

К преимуществам методов совместного осаждения можно отнести их достаточно высокую производительность. К недостаткам – высокую энергоемкость и неоднородность продукта, одновременно образуются: нанотрубки, луковичы, графитоподобные частицы, аморфный углерод. Далее приведен обзор работ с использованием данного подхода.

Углеродные оболочки (1-3 слоя) с магнитными наночастицами 8-15 нм кобальта, были синтезированы методом дугового разряда [158]. Инкапсулированные фазы были: ГПУ α -Co, ГЦК β -Co и Co_3C .

Наночастицы аморфных карбидов железа и кобальта, покрытые углеродными оболочками, были получены методом лазерной абляции металлоценовых порошков при комнатной температуре [159].

Разрядом между электродами с использованием Ni_2Y и Nd-Fe-Nb-B катализаторов были получены [160] различные виды осадка в разных частях реакционной камеры: полосы, нанотрубки, частицы «ядро-оболочка» и частицы металла.

Луковичные структуры с ядром были получены как сопутствующий продукт в процессах роста углеродных нанотрубок [161].

Как было отмечено, методы, основанные на термическом разложении содержащих металл и углерод соединений более перспективны для получения углеродных луковичных структур с ядром (металл, оксид металла, карбид металла и другие). Они относительно менее энергозатратны и позволяют получать более однородный по структуре материал. Онионоподобные фуллерены с инкапсулированным железом были синтезированы методом каталитической реакции C_2H_2 над ферроценовым катализатором [162]. При обработке $\leq 600^\circ\text{C}$ композиционного материала,

содержащего твердый раствор Fe/C (полученного пиролизом $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и C_2H_2) [163] были получены инкапсулированные в углерод наночастицы ~ 7 нм.

Несколько групп исследователей [164-168] показали эффективность применения пиролиза при повышенных давлениях в замкнутых контейнерах для получения наноструктур «ядро-оболочка».

Структуры с инкапсулированными частицами железа были получены [166] синтезом в замкнутой ячейке объемом 2 мл из нержавеющей стали. 0,5 г магния и 0,5 мл $\text{Fe}(\text{CO})_5$ выдерживали при 1100°C в течение 3 часов.

Пиролизом смеси рутеноцена, ферроцена в атмосфере Ar и H_2 были получены сферические частицы сплава рутений-железо 10-200 нм [165].

Инкапсулированные в углерод частицы Fe $5\div 20$ нм были получены [167] взрывным пиролизом ферроцена $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Наночастицы ядро-оболочка преимущественно образовывались при атомном C/Fe соотношении $\sim 25/1$. При более высоком соотношении $\sim 60/1$ образовывались тубулярные структуры.

Нанокристаллы Fe_7C_3 10-40 нм инкапсулированные в аморфные углеродные оболочки были синтезированы взрывом гибридного ксерогеля, содержащего окисленный пек и нитрид железа [168].

Таким образом, имеющиеся экспериментальные результаты показывают бóльшую эффективность методов обработки при повышенных давлениях и температурах с целью получения материалов ядро-оболочка. Однако методы высоких давлений и температур для этих целей до сих пор не применялись.

Известно, что материалы «ядро-оболочка», где ядро представляет собой карбид железа, могут быть использованы в устройствах холодной эмиссии, как прекурсоры при росте нанотруб и нанофибров, как контрастные вещества для ЯМР анализа, для катализа, для получения магнитных жидкостей и других целей. В связи с этим был проведен анализ

имеющихся данных по воздействию высоких давлений и температур на карбиды железа.

Фасетированные частицы Fe_7C_3 с псевдо-гексагональной решеткой получали в условиях изостатического (70 МПа) роста углеродных нанотрубок при $\sim 500^\circ\text{C}$ [169].

Методом рентгеновской дифракции не наблюдали фазового превращения Fe_3C вплоть до 73 ГПа и 1500 К [170].

Эксперименты показали [171], что при 5 ГПа жидкой фазой ниже 1400°C является Fe_3C (6.7 %_{вес} C). Выше 10 ГПа и ниже 1700°C карбид Fe_7C_3 (8.4 %_{вес} C) появляется как жидкая фаза, а при температурах ниже 1500°C Fe_3C неконгруэнтно плавится с образованием жидкого железа и Fe_7C_3 .

Авторы [171] предполагают, что Fe_7C_3 , а не Fe_3C может быть первой карбидной фазой, кристаллизующейся в условиях ядра земли. Авторы работы [172] считают, что Fe_7C_3 может определять свойства ядра земли, и вопрос о стабильности различных карбидов железа в условиях высоких давлений остается открытым.

Таким образом, имеющиеся в литературе результаты исследований поведения карбидов железа в условиях высоких давлений и температур неоднозначны.

Кроме наночастиц карбидов железа, большой интерес представляют нитриды, обладающие интересными практическими свойствами. Нитрид Fe_{16}N_2 имеет исключительно высокие магнитные свойства [173-175]. В работе [176] приводятся цифры рекордной намагниченность насыщения Fe_{16}N_2 $2.4 \div 3.2$ Т. Он был синтезирован несколькими группами исследователей, но, остаются вопросы, связанные с получением однофазного материала, стабильного при нормальных условиях. В работе [177] приводится обзор имеющихся данных по намагниченности насыщения различных железосодержащих фаз: α' - Fe_xN ($x \geq 8$) ($4\pi M_s = 22-24$ кЭ); α'' - Fe_{16}N_2

($4\pi M_s=28-30$ кЭ); α -Fe ($4\pi M_s=21.6$ кЭ); γ' -Fe₄N ($4\pi M_s=18-21$ кЭ) и ε -Fe₃N ($4\pi M_s=16-17$ кЭ).

Интерес к магнитным наночастицам, включая карбиды и нитриды железа, обусловлен, перспективами их практического применения. Кроме традиционного катализа, магнитные наночастицы могут использоваться для записи информации со сверхвысокой плотностью, для решения медицинских задач (например, в качестве переносчиков лекарств), для создания сверхмощных магнитов, элементов «спиновой» электроники и различных сенсоров, включая биомолекулярные [156]. Они находят применение для получения магнитных жидкостей и устройств на их основе: магнитных клапанов и датчиков магнитного поля.

В последнее время интерес представляет исследование автоэлектронной эмиссии наноматериалов, особенность которых – аномально низкое напряжение начала эмиссии [178-181]. Исследованы: нанотрубки, терморасширенный графит, пирографит, полиакрилонитрильные волокна (ПАН), стеклоуглерод, алмазоподобные плёнки, углеродные нанотрубки и другие. Эмиссионные свойства углеродных структур «ядро-оболочка» до настоящего времени не изучались.

Таким образом, можно отметить актуальность разработки методов получения наночастиц «ядро-оболочка» и потенциальную эффективность метода термобарического разложения содержащих металл и углерод соединений. На настоящий момент, сведения об использовании метода высоких статических давлений (более 1 ГПа) и температур в литературе отсутствуют.

1.4 Постановка задачи на основе литературного обзора

Проведенный обзор показал, что фуллереноподобные изогнутые особенности образуются в наноуглеродных объектах для того, чтобы уменьшить свободную энергию сокращением числа свободных связей. Такое строение определяется валентностью, геометрическим и энергетическим

факторами, при этом теоретические оценки показывают высокие энергии активации элементарных актов трансформации таких структур, например, по механизму Стоуна-Уэльса.

Термин «фуллереноподобное» удобен для описания нанообъектов искривленных по «сферическому типу» (в отличие от искривленных по «линейному типу», что наблюдается в нанотрубках). Но он пока не имеет широкого распространения.

Показано, что фуллереноподобная структура определяет свойства не только «современных» (фуллерены, луковицы, наночастицы и другие), но и «традиционных» (неграфитирующиеся и стекло- углероды и другие) углеродных веществ. Однако такие работы разрозненны и неполны. Требуются более полные и комплексные исследования в этой области, особенно в направлении создания материалов для практического использования.

Экспериментальные результаты свидетельствуют об эффективности методов высоких давлений и температур для получения углеродных компактных наноматериалов, однако систематические исследования фуллереноподобных структур не проводились.

Компактные фуллереноподобные материалы могут быть заменителями стеклоуглеродов, сочетая высокие механические свойства, высокую сверхупругость и низкую плотность в изделиях с высокой износостойкостью: подшипниках скольжения, фильерах и нитеводителях в текстильном производстве, токосъемниках, износостойкой запорной арматуре, компонентах водяных и топливных насосов [182-190]. Авиа и космическая промышленность предъявляют все более жесткие требования к весу и механическим характеристикам материалов. Стоимость изделий из стеклоуглерода достаточно высока, что делает разработку родственных им материалов актуальной задачей.

Анализ литературы показал, методы термобарической обработки потенциально могут быть использованы для получения еще одного перспективного класса наноматериалов «ядро-оболочка», содержащих наночастицы защищенные углеродными фуллереноподобными слоями. При этом наночастицы могут иметь уникальные свойства, обусловленные так называемым «размерным фактором» [191], а углеродные слои защищают наноразмерное физически и химически активное ядро от внешних неблагоприятных воздействий.

Пиролиз углерод и металл содержащий соединений в закрытых контейнерах показал свою эффективность по сравнению с методами осаждения из газовой фазы, позволяя получать более однородные по фазовому составу и размеру частиц вещества ядро-оболочка. Метод термобарической обработки для этого в настоящее время не используется.

Материалы, содержащие наночастицы карбидов и нитридов железа, могут использоваться в магнитных жидкостях [192], как контрастные вещества для ЯМР анализа, как вещества для сверхплотной магнитной записи информации [193] и других применений.

2. Методика проведения экспериментов и исследований

Исходные материалы

Использовались порошки фуллеренов C_{60} (99.98 %) и C_{70} (99.8 %) производства ЗАО «Фуллерен-Центр» (г. Чкаловск, Нижегородской обл.); наноалмазы производства ОАО «ФНПЦ Алтай» (г. Бийск, Алтайский край); ферроцен (98 %) поставка ALDRICH (Cat.: F40-8, Lot.: STBB1324).

Для ряда исследований исходный луковичный углерод, получался методом, предложенным в [78]. Для этого детонационные наноалмазы (с размером частиц менее 5 нм) нагревались в вакууме ($5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. столба) при 1600°C . При этом выход на режим осуществлялся в течение 60 минут, выдержка при 1600°C – 30 минут.

Эксперименты в условиях высоких давлений и температур

Для проведения экспериментов в условиях высоких давлений и температур использовалась аппаратура типа «профилированные наковальни» (рис. 2.1) [194].

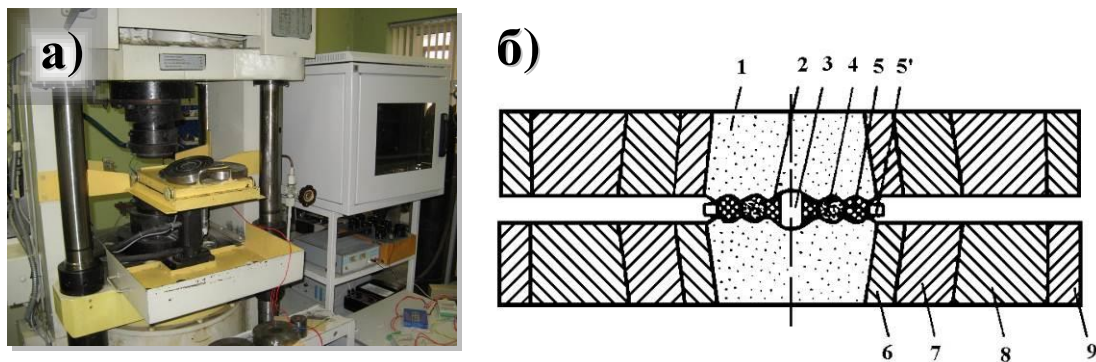


Рис. 2.1. (а) Общий вид установки высоких давлений и температур и (б) схема эксперимента. (1) профилированная наковальня; (2) контейнер из литографского камня; (3) рабочий объем; (4, 5, 5') запирающие пояски; (6, 7, 8, 9) поддерживающие стальные кольца.

Между твердосплавными наковальнями (1), имеющими специальную профильную поверхность помещался контейнер из литографского камня (2). Контейнер имел сферическую лунку, а также тороидальные выточки, при

этом его форма повторяла профиль наковален. Контейнер во время приложения нагрузки на наковальни «растекался», и, таким образом, служил средой, передающей давление в рабочую область. Генерируемое давление зависит от толщины поясков (4, 5, 5'), областей минимальной толщины контейнера, образующихся между выпуклыми областями наковален. В рабочей области контейнера размещалась ячейка высокого давления (3). Формат ее была цилиндрической, она содержала втулку-нагреватель из графита, а также графитовые торцевые крышки. Для защиты образца от графитовой ячейки использовалась танталовая фольга толщиной 0,1 мм.

Температура создавалась пропусканием электрического тока через графитовый нагреватель, а для ее измерения использовались термопары: хромель-алюмелевой до 1470 К и платино-платинородиевой до 1870 К с точностью ± 25 °С. Наиболее высокая температура была зафиксирована вблизи боковых стенок нагревателя. Принимая во внимание градиенты по давлению и температуре, образцы для исследования выбирались из центральной части реакционной зоны.

Калибровка давления проводилась по известной методике при комнатной температуре, на основании скачков электрического сопротивления, сопровождающих фазовые переходы в реперных веществах [195]: Bi (7.7 ГПа), Sn (9.5 ГПа), Ba (12.5 ГПа), Pb (13 ГПа), ZnSe (13.7 ГПа), ZnS (15 ГПа) при комнатной температуре. На рисунке 2.2 представлен график зависимости давления в камере высокого давления от усилия прессы в тоннах.

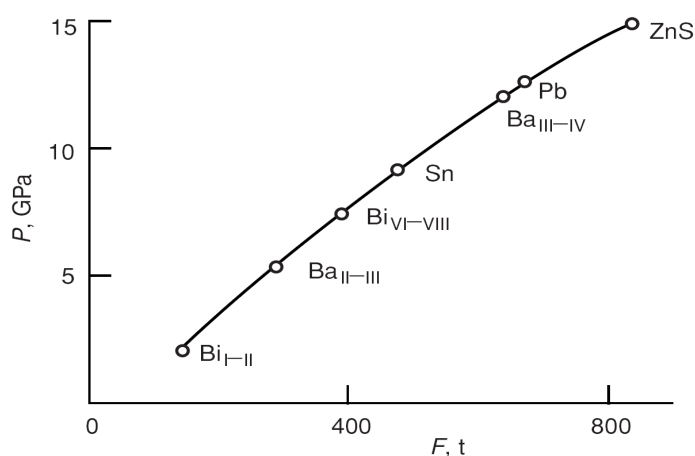


Рис. 2.2. Экспериментальная зависимость давления в ячейке высокого давления от усилия прессы в тоннах. Отмеченные точки соответствуют фазовым переходам в реперных веществах.

Для создания нагрузки использовался гидравлический одноосный пресс высокого давления. Скорость нагружения 0.15 ГПа/мин, скорость нагрева 250 К/мин, изотермическая выдержка составляла 1 мин (если другое не оговорено специально). Закалка образцов осуществлялась следующим образом: сначала отключался нагрев, камера быстро охлаждалась со скоростью ~ 400 К/с, после чего камера разгружалась со скоростью $0.1 \div 0.15$ ГПа/мин.

Эксперименты в газостате

На рисунке 2.3 представлен общий вид и схема рабочего узла установки высоких газовых давлений (газостата), сконструированной в ФГБНУ ТИСНУМ [196], позволяющий получать давления до 600 МПа и температуры до 2000 °С.

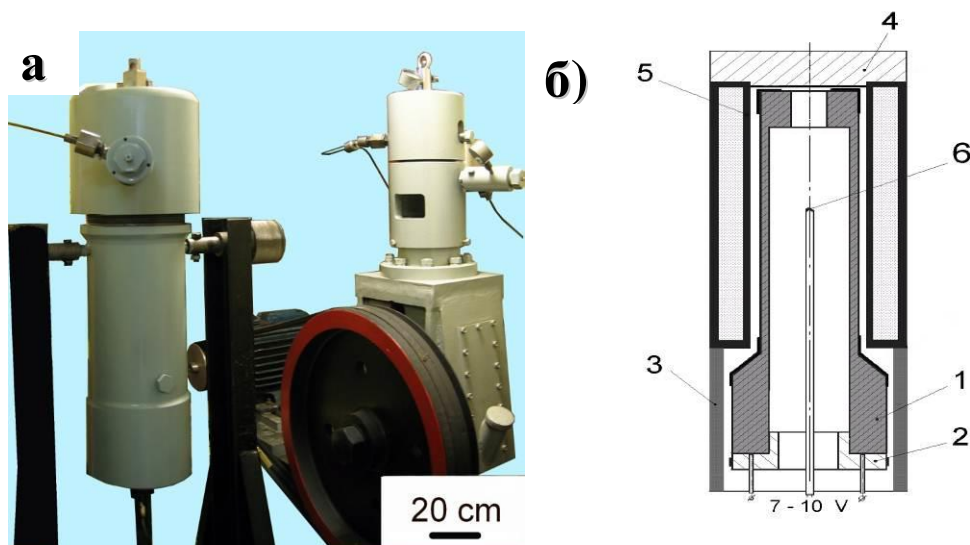


Рис. 2.3. (а) Общий вид газостата и (б) схема рабочего узла. (1) Графитовый нагреватель. (2) Медные токовводы. (3) Поддерживающее кольцо (литографский камень или графит). (4) Графитовая крышка. (5) Тепловой экран. (6) Термопара.

Материал нагревателя – высокочистый графит с содержанием Fe менее 0.003 масс%. Токовводы изготавливались из меди. Термопара находится в Al_2O_3 капилляре, место спая закрыто крышкой из гексагонального нитрида бора. Поддерживающее кольцо (2) было сделано из графита или

литографского камня {CaCO₃ (основа), SiO₂ (6.8%), Al₂O₃ (1.0%), MgO (0.1%) и Fe₂O₃ в виде включений}. В качестве газовой среды использовались аргон и азот с чистотой 99.993 и 99.995 %_{объемн} соответственно. Скорость нагрева составляла 1°С/сек.

Измерения твердости

Измерение твердости по методу Виккерса проводилось с помощью микротвердомера ПМТ-3М и индентора с углом при вершине 136° (ГОСТ 2999-75). Нагрузка составляла 1 Н, время выдержки - 15 секунд. Твердость образцов изменялась в зависимости расстояния от центра образца. Усреднение проводили для десяти измерений. Измерение диагоналей отпечатков производилось с помощью фотоэлектрического окулярного микрометра с автоматической обработкой результатов измерения электронно-вычислительным устройством (ЭВУ). Точность измерений была не хуже ±10%.

Измерение плотности

Для измерения плотности применялся метод Архимеда (основанный на измерении веса на воздухе и жидкости) и использовались лабораторные аналитические электронные весы 770-60 («Керн», Германия) со следующими характеристиками: дискретность отсчета 0,01 мг, пределы допускаемой погрешности 0,1 мг, класс точности по ГОСТ 24104-88 – первый. Для определения веса в жидкости использовалась приставка фирмы «Сарториус» (Германия). Погрешность измерений не превышала ± 0.1 г/см³.

Для измерения плотности флотационным методом использовались тяжелые жидкости: смеси дийодометана и ацетона в различных концентрациях. Этот метод применялся для измерения массы более мелких частиц весом в 1мг, точность определения плотности ±0.05 г/см³.

Исследования структуры

Для исследования структуры использовались методы: рентгеновской дифрактометрии; просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей (СЭМ) электронной микроскопии; комбинационного рассеяния (КР) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Для исследований методами рентгеновской дифракции использовался дифрактометр ARL X'TRA (Thermo Electron Corporation) в геометрии Брэгга-Брентано, CuK α -излучение, твердотельный (Si(Li)) полупроводниковый детектор.

Исследования образцов методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии проводились на установке JEM-2010 (ускоряющее напряжение 200 кВ), а методами сканирующей электронной микроскопии проводились на установке JEOL JSM-7600F.

Для исследований методами комбинационного рассеяния использовалась установка с микроскопической приставкой на базе спектрометра TRIAX 552 (Jobin Yvon) и детектора CCD Spec-10, 2KBV (2048x512) (Princeton Instruments), с системой отрезающих фильтров для подавления возбуждающих лазерных линий. Источником возбуждающего света служили лазеры STABILITE 2017, BeamLok[®] 2065-7S компании Spectra-Physics и кольцевой лазер WaveTrain. Спектральный диапазон 200 – 800 нм; спектральное разрешение 1 см⁻¹; лазерное возбуждение спектра 514 нм; пространственное разрешение 2 мкм.

Исследования методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводились на установке PHI 5500 ESCA, с использованием монохроматического Al K α излучения ($h\nu = 1486,6$ эВ). Разрешение при измерении спектров высокого разрешения составило 0,65 эВ. Давление остаточных газов в камере анализа не превышало 5×10^{-8} Па. Образцы в виде порошков впрессовывались в индиевые подложки. Диаметр области анализа составлял 0,6 – 1,1 мм. Для удаления поверхностных примесей, и смещения

области анализа в объем образца, использовалось травление ионами Ar^+ с энергией 2 кэВ и плотностью тока 170 мА/м^2 в течение 10 мин. Подгонка спектров C1s и N1s проводилась нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса-Лоренца с добавлением асимметрии. Для уточнения значения элементной чувствительности углерода проводились измерения интенсивностей фотоэлектронной линии C1s на образце графита и линии Ag 3d на образце серебра. Измерения проводились в рамках одного эксперимента после очистки поверхности образцов ионами аргона от адсорбированных примесей. В целом с учетом погрешностей другого рода, связанных с отношением сигнал/шум, вычитанием фона, относительная погрешность измерения концентраций не превышала 5 %.

Исследование механических свойств при помощи сканирующего нанотвердомера «НаноСкан-3D»

Для измерений твердости и упругих модулей использовался сканирующий нанотвердомер «НаноСкан 4Д» [197] и метод инструментального идентифицирования, в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.748-2011(ИСО 14577-1:2002). Использовался индентор Берковича – трехгранная алмазная пирамида с углом при вершине 142° .

Для калибровки зонда прибора в качестве стандарта использовался плавленый кварц (стандартный образец №F-S-1 СК 3/306-23-09). Приборная погрешность измерений с доверительным интервалом 0.95% с использованием стандартной методики [198] с индентором Берковича составляет: для модуля упругости $E \pm 8\%$, для твердости $H \pm 8\%$, для упругого восстановления $\pm 5\%$, но не более 10 нм.

Эксперименты по изучению холодной эмиссии

Исследование эмиссионных свойств образца проводилось по методике, описанной в работе [199]. Все изготовленные катоды испытывались в диодных конструкциях. Анод представлял собой стеклянную пластину с

полосой проводящего слоя ИТО, на который затем наносился слой фосфора. На анод приклеивались прокладки и исследуемый катод. Для склейки использовался силикат и/или стеклоцемент. Конструкция позволяла контролировать расстояние анод-катод, изменяя толщину используемых прокладок, от нескольких десятков до нескольких сотен микрон. Измерения в режиме наработки проводились в течение нескольких часов. После окончания наработки снималась ещё одна вольтамперная характеристика, которая впоследствии сравнивалась с характеристикой, снятой до начала эксперимента.

3. Фуллерены и луковичные структуры в условиях высоких давлений

3.1. Фуллереноподобные структуры углерода, полученные обработкой фуллеренов C_{60} и C_{70} в газостате

Исследование углеродных наноструктур – сложная задача, поскольку методы исследования или чрезвычайно локальны (как электронная микроскопия) или сложны для интерпретации. Поэтому в настоящей работе использовались методы исследования, дополняющие друг друга, а также был разработан подход, при котором фуллереноподобная структура на первом этапе получалась обработкой именно фуллеренов C_{60} и C_{70} в газостате, при этом на следующем этапе компактные материалы получались термобарическим компактированием.

В настоящем подразделе приведены результаты изучения превращений фуллеренов C_{60} и C_{70} в условиях газостатической обработки. Обработку проводили в графитовых контейнерах. Газ (аргон), создающий давление контактировал с обрабатываемыми C_{60} и C_{70} . Рабочее давление составляло 220 МПа, диапазон температур 900-1800 °С, выдержка 50 минут.

На рисунке 3.1 приведены дифрактограммы образцов, полученных газостатической обработкой фуллерена C_{60} , а на рисунке 3.2 – C_{70} . Все они имеют общие особенности, характерные для луковичных [80, 200, 201], а также фуллереноподобных структур: косой фон; асимметрию, смещение и уширение дифракционных пиков; отсутствие отражений, характеризующих трехмерную периодичность. Эти особенности могут быть обусловлены радиальной периодичностью в многослойных луковичных структурах, модулирующих графеноподобную сетку. В результате появляются только двумерные отражения типа 002, 100, 110.

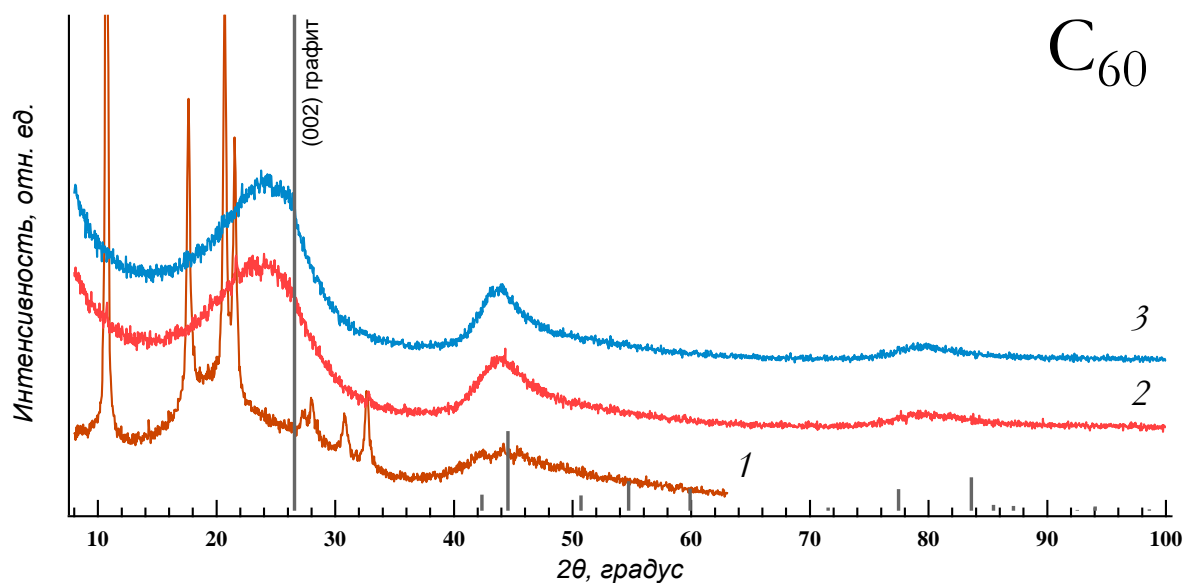


Рисунок 3.1. Дифрактограммы образцов, полученных обработкой фуллерена C_{60} в газостате: 1) Аргон/220МПа/900 $^{\circ}$ С/50мин; 2) Аргон/220МПа/1400 $^{\circ}$ С/50мин; 3) Аргон/220МПа/1750 $^{\circ}$ С/50мин. Штриховая диаграмма соответствует графиту (PDF 41-1487).

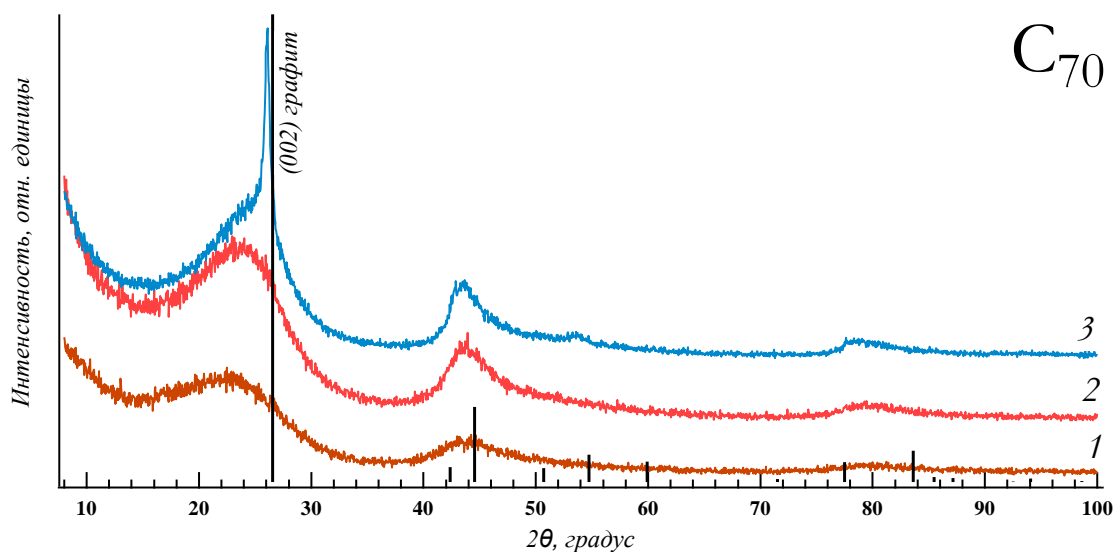
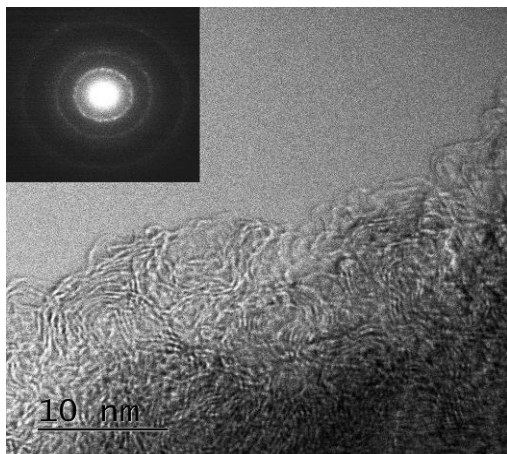


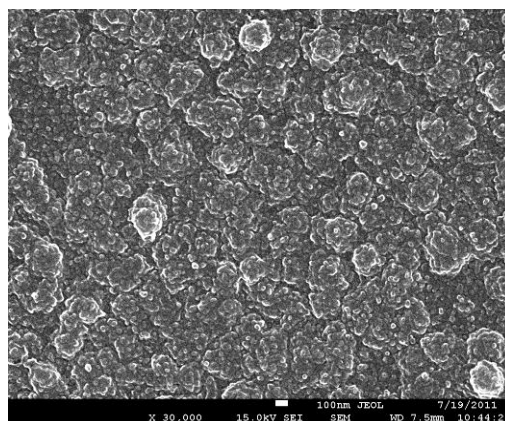
Рисунок 3.2. Дифрактограммы образцов, полученных обработкой фуллерена C_{70} в газостате: 1) Аргон/220МПа/900 $^{\circ}$ С/50мин; 2) Аргон/220МПа/1400 $^{\circ}$ С/50мин; 3) Аргон/220МПа/1750 $^{\circ}$ С/50мин. Штриховая диаграмма соответствует графиту (PDF 41-1487).

Фуллереноподобную структуру полученных в газостате образцов напрямую наблюдали при помощи электронного микроскопа. На изображении образца (C_{60} /азот/220МПа/1400 $^{\circ}$ С/50минут) (рисунок 3.3) видны искривленные образования с характерным размером <10 нм. Похожая

картина наблюдалась для всех образцов данной серии. Исследование при меньшем увеличении, при помощи сканирующего электронного микроскопа, выявило сферические образования менее 50 нм, которые собраны в глобулы (рисунок. 3.4) (образец C_{60} /аргон/220МПа/1400 $^{\circ}$ С/50минут).



*Рисунок 3.3.
Изображение образца
 C_{60} /аргон/220МПа/1400 $^{\circ}$ С/50минут,
полученное с помощью
просвечивающего электронного
микроскопа.*



*Рисунок 3.4.
Изображение образца
 C_{60} /аргон/220МПа/1400 $^{\circ}$ С/50минут,
полученное с помощью сканирующего
электронного микроскопа.*

Представленные в таблице 3.1 результаты свидетельствуют, что среднее межслоевое расстояние d_{002} (рассчитанное из положения пика 002) уменьшается с увеличением температуры газостатической обработки, а содержание примеси кислорода (оцененное методом EDS) не превышает 1 %_{атомн}.

Таблица 3.1

Межслоевые расстояния d_{002} , и содержание кислорода, оцененное методом EDS в образцах, полученных из C_{60} и C_{70} в газостате

	Параметры обработки газостате	d_{002} , Å	Содержание кислорода, % _{атомн}
C_{60}	аргон/220МПа/50мин/ 900 $^{\circ}$ С	-	-
	аргон/220МПа/50мин/1400 $^{\circ}$ С	3.76	0,54
	аргон/220МПа/50мин/1750 $^{\circ}$ С	3.73	0,48
C_{70}	аргон/220МПа/50мин/900 $^{\circ}$ С	3.87	0,99
	аргон/220МПа/50мин/1400 $^{\circ}$ С	3.77	0,82
	аргон/220МПа/50мин/1750 $^{\circ}$ С	3.72	0,87

Исследования при помощи метода комбинационного рассеяния (КРС) показало, что спектр образца (C_{60} /аргон/220МПа/1400 $^{\circ}$ С/50минут) (рисунок 3.5) близок как к имеющимся в литературе спектрам луковичного углерода, так и спектрам стеклоуглерода [202-205], и состоит из полос D (1350 cm^{-1}) и G (1580 cm^{-1}) графита и полосы 2D в области 2700 cm^{-1} . Причем интенсивность полосы D в полтора раза выше интенсивности полосы G, что свидетельствует о наличии наноразмерного графитоподобного углерода с размером кластеров менее 5 нм [206]. В спектре так же присутствует слабая полоса в области 850 cm^{-1} , которая может быть связана с «дыхательной» модой фрагмента фуллерена, и широкая бесструктурная полоса с максимумом 2600 cm^{-1} – фоновое повторение полосы D. Отсутствие структуры и ширина полосы связана с наличием аморфной фазы углерода.

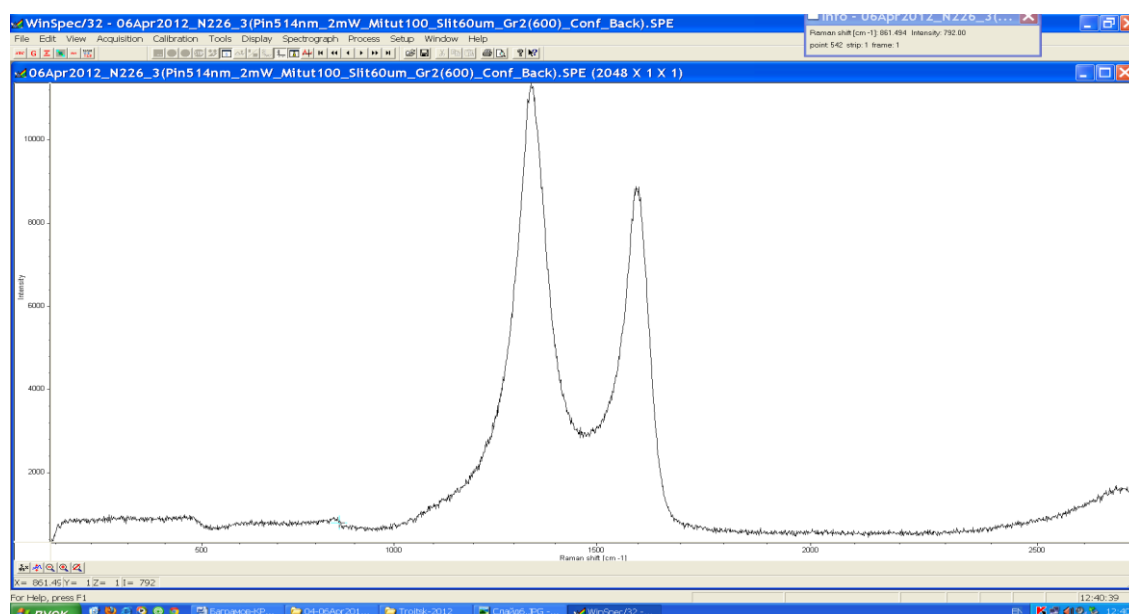


Рисунок 3.5. Спектр КРС образца C_{60} /аргон/220МПа/1400 $^{\circ}$ С/50минут.

Было установлено, что превращение C_{60} и C_{70} при газостатической обработке происходит, в общем, похожим образом как в аргоне, так и в азоте и малоразличимы, если исследовать структуру методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. Можно только отметить, что фуллерен C_{70} начинает превращаться при меньшей температуре, чем C_{60} . Так,

на кривой 1 на рисунке 3.1, которая соответствует обработке C_{60} при аргон/220МПа/900⁰/50мин еще видны дифракционные линии исходного C_{60} . В то же время на кривой 1 на рисунке 3.2, которая соответствует обработке C_{70} аргон/220МПа/900⁰/50мин, линии исходного C_{70} отсутствуют.

При помощи рентгеновской дифракции (дифрактограмма 3, рисунок 3.2) и электронной микроскопии (рисунок 3.6) было установлено, что при обработке при 1750⁰ из C_{70} в небольшом количестве образуются нанотрубки, для которых характерно самое сильное дифракционное отражение, соответствующее межплоскостному расстоянию 3.42 Å ($2\theta \sim 26^0$).

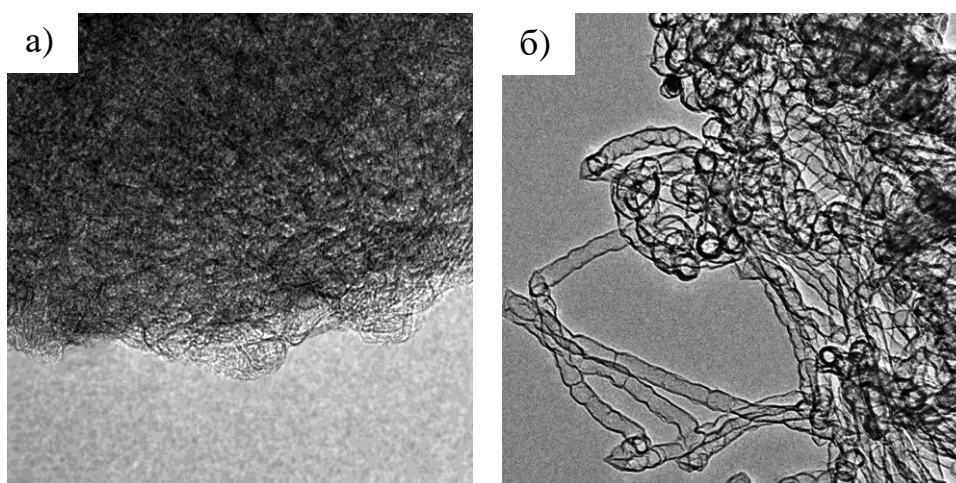


Рисунок 3.6. ПЭМ изображение образца C_{70} /аргон/220МПа/1750⁰/50мин. (а) основную часть составляет фуллереноподобная структура; (б) в ряде мест присутствуют нанотрубки.

Для доказательства положительного влияния высокого газового давления на синтез фуллереноподобных структур из C_{60} был проведен эксперимент по его нагреву при низком давлении. Для этого был изготовлен графитовый контейнер 3,2 см³ с плотно посаженной графитовой крышкой с отверстием в ней 0.3 мм. Контейнер наполнили фуллереном C_{60} (99.98 %). Затем произвели нагрев в вакууме 10⁻⁵ атм со скоростью 15 К/мин до 1100⁰С и выдержали в течение 120 мин. При вскрытии контейнера после эксперимента было найдено, что фуллерен интенсивно испарялся, но значительная его часть осталась внутри контейнера. Из анализа

дифрактограммы (рисунок 3.8) следует, что структура исключительно разупорядочена, о чем свидетельствует значительный наклон фона, и наличие лишь одного широкого пика с центром тяжести $2\theta \approx 21.7^\circ$, что соответствует межплоскостному расстоянию $\sim 4.2 \text{ \AA}$. Анализ при помощи электронного микроскопа (рисунок 3.9) показал отсутствие фуллереноподобной структуры.

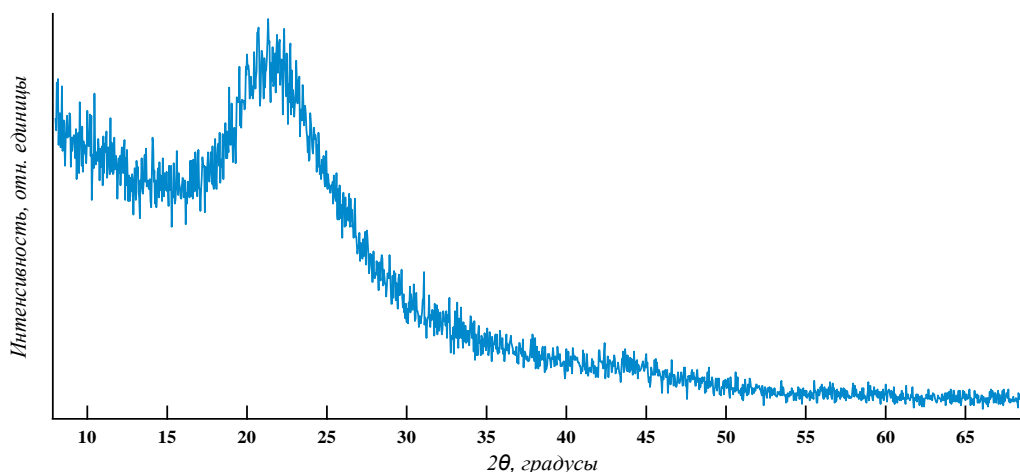


Рисунок 3.8. Дифрактограмма образца, полученного обработкой C_{60} в условиях /вакуум/ $1100^\circ\text{C}/120\text{мин}$.

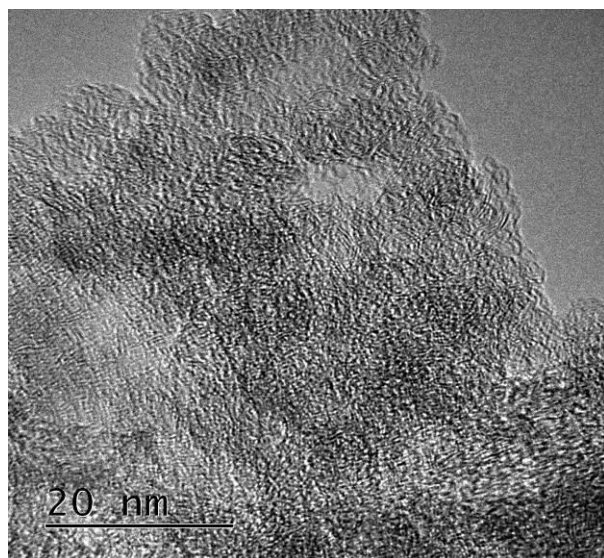


Рисунок 3.9.
ПЭМ изображение
образца, полученного
обработкой C_{60} в условиях
(вакуум/ $1100^\circ\text{C}/120\text{мин}$).

Полученный результат по нагреву фуллерена C_{60} при низких давлениях согласуются с имеющимися в литературе данными. В работе [207] исследовали поведение смеси C_{60} и C_{70} в условиях исключаяющих сублимацию. Нашли, что если температура не превышает $\sim 1300^\circ\text{C}$,

формируются гексагональные плоскости, которые распределены беспорядочно. Обработка при более высоких температурах приводила к укладке и уменьшению числа разориентированных плоскостей. При 2400^oC формировался очень острый дифракционный пик на 26^o, что предполагало образование стабильной турбостратной структуры.

Таким образом, показано, что нагрев фуллерена C₆₀ при низком давлении не приводит к образованию фуллереноподобной структуры.

Обсуждение результатов

Превращение фуллеренов C₆₀ и C₇₀ в фуллереноподобный углерод при воздействии газовых давлений порядка 200 МПа и температур было впервые обнаружено в результате выполнения настоящей работы. Этот факт был подтвержден исследованиями методами рентгеновской дифракции, комбинационного рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии. Экспериментально были найдены температурные границы превращения – 900-1800^oC. При этом, на основании проведенного исследования, и основываясь на имеющихся литературных данных, можно заключить, что при нагреве C₆₀ при давлениях порядка атмосферного превращения в фуллереноподобную структуру не происходит.

Было установлено, что структура получаемого фуллереноподобного углерода представляет собой изогнутые слои sp^2 углерода с характерными размерами менее 10 нм. При этом такие слои не обязательно образуют замкнутые объекты. Среднее межслоевое расстояние, рассчитанное из положения пика 002, находится в интервале 3.72-3.87 Å и уменьшается с температурой обработки.

Найдено, что фуллерен C₇₀ в условиях аргон/220МПа/1750^o/50мин превращается не только в фуллереноподобный углерод, но также и в нанотрубки. Это согласуется с имеющимися литературными данными. В работе [208], посвященной твердофазному синтезу углеродных

наноструктур, автор обсуждает механизмы синтеза нанотрубок, и предлагает аргументы в пользу того, что и для многостенных и для одностенных нанотрубок механизм роста всегда включает стадию твердофазного превращения, даже если синтез идет из газовой фазы. В [209] предложена модель твердофазного роста нанотрубок (рисунок 3.7).

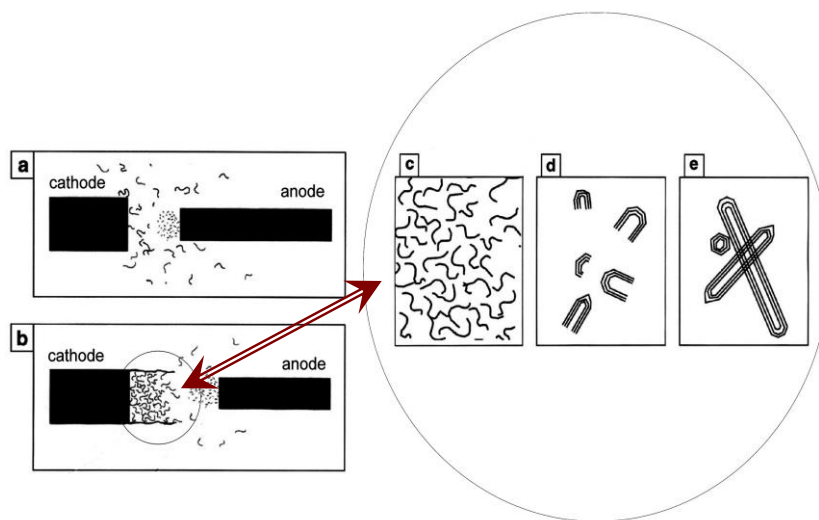


Рисунок 3.7. Модель твердофазного роста нанотрубок. (a) электронная бомбардировка анода вызывает его нагрев, испарение C_2 и других образований; (b) фуллереновая сажа конденсируется на катоде и превращается сначала в зародыши (c) с открытыми концами (d), и затем в углеродные нанотрубки и наночастицы (e) [209].

В отличие от имеющихся в литературе данных, новым результатом настоящей работы является то, что углеродные нанотрубки были синтезированы в твердой фазе из фуллерена C_{70} в газостате.

3.2. Луковичные структуры углерода в условиях высоких давлений и температур

Известно, что методом термической обработки наноалмазов в неокислительной атмосфере получают наноуглерод [78], который называют луковичным (ЛСУ). Он состоит из изогнутых и часто замкнутых нанофрагментов.

Описанные далее эксперименты имели целью получить компактный материалы консолидацией луковичного углерода при давлениях до 15 ГПа и температурах до 1400⁰С. Эти эксперименты имели целью определить, насколько стабильна луковичная структура при термобарической обработке, и как такая обработка влияет на структуру и механические свойства

получаемых компактов. Луковичный углерод получали из наноалмазов отжигом в вакууме [78] при температуре 1600°C в течение 30 минут. Для сравнения при схожих параметрах проводилась обработка фуллерена C_{60} .

Исходный детонационный наноалмаз представлял собой (рисунок 3.10а) порошок с размером частиц менее 5 нм. Частицы луковичного углерода иногда имели полиэдрическую форму (рисунок 3.10б).

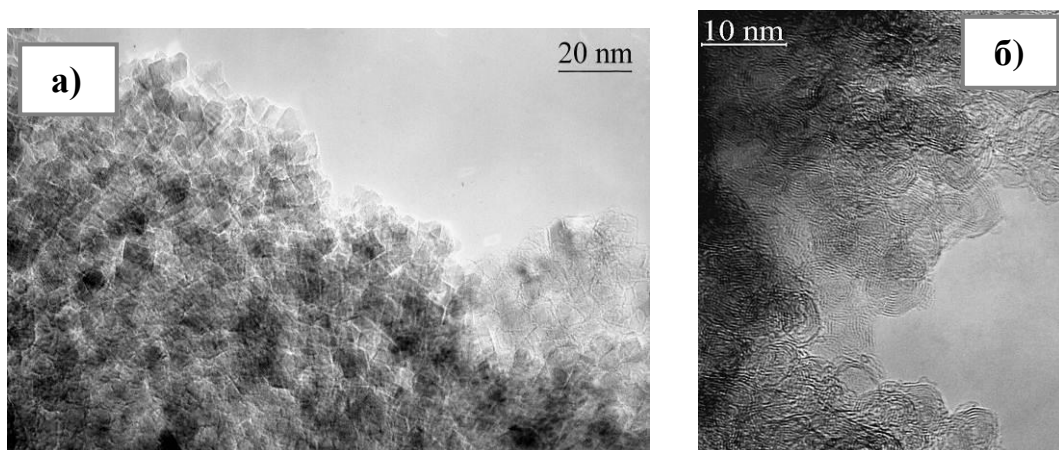


Рисунок 3.10. (а) Исходный наноалмаз и (б) луковичный (ЛСУ) углерод, полученный отжигом наноалмаза (вакуум/ 1600°C /30 минут).

Дифрактограммы исходного наноалмаза и полученного из него луковичного углерода, схожи с имеющимися в литературе [79-80], а также с дифрактограммой фуллереноподобного углерода, полученного из C_{60} обработкой аргон/ 220МПа / 1400°C /50минут (рисунок 3.11).

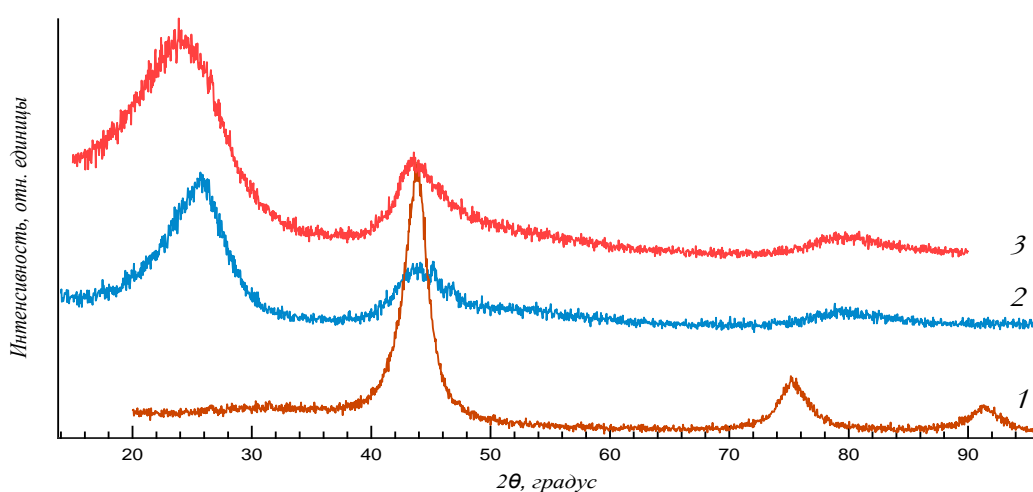


Рисунок 3.11. Дифрактограммы: (1) наноалмаз; (2) луковичный углерод (наноалмаз/вакуум/ 1600°C /30минут); (3) фуллереноподобный углерод (C_{60} /аргон/ 220МПа / 1400°C /50минут).

Анализ дифрактограмм (рисунок 3.12) луковичного углерода после термобарической обработки при 7.7 ГПа и различных температурах (500 и 1350°С) приведен ниже. Проявляются только дифракционные отражения 002, 100, 004 и 110, отсутствуют отражения типа hkl для атомов в общем положении. Это свидетельствует об отсутствии трехмерной периодичности в структуре. Отражение 002 имеет выраженную асимметрию и значительную ширину, что является отличительным признаком луковичных углеродных структур [79, 200, 201]. В исходном образце ЛСУ дифракционное отражение 002 соответствует межслоевому расстоянию $d_{002}=3.54 \text{ \AA}$.

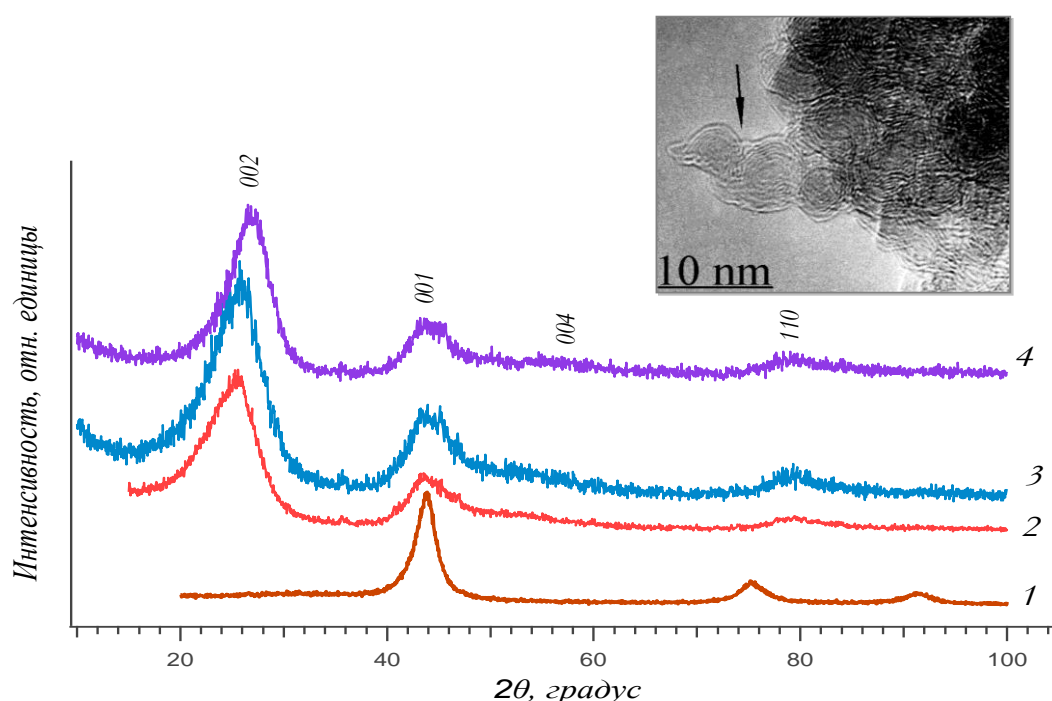


Рисунок 3.12. Дифрактограммы: (1) наноалмаз; (2) ЛСУ из наноалмаза; (3) ЛСУ/7.7ГПа/500°С/1мин; (4) ЛСУ/7.7ГПа/1350°С/1мин. Цифрами над пиками обозначены индексы отражений в структуре типа графита. На вставке – ПЭМ изображение образца ЛСУ/7.7ГПа/1350°С/1мин. Стрелкой показаны "слипшиеся" луковицы.

После обработки при 7.7 ГПа дифракционное отражение 002 сдвигается в сторону больших углов, что соответствует уменьшению межслоевого расстояния. При этом сдвиг (и соответствующее уменьшение d_{002}) зависит от температуры обработки. Так для образца ЛСУ/7.7ГПа/500°С/1мин $d_{002} = 3.46 \text{ \AA}$, а для образца

ЛСУ/7.7ГПа/1350⁰С/1мин $d_{002} = 3.32 \text{ \AA}$. Исследования, проведенные при помощи электронного микроскопа, позволяют сделать предположение, что обработка давлением при соответствующей температуре приводит к более однородному распределению межслоевых расстояний во внешних и внутренних оболочках луковиц. Давление способствует сближению оболочек и не разрушает их. Возможно, при этом образуется некоторое количество "слипшихся луковиц", связанных мостиками из sp^3 – гибридизированных атомов углерода, изображение на вставке на рисунке 3.12 косвенно подтверждает эту гипотезу.

Далее приводится анализ структурных данных образцов компактных образцов, полученных из луковичного углерода при более высоких давлениях (13 и 15 ГПа) при 1400⁰С.

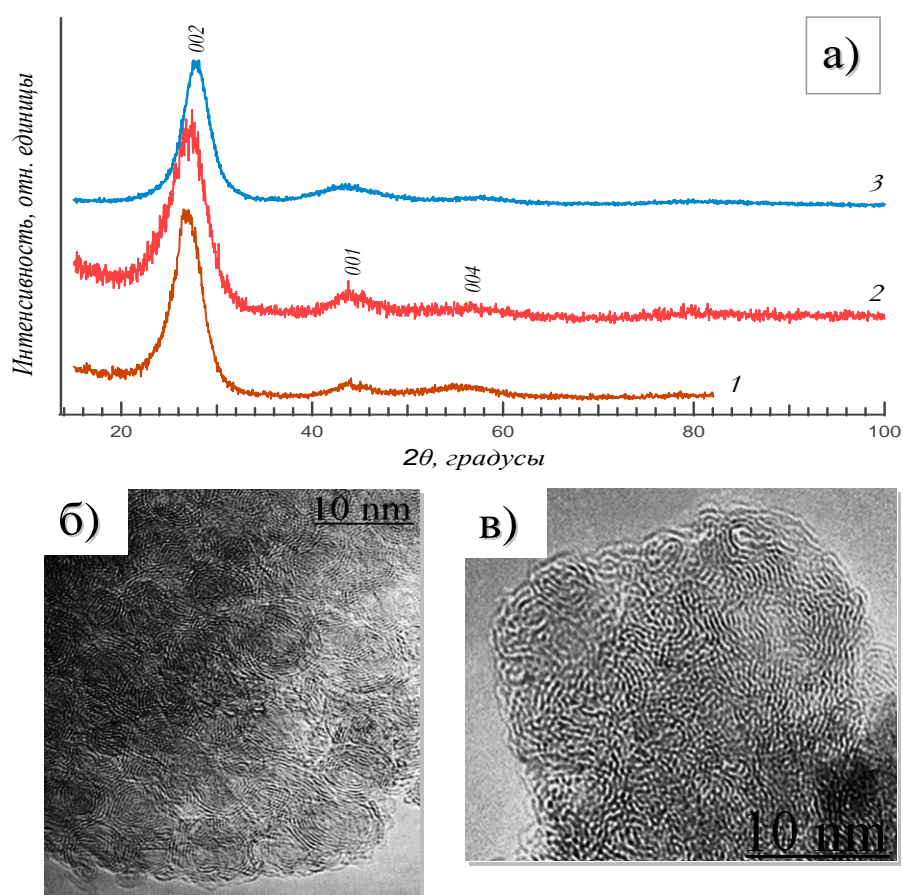


Рисунок 3.13. а) Дифрактограммы: (1) ЛСУ/13ГПа/1400⁰С/1мин;
 (2) ЛСУ/15ГПа/1400⁰С/1мин; (3) С₆₀/9ГПа/1000⁰С/1мин.
 б) ПЭМ изображение образца ЛСУ/15ГПа/1400⁰С/1мин;
 в) ПЭМ изображение образца С₆₀/9ГПа/1000⁰С/1мин.

Вид дифрактограмм (рисунок 3.13) свидетельствует о сохранении луковичного характера структуры, и на них можно видеть те же особенности, что и на дифрактограммах исходного материала (рисунок 3.11). Изображение образца ЛСУ/15ГПа/1400⁰С/1мин (рисунок 3.13б) также свидетельствует о сохранении в нем луковец, при этом видно, что они плотно примыкают друг к другу и часто переплетаются между собой.

Анализ дифрактограммы (3) на рисунке 3.13 образца, полученного обработкой фуллерена C₆₀ при 9 ГПа и 1000⁰С с учетом результатов работы [91] позволяет сделать предположение, что структура образца C₆₀/9ГПа/1000⁰С/1мин, возможно, имеет сходство с луковичной. А также можно отметить сходство изображений образцов ЛСУ/15ГПа/1400⁰С/1мин и C₆₀/9ГПа/1000⁰С/1мин (рисунок 3.13), которое, проявляется в присутствии деформированных оболочечных форм.

Представленные в таблице 3.2 данные позволяют сделать заключение, что во время термобарической обработки происходит уменьшение межслоевого расстояния d_{002} (пик, соответствующий 002 графита смещается в сторону больших углов 2θ).

Таблица 3.2

Межслоевое расстояние d_{002} , плотность ρ , твердость HV и относительное содержание sp^3 связей $X(C_{sp^3})/X(C)$ образцов ЛСУ и фуллерена C₆₀, прошедших термобарическую обработку

№	Образец, режим получения	d_{002} , Å	ρ , г/см ³	HV, ГПа	$X(C_{sp^3})/X(C)$, ± 5 %
1.	наноалмаз/вакуум/1600 ⁰ С/30мин	3.54	—	—	-
2.	наноалмаз/вакуум/1600 ⁰ С/30мин + 7.7ГПа/500 ⁰ С/1мин	3.46	2.05	2.5	5
3.	наноалмаз/вакуум/1600 ⁰ С/30мин + 7.7ГПа/1350 ⁰ С/1мин	3.32	2.17	5.7	12
4.	наноалмаз/вакуум/1600 ⁰ С/30мин + 15ГПа/500 ⁰ С/1мин	3.39	—	—	
5.	наноалмаз/вакуум/1600 ⁰ С/30мин + 15ГПа/1400 ⁰ С/1мин	3.28	2.42	12	38
6.	C ₆₀ /9ГПа/1000 ⁰ С/1мин	3.20	2.25	30÷40	

При обработке ЛСУ при (7.7 ГПа/500⁰С) межслоевое расстояние d_{002} уменьшается с 3.54 Å до 3.46 Å (рисунок 3.12), а при (15 ГПа/500⁰С) до 3.39 Å (рисунок 3.13). Температура также влияет на d_{002} , так при обработке (15 ГПа/500⁰С) d_{002} = 3.39 Å, а при (15 ГПа/1400⁰С) d_{002} = 3.28 Å (таблица 3.2).

На основании результатов РФЭС исследования, описание которого приводится ниже, было сделано заключение, что увеличение плотности образцов при термобарической обработке ЛСУ сопровождается увеличением относительного количества sp^3 связей. На рисунке 3.14 представлены спектры РФЭС образцов исходного луковичного углерода (полученного из наноалмазов), а также после термобарической обработки. Для оценки количества sp^3 связей рассматривались два участка: основной пик C1s (участок АВ) и связанный с ним сателлит σ -плазмон [210] (участок АС). Сателлит АС обусловлен потерями на возбуждение плазмонов валентных электронов, его относительная интенсивность выше для sp^3 - типа гибридизации. Спектры C1s и сателлита позволяют качественно наблюдать уменьшение доли sp^2 -связанных атомов углерода (сужение АВ) и увеличение доли sp^3 -гибридизации атомов углерода (расширение АС) при повышении температуры и давления обработки.

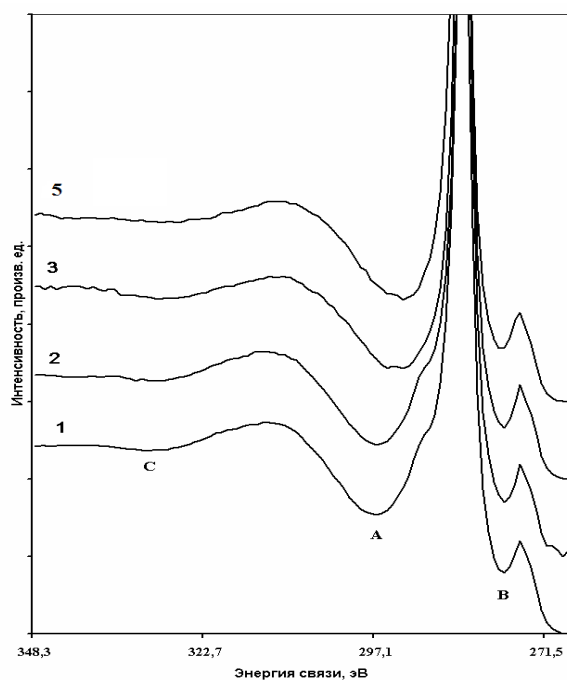


Рисунок 3.14.

РФЭС спектры C1s и его сателлита σ -плазмона:

(1) наноалмаз/вакуум/1600⁰С/30мин;

(2) наноалмаз/вакуум/1600⁰С/30мин + 7.7ГПа/500⁰С/1мин;

(3) наноалмаз/вакуум/1600⁰С/30мин + 7.7ГПа/1350⁰С/1мин;

(5) наноалмаз/вакуум/1600⁰С/30мин + 15ГПа/1400⁰С/1мин.

Номера соответствуют номерам образцов в таблице 3.2.

Отношение RAT площади АВ к площади АС характеризует количество атомов с определенным типом гибридизации [211].

$$RAT = \frac{AreaAB}{AreaAC}$$

где $AreaAB$, $AreaAC$ – площади, ограниченные спектром и линейным фоном на участках АВ и АС соответственно.

Эталонные значения RAT_G и RAT_D , соответствующие 100% sp^2 связи и 100% sp^3 связи получали на образцах графитов и алмазов. Уменьшение RAT означает увеличение доли sp^3 связанных атомов, и наоборот. При допущении линейной зависимости RAT от количества sp^3 связанных атомов относительную долю атомов с sp^3 типом гибридизации в процентах можно вычислить по формуле:

$$\frac{X(C_{sp^3})}{X(C)} = 100 * \frac{RAT_G - RAT}{RAT_G - RAT_D}$$

где RAT – отношение площадей спектров на участках АВ и АС в тестируемом образце, RAT_G и RAT_D – RAT , определенные на эталонных образцах графита и алмаза, $X(C_{sp^3})$ – количество sp^3 гибридизованных атомов углерода в единице объема, $X(C)$ – количество всех атомов углерода в единице объема. Результаты измерений представлены в таблице 3.2.

Образование sp^3 -связей в образцах ЛСУ № 3 и № 5 (табл. 3.2) следует и из анализа спектров высокого разрешения C1s (рисунок 3.15). Форма спектра образца № 2 (наноалмаз/вакуум/1600⁰С/30мин+7.7ГПа/500⁰С/1мин) характерна для преимущественной sp^2 -связи: асимметрия и наличие π - π^* сателлита в области 290-291 эВ, его доля составляет 12 %.

Представленные на рисунке 3.15 результаты позволяют проследить изменение формы спектра C1s с увеличением давления и температуры обработки. В образце № 3 (наноалмаз/вакуум/1600⁰С/30мин + 7.7ГПа/1350⁰С/1мин) значительно уменьшается асимметрия спектра C1s и

интенсивность π - π^* сателлита, его доля не превышает 5 %, а в образце № 5 π - π^* сателлит и асимметрия C1s спектра практически исчезают.

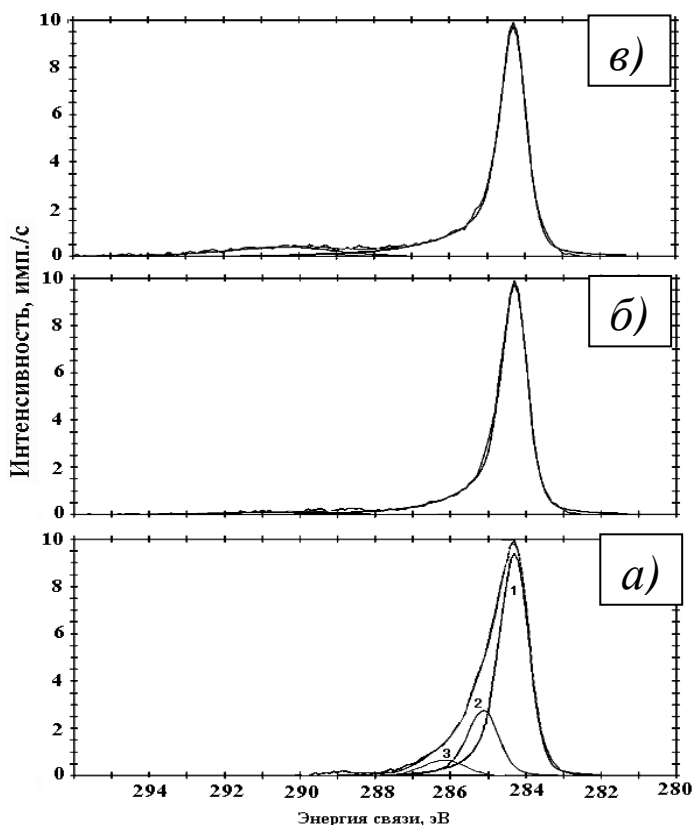


Рисунок 3.15. Спектры C1s образцов ЛСУ после обработки в условиях высоких давлений и температур:

*а) – № 2
(наноалмаз/вакуум/1600⁰С/30мин + 7.7ГПа/500⁰С/1мин);*

*б) – № 3
(наноалмаз/вакуум/1600⁰С/30мин + 7.7ГПа/1350⁰С/1мин);*

*в) – № 5
(наноалмаз/вакуум/1600⁰С/30мин + 15ГПа/1400⁰С/1мин).*

Номера образцов соответствуют номерам образцов в таблице 3.2.

Обсуждение результатов

Проведенные исследования термобарического воздействия на луковичный углерод, полученный из наноалмазов, позволили сделать выводы о стабильности структуры и получить данные о характере зависимости механических свойств компактов от давления и температуры воздействия.

Эксперименты показали, что луковичный (фуллереноподобный) углерод обладает высокой устойчивостью к воздействию высоких давлений и температур. Это, в частности, свидетельствует в пользу правильности предположения о необходимости высокоэнергетических методов для получения консолидированных материалов с луковичной структурой.

О сохранении луковичного характера структуры при воздействии вплоть до 15 ГПа и 1400⁰С свидетельствуют результаты исследований

рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. При этом увеличение давления обработки приводит к появлению sp^3 связей, концентрация которых по данным РФЭС после обработки 15 ГПа/1400^oС составила 38±5 %.

Воздействие высоких давлений и температур на C_{60} и луковичный углерод приводит к схожим изменениям структуры, однако различаются значения d_{002} (среднего межслоевого расстояния). Для C_{60} /9ГПа/1000^oС/1мин $d = 3.20 \text{ \AA}$, а для ЛСУ/15ГПа/1400^oС/1мин $d = 3.28 \text{ \AA}$ (рисунок 3.13; табл. 3.2). Отражение 004 очень слабо выражено на дифрактограммах ЛСУ, но оно тоже смещается. Отражения, характеризующие графитовые плоскости (100 и 110), на всех дифрактограммах (рисунок 3.12, 3.13) практически не сдвигаются, сильно размыты и ассиметричны, что свидетельствует о дефектности и нарушении периодичности в самой фуллереноподобной оболочке.

Было установлено, что величина d_{002} имеет корреляцию с упругими модулями, твердостью и плотностью компактных образцов ЛСУ, при этом увеличение твердости и плотности соответствует уменьшению d_{002} . Воздействие высоких давлений и температур на луковичные структуры углерода не приводит к созданию сверхтвердых материалов, но получаемые материалы обладают достаточно высокой твердостью, что в сочетании с низкой плотностью может быть перспективно для практического использования. При этом термобарическая обработка позволяет менять свойства материала в широких пределах: твердость в диапазоне до 12 ГПа; плотность до 2.42 г/см³.

3.3. Компактные углеродные материалы с фуллереноподобной структурой

Одной из целей настоящей работы было получение компактных фуллереноподобных материалов. В качестве исходных для термобарической консолидации далее использовались фуллереноподобные порошковые

вещества, полученные ранее из фуллеренов C_{60} и C_{70} в газостате. Описанные выше исследования термобарической консолидации луковичного углерода (полученного из наноалмазов) позволили выбрать параметры термобарической обработки фуллереноподобного углерода, все исходные (полученные из C_{60} и C_{70} в газостате) обрабатывались при $P=7.7$ ГПа и $T=1350$ °С.

Приведенные на рисунках 3.16 и 3.17 дифрактограммы термобарически консолидированных образцов свидетельствуют о сохранении в них фуллереноподобных особенностей: косой фон; асимметрия, смещение и уширение дифракционных пиков; отсутствие отражений, характеризующих трехмерную периодичность. Это также подтверждалось прямыми исследованиями (рисунок 3.18) при помощи электронного микроскопа.

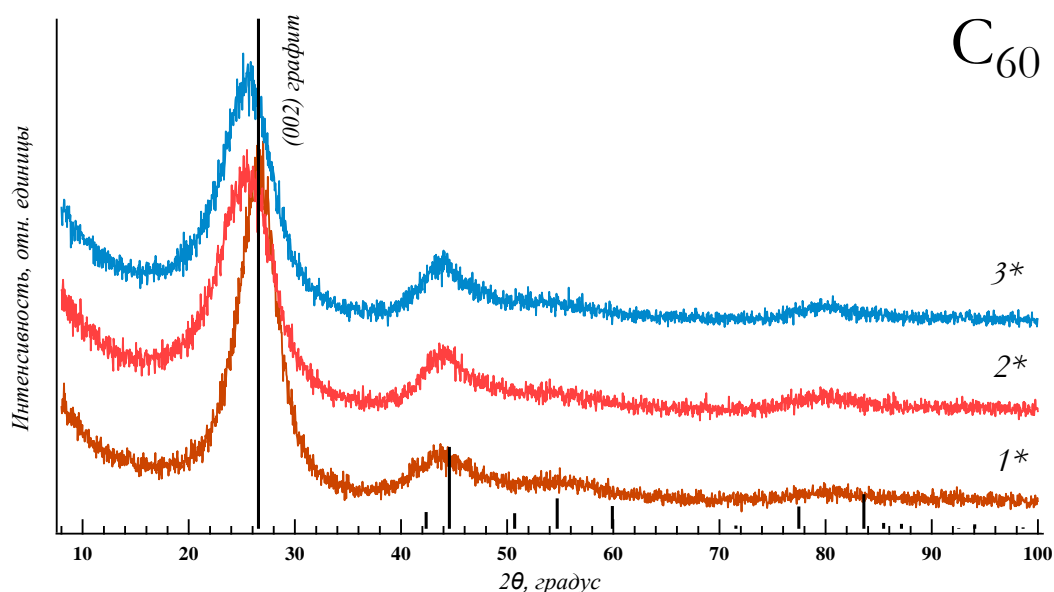


Рисунок 3.16. Дифрактограммы образцов, полученных из C_{60} :
 1*) аргон/220МПа/900°С/50мин + 7.7ГПа/1350°С/1мин;
 2*) аргон/220МПа/1400°С/50мин + 7.7ГПа/1350°С/1мин;
 3*) аргон/220МПа/1750°С/50мин + 7.7ГПа/1350°С/1мин.

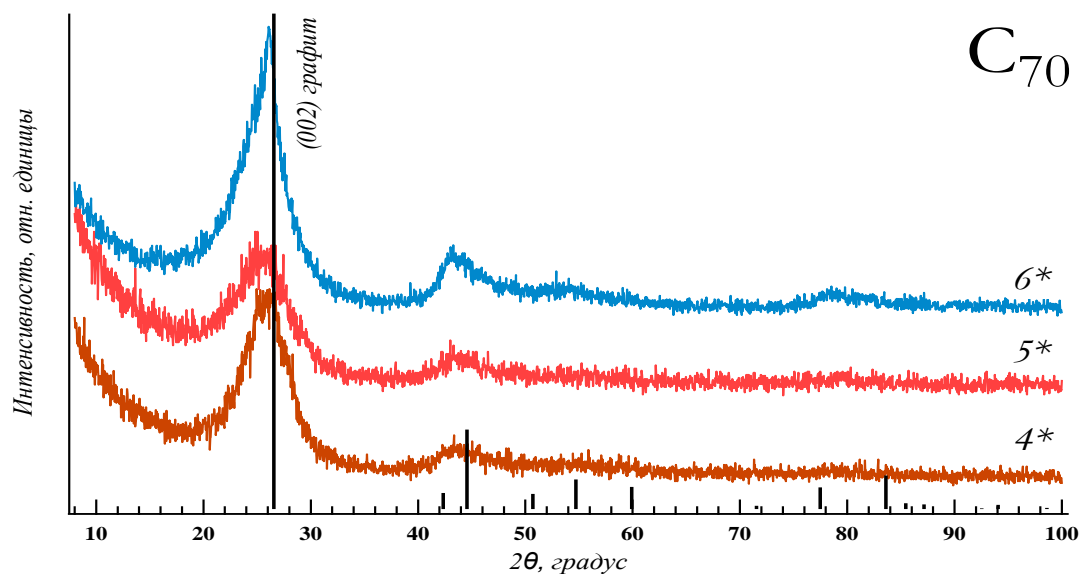


Рисунок 3.17. Дифрактограммы образцов, полученных из C₆₀:
 4*) аргон/220МПа/900⁰С/50мин + 7.7ГПа/1350⁰С/1мин;
 5*) аргон/220МПа/1400⁰С/50мин + 7.7ГПа/1350⁰С/1мин;
 6*) аргон/220МПа/1750⁰С/50мин + 7.7ГПа/1350⁰С/1мин.

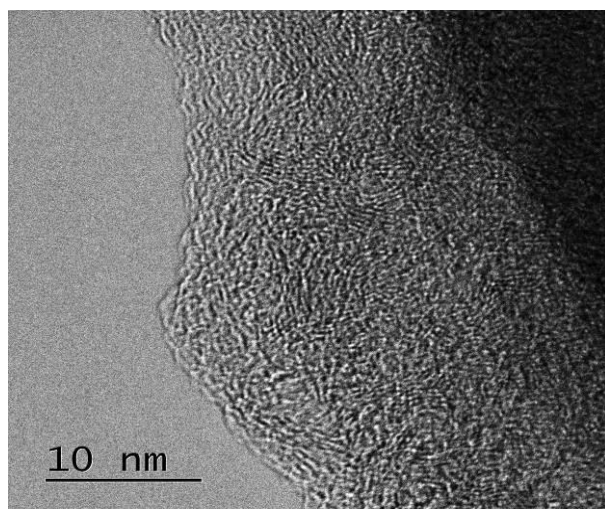


Рисунок 3.18.
 Изображение, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа образца C₆₀/аргон/220МПа/1400⁰С/50мин + +7,7 ГПа/1350⁰С/1 мин.

Результаты, приведенные в сводной таблице 3.3, позволяют проследить изменение межслоевое расстояние (d_{002}) после различных этапов обработки фуллеренов, и увидеть некоторые закономерности.

После обработки в газостате C₆₀ или C₇₀ положение пика, соответствующего 002 графита смещено в сторону меньших углов от «идеального» значения для совершенного графита. Значит соответствующее межслоевое расстояние увеличено. Можно заметить, что чем больше

температура обработки в газостате, тем меньше этот пик смещен в сторону меньших (рисунки 3.1, 3.2, табл. 3.3). То есть, чем выше температура обработки в газостате, тем ближе значение d_{002} к «идеальному» положению (для графита оно составляет 3.35 Å).

Можно видеть и еще одну закономерность. Чем больше отклонение от «идеального» значения положения пика 002 и, соответственно, параметра d_{002} после обработки в газостате, тем меньшим становятся значения d_{002} после обработки в условиях высоких давлений и температур (табл. 3.3).

Таблица 3.3.

Изменение усредненного значения межслоевого расстояния d_{002} после обработки в газостате и последующей (ВДВТ) обработки

	№	Параметры обработки в газостате	d_{002} после обработки в газостате, Å	Параметры ВДВТ обработки	После ВДВТ обработки	
					d_{002} , Å	ρ , г/см ³
C ₆₀	1*	аргон/220МПа/50мин/ 900 °С	-	Р=7.7 ГПа Т=1350 °С τ =1 мин	3.37	2.16
	2*	аргон/220МПа/50мин/1400 °С	3.76		3.51	1.98
	3*	аргон/220МПа/50мин/1750 °С	3.73		3.52	2.01
C ₇₀	4*	аргон/220МПа/50мин/900 °С	3.87		3.46	2.07
	5*	аргон/220МПа/50мин/1400 °С	3.77		3.50	2.01
	6*	аргон/220МПа/50мин/1750 °С	3.72		3.52	2.00

Для образцов полученных двухступенчатой обработкой фуллеренов (газостат)+(7.7ГПа/1350°/1min) в таблице 3.4 представлены измеренные с использованием сканирующего нанотвердомера НаноСкан с индентором Берковича значения: модуля Юнга Е, микротвердости Н (индентор Берковича) и упругого восстановления R, а также плотности ρ .

Таблица 3.4.

Параметр d_{002} , плотность (ρ), модуль Юнга (E), микротвердость (H) и упругое восстановление (R) образцов, полученных обработкой C_{60} и C_{70} в газостате и дальнейшей термобарической обработкой

	№	Обработка в газостате	ВДВТ обработка	d_{002} , Å	ρ , г/см ³	E , ГПа	H , ГПа	R , %
C_{60}		без обработки	$P=7.7$ ГПа $T=1350$ °C $\tau=1$ мин	3.41	2.14	75.75	10.5	86.1
	1*	аргон/220МПа/50мин/900 °C		3.37	2.16	111.0	12.5	81.0
	2*	аргон/220МПа/50мин/1400 °C		3.51	1.98	53.1	8.1	86.3
	3*	аргон/220МПа/50мин/1750 °C		3.52	2.01	50.2	7.9	91.2
C_{70}	4*	аргон/220МПа/50мин/900 °C		3.46	2.07	67.3	12.0	93.4
	5*	аргон/220МПа/50мин/1400 °C		3.50	2.01	56.5	8.1	95.8
	6*	аргон/220МПа/50мин/1750 °C		3.52	2.00	42.7	5.4	94.7

Для образцов компактного фуллереноподобного углерода была установлена корреляция параметра d_{002} с механическими свойствами. Чем меньше параметр d_{002} , тем выше модуль Юнга E и микротвердость H (рисунок 3.19), но меньше упругое восстановление (таблица 3.4).

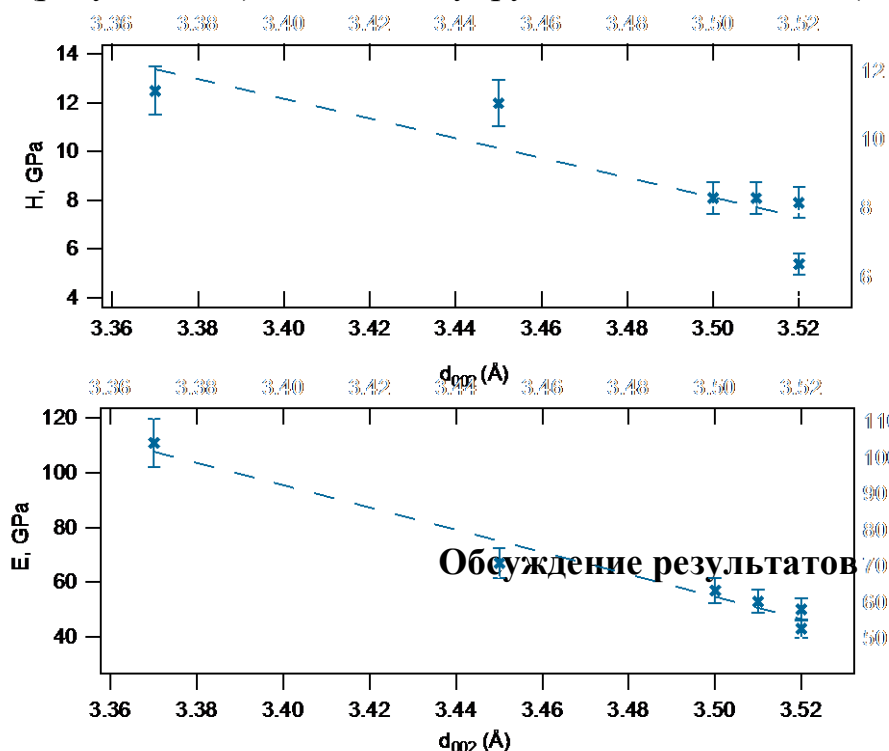


Рисунок 3.19. Корреляция межслоевого расстояния d_{002} , модуля юнга E и объемного модуля H для образцов, полученных из C_{60} и C_{70} газостатической и последующей термобарической обработкой.

На основании результатов рентгеновской дифракции, комбинационного рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что фуллереноподобный характер структуры сохраняется во всех компактных образцах, полученных обработкой (7.7 ГПа/1350 °C/1 мин) исходных веществ, синтезированных из C₆₀ и C₇₀ в газостате (аргон/220МПа/50мин/900÷1800 °C).

Установлены закономерности структурных превращений при газостатической обработке в аргоне (220 МПа и 900-1800°C) и последующей термобарической обработке (7.7 ГПа и 1350 °C) фуллеренов C₆₀ и C₇₀. Установлено, что получаемые на первом и втором этапе вещества наследуют особенности, присущие фуллеренам, и характеризуются наличием слоистых изогнутых элементов, параметр структуры d₀₀₂ (усредненное межслоевое расстояние) в которых зависит от условий получения.

Было установлено, что для всех компактных образцов с фуллереноподобной структурой, характерно упругое восстановление не менее 80% (после снятия индентирующей нагрузки). Это находится в согласии с имеющимися в литературе результатами, приведенными ниже. В работе [212] обсуждаются механизмы роста фуллереноподобных пленок на основе углерода, и отмечается, что присутствие искривления в sp² структуре пленок приводит к высокому упругому восстановлению (high elastic recovery) >80%, твердость при этом может составлять 15-20 ГПа. В работе [213] обработкой экстракта фуллереновой сажи и кобальта при давлении 5 и 8 ГПа при 1000°C получали сверхупругую твердую фазу углерода в металлической матрице. При этом микротвердость по Виккерсу составила 18 и 35 ГПа, упругое восстановление составляло 96 и 90% соответственно. Авторы [213] определили фазу как графитоподобный углерод (graphite-like carbon), спектры рентгеновской дифракции, и комбинационного рассеяния свидетельствовали о сильном разупорядочении данной фазы. В работе [154] изучалась сжимаемость в алмазной камере углеродных сфер (~200 нм) с

лукоподобной многослойной графитоподобной структурой. Наблюдалось обратимое поведение КРС полосы G при нагружении и разгрузке, коэффициент зависимости от давления составил $4.25-4.34 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$. Авторы сделали заключение, что поведение сферических лукоподобных частиц было сверхупругим.

Установлена зависимость параметра d_{002} от условий двухстадийной газостатической и термобарической обработки, проявляющаяся в том, что с ростом температуры газостатической обработки параметр d_{002} уменьшается, и определяет величину дальнейшего уменьшения Δd_{002} при последующей термобарической обработке, при этом, чем меньше d_{002} , тем выше значения модулей упругости и ниже упругое восстановление компактного углеродного материала.

Проведенное сравнение показало, что образцы фуллереноподобного углерода, полученного двухступенчатой обработкой фуллеренов C_{60} и C_{70} (газостат)+(7.7 ГПа/1350°) по твердости сравнимы со спеченной керамикой на основе Al_2O_3 и керамикой на основе ZrO_2 [214] (таблица 3.6). При этом их плотность ниже. По параметру «удельная твердость» H_0/ρ компактный фуллереноподобный углерод может сравниться с современными керамиками и стеклами. Но, в отличие от них, он менее хрупок, поскольку обладает свойством сверхупругости.

Таблица 3.6

Модуль Юнга E , твердость H_0 и плотность ρ ряда промышленных керамик, натрийщелочного стекла и кермета WC+5%_{объем}Co [214]

Материал	E , ГПа	H_0 , ГПа	ρ , г/см ³
Натрийщелочное стекло	70	4.5	2.53
Керамика на основе Al_2O_3 (горячее прессование, размер зерна 1.2 мкм)	390	19.7	3,99
Керамика на основе Al_2O_3 (спеченная)	272	9.3	3,99
Керамика SiC (спеченная)	410	22.2	3,21
Керамика Si_3N_4 (спеченная)	314	14.1	3,44
Керамика ZrO_2 (TZP стабилизированная иттрием)	210	12.5	5,68
Керамика SCF-5 ($56\%SiO_2+20\%CaO+14\%MgO+10\%Al_2O_3$)	120	6.8	2.9
WC+5% _{объем} Co (кермет)	640	19.1	15.45

4. Компактный углерод-азотный материал, полученный с использованием высоких давлений и температур

В настоящее время актуален вопрос о создании компактных углерод-азотных материалов с повышенными механическими свойствами, поскольку теоретически было показано, что поскольку длина связи C-N короче, чем C-C, а энергия связи выше, то аналогичные по структуре C-N материалы должны иметь более высокие упругие модули, в сравнении с C-C материалами [30].

Для изучения возможности получения компактных фуллереноподобных материалов, содержащих азот, использовался подход с использованием газостатической и термобарической обработок. Были опробованы два режима, различающиеся температурой обработки в газостате:

1) $C_{60}/\text{азот}/180 \text{ МПа}/600^\circ\text{C}/11\text{час}+15\text{ГПа}/1400^\circ\text{C}/1\text{мин}$ (после обработки в газостате молекулы C_{60} не были разрушены).

2) $C_{60}/\text{азот}/220 \text{ МПа}/1600^\circ\text{C}/1\text{час}+15\text{ГПа}/1400^\circ\text{C}/1\text{мин}$ (после обработки в газостате молекулы C_{60} разрушались и образовывалась фуллереноподобная структура).

Целью первого подхода было во время обработки в газостате молекулы C_{60} не разрушать и дифрактограмма образцов ($C_{60}/\text{азот}/180\text{МПа}/600^\circ\text{C}/11\text{часов}$) свидетельствовала (рисунок 4.1), что молекулярная структура фуллерена C_{60} в них сохраняется. При этом пики смещаются в сторону меньших углов, а параметр элементарной ячейки увеличивается до $14,252 \pm 0,005 \text{ \AA}$ (у исходного C_{60} он равен $14,175 \pm 0,003 \text{ \AA}$).

РФЭС исследование, показало, что форма C1s спектра образца ($C_{60}/\text{азот}/180\text{МПа}/600^\circ\text{C}/11\text{час}$) подобна форме спектра C1s исходного C_{60} . Азот методом РФЭС обнаружен не был, что, возможно, связано с тем, что он

входит в решетку C_{60} в молекулярном виде, и при анализе относительно легко десорбируется, не давая вклада в спектр.

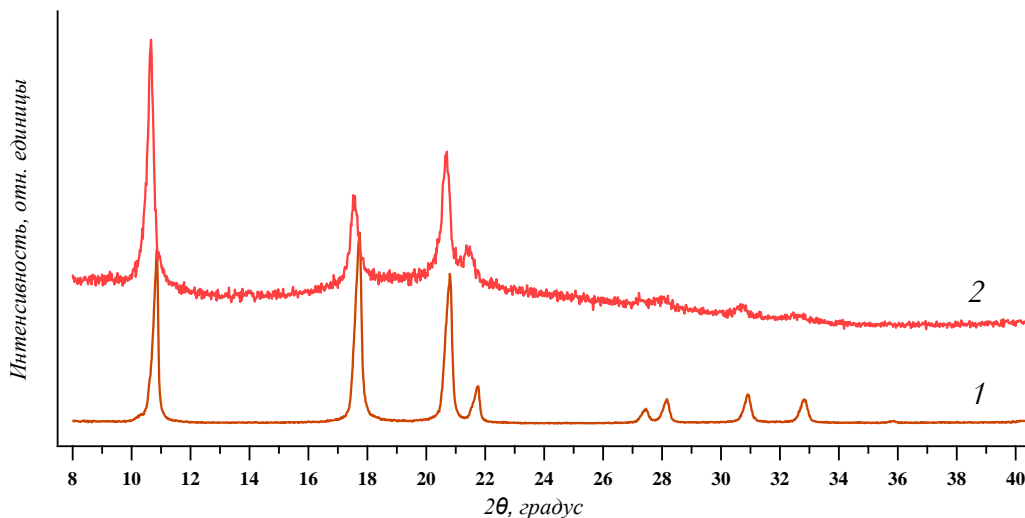


Рисунок 4.1. Дифрактограммы: 1) исходного C_{60} ; 2) C_{60} после обработки в газостате (азот/180 МПа/600 $^{\circ}$ С/11 час).

Далее образец (C_{60} /азот/180 МПа/600 $^{\circ}$ С/11 час) обрабатывался при (15 ГПа/1400 $^{\circ}$ С/1 мин). Схожесть его дифрактограммы с дифрактограммой образца, полученного из C_{60} [91] при (13 ГПа/1350 $^{\circ}$ С/1 мин) (рисунок 4.2) свидетельствует, что образец (C_{60} /азот/180 МПа/600 $^{\circ}$ С/11 часов) при дальнейшей термобарической обработке ведет себя так же, как исходный C_{60} . Отличие заключалось только в том, что межслоевые расстояния оставались большими даже при более «жестких» параметрах Р-Т обработки ($d_{002}=3,02$ Å против $d_{002}=2,92$ Å для C_{60} /13 ГПа/1350 $^{\circ}$ С/1 мин). Это, вероятно, связано с тем, что обработка в газостате проводилась в атмосфере азота, что привело к внедрению азота в структуру, и в дальнейшем это противодействовало сближению молекул C_{60} при термобарической обработке.

Исследование состояния углерода методом РФЭС, показало, что и в образце (C_{60} /азот/180 МПа/600 $^{\circ}$ С + 15 ГПа/1400 $^{\circ}$ С/1 мин), и в образце (C_{60} /13 ГПа/1350 $^{\circ}$ С/1 мин) в спектре Cls наблюдаются похожие особенности, характерные для полимеризованных молекул C_{60} (рисунок 4.3).

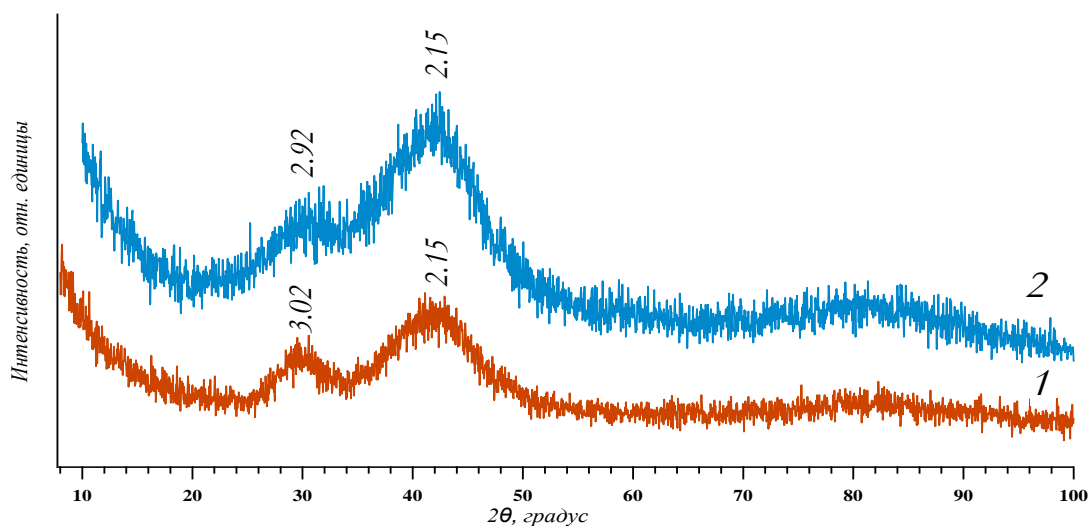


Рисунок 4.2. Дифрактограммы 1) C_{60} /азот/180МПа/600 $^{\circ}$ С/11часов+15ГПа/1400 $^{\circ}$ С/1мин; 2) C_{60} /13ГПа/1350 $^{\circ}$ С/1мин.

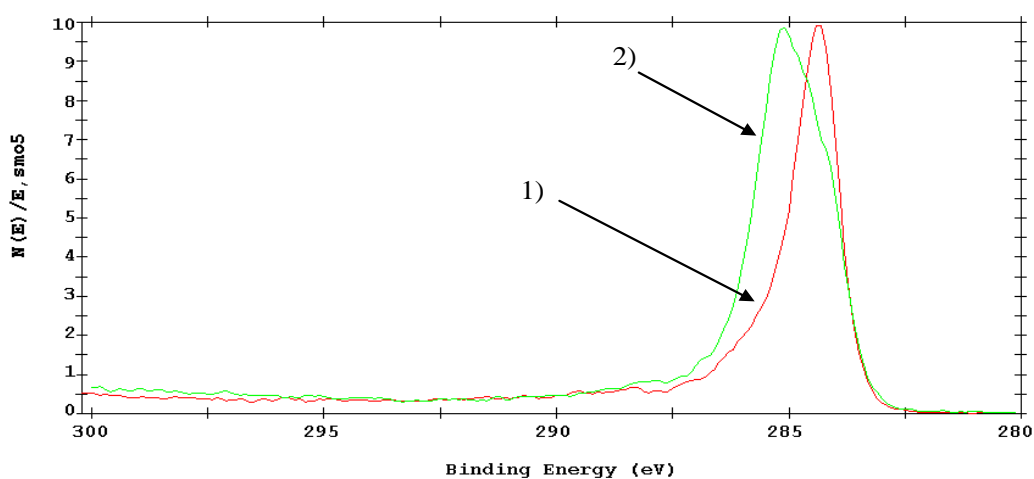


Рисунок 4.3. Спектры $C1s$: 1) красный - C_{60} /13ГПа/1350 $^{\circ}$ С/1мин, 2) зеленый - C_{60} /азот/180МПа/600 $^{\circ}$ С+15ГПа/1400 $^{\circ}$ С/1мин

Азот методом РФЭС в образце C_{60} /азот/180МПа/600 $^{\circ}$ С не был найден, как и в образце C_{60} /азот/180МПа/600 $^{\circ}$ С+ 15ГПа/1400 $^{\circ}$ С/1мин. Это, возможно, связано с тем, что он остается в молекулярном состоянии, и в условиях РФЭС анализа в вакууме, при наличии высокоэнергетического пучка электронов, он десорбируется и не дают вклад в РФЭС спектр.

Целью второго подхода было разрушение молекулы C_{60} во время газостатической обработки (N_2 /220МПа/1600 $^{\circ}$ С/50мин). Данные рентгеновской дифракции (№1, рисунок 4.4) и электронной микроскопии

(рисунок 4.5) свидетельствовали об образовании при этом фуллереноподобной структуры.

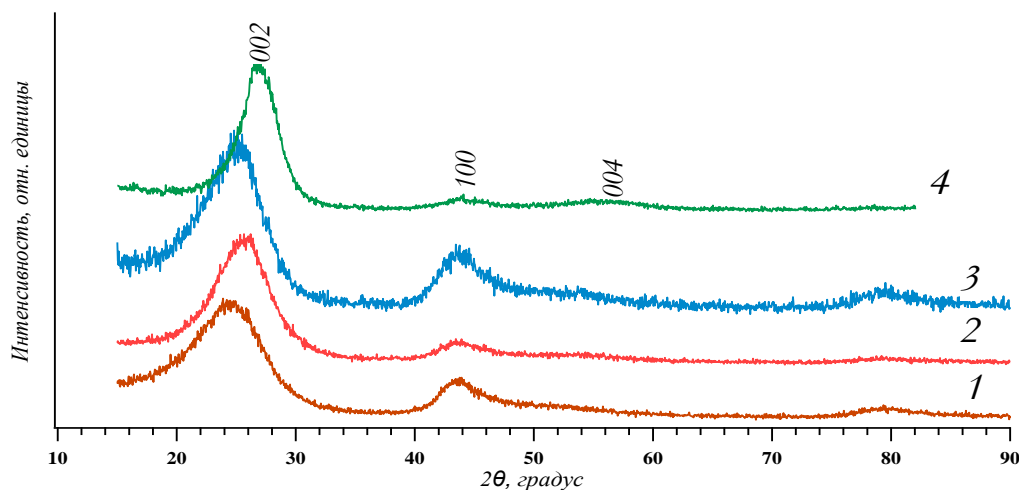


Рисунок 4.4. Дифрактограммы 1) $C_{60}/N_2/220\text{МПа}/1600^\circ\text{C}/50\text{мин}$; 2) $C_{60}/N_2/220\text{МПа}/1600^\circ\text{C}/50\text{мин} + 15\text{ГПа}/1400^\circ\text{C}/1\text{мин}$; 3) ЛСУ из наноалмазов; 4) ЛСУ из наноалмазов, обработанные $15\text{ГПа}/1400^\circ\text{C}/1\text{мин}$.

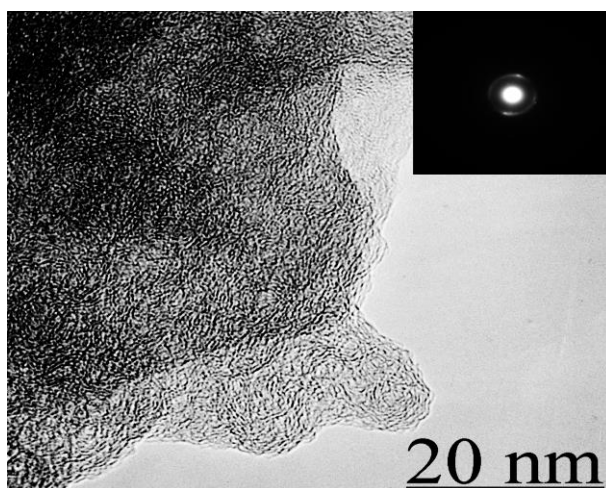


Рисунок 4.5.
Изображение образца $C_{60}/N_2/220\text{МПа}/1600^\circ\text{C}/50\text{мин}$.
В правом углу рисунка показана картина микродифракции.

Дифракционная картина образца $C_{60}/\text{азот}/220\text{МПа}/1600^\circ\text{C}/50\text{мин}$ (рисунок 4.4) характерна для фуллереноподобного углерода. Нет пиков фуллерена, фон косой, первый пик уширен, и имеет выраженную асимметрию, видно быстрое угасание интенсивности на дальних углах 2θ . Эти особенности, описанные в [79, 200, 201], присущи углеродным материалам с изогнутыми слоями при отсутствии в структуре дальнего порядка.

После воздействия (15ГПа/1400°С/1мин) образец на (C₆₀/азот/220МПа/1600°С/50мин) спектр дифракции изменился (рисунок 4.4). Первый пик сместился в сторону больших углов 2θ, его асимметрия уменьшилась, появилось гало в области 2θ ~ 55°, слегка уменьшилась интенсивность пика 2θ ~ 44°. Эти изменения свидетельствуют, что высокие термобарическая обработка способствуют сближению углеродных слоев, образующих фуллереноподобную структуру и увеличению их дефектности.

Исследование состояния углерода методом РФЭС показало, что спектр Cls образца (C₆₀/N₂/220МПа/1600°С/50мин) (рисунок 4.6б) существенно отличается от фуллерена C₆₀ (рисунок 4.6а). Исчезла симметрия и изменилась структура π-сателлита, отражающая сферическое квантование молекулы C₆₀. Спектр Cls стал асимметричным, что означает образование зоны проводимости, а сателлит приобрел форму одиночного пика π-

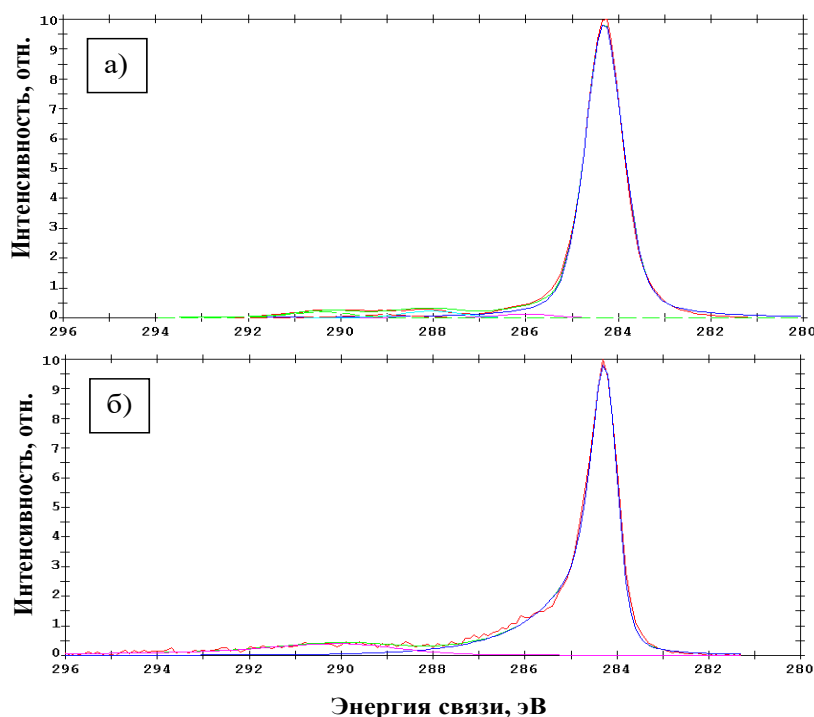
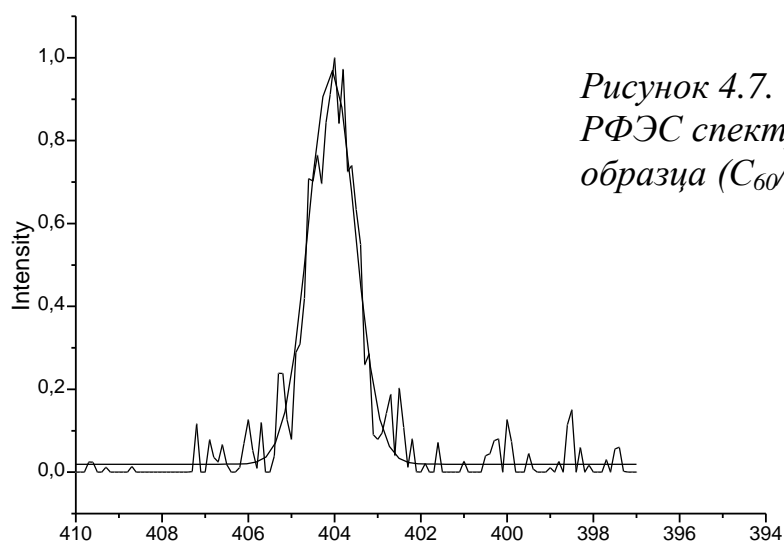


Рисунок 4.6.
Спектры Cls:
а) C₆₀;
б) образец
C₆₀/N₂/220МПа/
/1600°С/50мин.

Далее фуллереноподобный углерод (C₆₀/N₂/220МПа/1600°С/50мин) насыщенный азотом и луковичный углерод (полученный из наноалмаза) подвергались термобарической обработке 15ГПа/1400°С. Воздействие на

структуру азотированного фуллереноподобного углерода, оказалось похожим на воздействие на луковичного углерода, полученного из наноалмазов (рисунок 4.4). Дифрактограммы свидетельствовали, что (15ГПа/1400°С/1мин) способствует сближению углеродных слоев, и увеличению их дефектности, однако, в случае насыщенного азотом фуллереноподобного углерода эффект меньше: d_{002} уменьшилось до 3,45 Å (в случае луковиц из наноалмазов эффект d_{002} уменьшилось до 3.28 Å).

РФЭС исследование состояния азота, с использованием методом факторов относительной элементной чувствительности, показало, что содержание азота на поверхности образца ($C_{60}/N_2/220\text{МПа}/1600^\circ\text{C}/50\text{мин}$) составило около 2%_{ат.} Спектр N1s (рисунок 4.7) аппроксимирован одним пиком, расположенным на 404,0 эВ.



*Рисунок 4.7.
РФЭС спектр N1s
образца ($C_{60}/N_2/220\text{МПа}/1600^\circ\text{C}/1\text{мин}$)*

По литературным данным [215, 216] энергия связи N1s молекулярного азота составляет 404-405 эВ. Несколько выше этих значений находятся спектры от групп $-NO_2$ 405,8 эВ, [217]. Связи азот-кислород маловероятны, к тому же кислород присутствует на поверхности в количестве, меньшем или равном количеству азота. Таким образом, пик N1s на поверхности образца ($C_{60}/N_2/220\text{МПа}/1600^\circ\text{C}$) был идентифицирован как молекулярный азот.

После термобарической обработки в ($C_{60}/N_2/220\text{МПа}/1600^\circ\text{C}/50\text{мин} + 15\text{ГПа}/1400^\circ\text{C}/1\text{мин}$) азот также присутствует, однако его химическое

состояние изменилось. Спектр N1s (рисунок 4.8a) сместился в область более низких энергий и представлял собой наложение двух пиков: пик 1 - 398,2 эВ и пик 2 - 400,0 эВ. Спектр N1s с более высоким отношением сигнал/шум был получен после ионного травления поверхности (рисунок 4.8b). До травления среднее содержание азота ~1 ат. %, после травления увеличилось до 2 ат. %. В работе [218] было установлено, что два пика отвечают двум различным направлениям внедрения атомов азота в графеновый слой. Пик 2 на 400,0 эВ обусловлен внедрением в центр слоя с замещением атомов углерода и образованием с соседними тремя атомами углерода одинарных связей. Пик 1 на 398,2 эВ обусловлен внедрением на край графенового слоя с замещением атомов углерода.

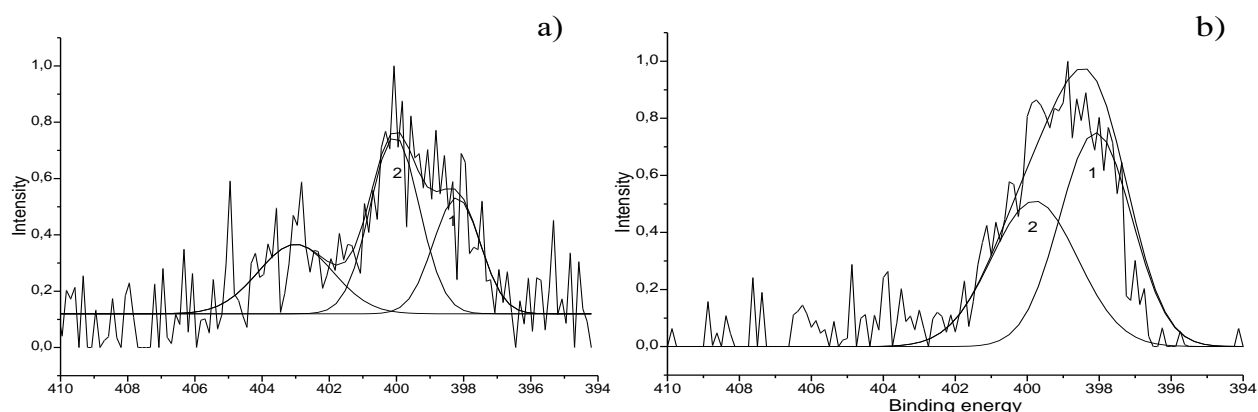


Рисунок 4.8. Спектры N1s образца, полученного обработкой C_{60} $N_2/220\text{МПа}/1600^\circ\text{C}+15\text{ГПа}/1400^\circ\text{C}/1\text{мин}$): а) до поверхностного травления; б) после поверхностного травления.

Таким образом, можно сделать вывод, что при обработке C_{60} в газостате (азот/220 МПа/1600°C/1час) образовался фуллереноподобный углерод, и азот в молекулярном виде внедрился между углеродными слоями. А при дальнейшей обработке (15ГПа/1400°C/1мин) связи в молекуле разрушились, и атомы азота заместили ~2% атомов углерода в слоях.

Влияние азота на механические свойства компактных образцов с фуллереноподобной структурой

Влияние встраивающегося в структуру азота на механические свойства образцов, было оценено в следующих экспериментах. Компактный фуллереноподобный углерод был получен из C_{60} и C_{70} двухступенчатой обработкой, при этом на газостатической стадии использовался аргон или азот. В таблице 4.1 представлены результаты измерений модуля Юнга (E), микротвердости (H) и упругого восстановления (R) для обоих случаев. Видно, что образцы, полученные обработкой (азот/220МПа/50мин/1400 °С + 7.7 ГПа/1350 °С/1 мин) имеют повышенные на 10÷15% значения модуля Юнга E и твердости H , при этом упругое восстановление несколько меньше, чем у образцов, полученных без азота (аргон/220МПа/50мин/1400 °С + 7.7 ГПа/1350 °С/1 мин).

Таблица 4.1.

Модуль Юнга (E), микротвердость (H) и упругое восстановление (R) образцов, полученных обработкой C_{60} и C_{70} в газостате + ВДВТ обработкой

	Обработка в газостате	ВДВТ обработка	E , ГПа	H , ГПа	R , %
C_{60}	аргон/220МПа/50мин/1400 °С	$P=7.7$ ГПа $T=1350$ °С $\tau=1$ мин	53.1	8.1	86.3
	азот/220МПа/50мин/1400 °С		60.0	9.2	89.3
C_{70}	аргон/220МПа/50мин/1400 °С		56.5	8.1	95.8
	азот/220МПа/50мин/1400 °С		64.0	9.3	96.2

Обсуждение результатов

При относительно низких температурах обработки фуллерена C_{60} в газостате (C_{60} /азот/180МПа/600°С/11часов) азот входит в решетку неразрушенных молекул C_{60} . Об этом можно косвенно судить по увеличению параметра решетки C_{60} до $14,252 \pm 0,005$ Å (в исходном $14,175 \pm 0,003$ Å), а также по меньшему влиянию (15ГПа/1450°С/1мин) на конечное межслоевое расстояние. Оно составило 3.02 Å, а в то же самое время обработка C_{60} при меньшем давлении (13ГПа/1350°С/1мин) приводит к межслоевому

расстоянию = 2.92 Å. Прямого подтверждения при помощи РФЭС внедрения азота в образец C_{60} /азот/180МПа/600°C/11часов получено не было. Это, возможно, связано с тем, что он внедряется в молекулярном состоянии, десорбируется во время РФЭС анализа и не дает вклад в спектр.

При относительно высоких температурах обработки C_{60} в газостате (азот/220МПа/1600°C/50мин) образуется фуллереноподобная структура с внедренным в нее молекулярным азотом (по результатам РФЭС исследований). Эффект внедренного азота проявляется в «противодействии» дальнейшей консолидации, что проявляется в меньшем изменении d_{002} , по сравнению с неазотированными образцами при термобарическом воздействии.

Термобарическая обработка (15ГПа/1350°C/1мин) материала (C_{60} /азот/225МПа/1600°C/50мин) приводит к тому, что молекулы азота разрушаются, и атомарный азот замещает 2 ат. % атомов углерода в слоях.

Таким образом, экспериментально доказано, что в процессе газостатической обработки фуллерена C_{60} при температуре 1600°C и давлении азота 225 МПа происходит внедрение азота в формирующуюся фуллереноподобную структуру, а при последующей термобарической обработке при 15 ГПа и 1600°C атомарный азот замещает до 2%_{атомн} углерода в кристаллической решетке.

Методом динамического индентирования было найдено, что внедренный в структуру компактного фуллереноподобного углерода азот, (в материалах полученных обработкой C_{60} и C_{70} {азот/220МПа/50мин/1400 °C + 7.7 ГПа/1350 °C/1 мин}) повышает значения модуля Юнга и твердости примерно на 10÷15 %.

5. Материалы, с защищенными наночастицами

5.1. Наноразмерные частиц Fe_3C , заключенные в углеродные оболочки

В настоящем подразделе описаны результаты экспериментов по синтезу материалов, содержащих защищенные наночастицы карбидов железа, покрытые углеродными фуллереноподобными слоями. В качестве исходного металлосодержащего соединения был выбран ферроцен $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, а на основании предварительных экспериментов, было выбрано давление 4,0 ГПа.

Проведенные эксперименты позволили установить диапазоны оптимальных температур (600-800 $^{\circ}\text{C}$) и времен синтеза (10-90 минут). Из анализа дифрактограмм было установлено, что совершенство структуры конечного материала растет с увеличением времени и/или температуры, что отражается в увеличении числа дифракционных пиков и уменьшении их ширины (рисунки 5.1, 5.2). Все пики были идентифицированы, как принадлежащие графитоподобным структурам и карбидам железа (в основном Fe_3C).

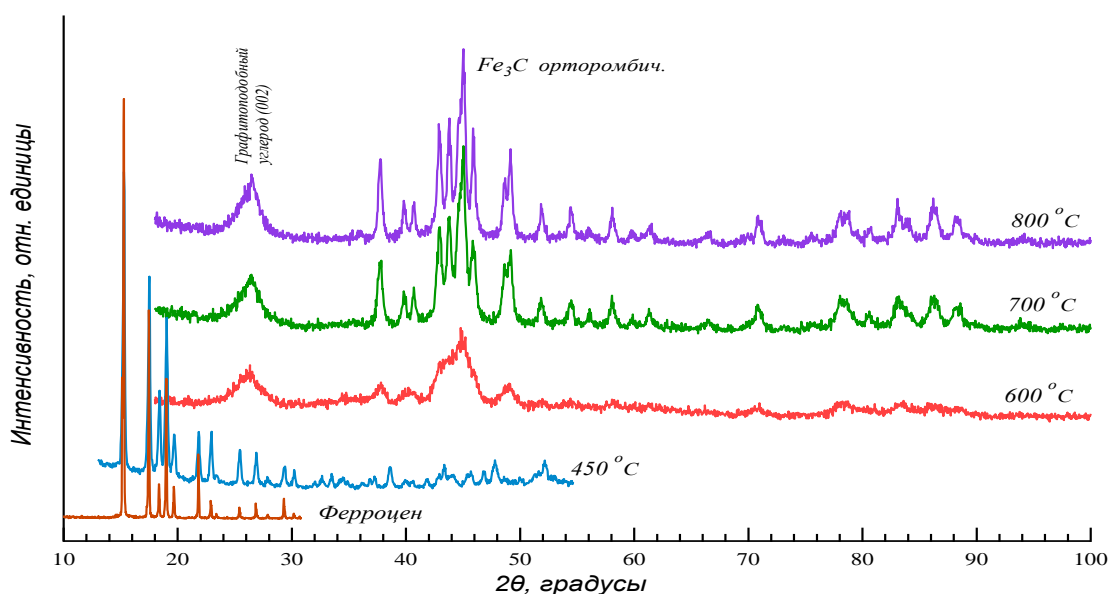


Рисунок 5.1. Дифрактограммы образцов, полученных из ферроцена обработкой при 4 ГПа при различных температурах. Время выдержки 90 мин.

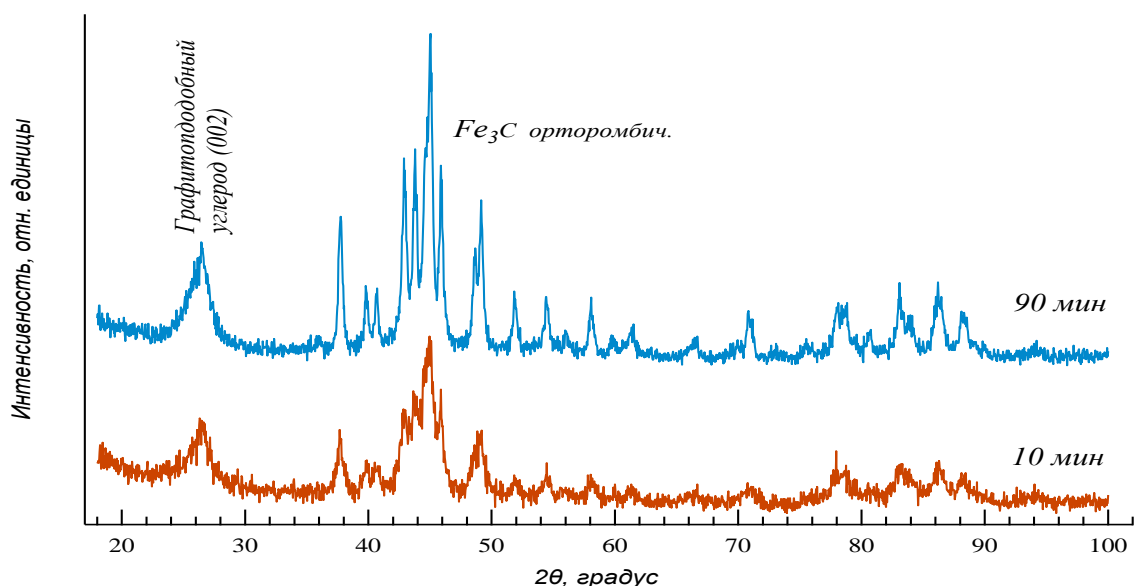


Рисунок 5.2. Дифрактограммы образцов, полученных из ферроцена обработкой при 4 ГПа при различных временах. Температура 800 °С.

Электронномикроскопические исследования позволили установить последовательность превращений, формирующих структуру конечного материала. Если параметры синтеза недостаточны (время и/или температура), то получаемый продукт содержит частицы железа или его карбидов, не защищенные углеродными слоями, и при контакте с воздухом он окисляется. Если окисление массовое, то вновь полученный образец при контакте с воздухом сгорает. Если окисление проходит частично, то в продукте содержится большое количество кислорода. При этом при исследовании с помощью электронного микроскопа обнаруживаются углеродные наноструктуры похожие на полые глобулы, а кислород предположительно находится в составе оксидов железа, что, однако трудно подтвердить, поскольку частицы наноразмерные и разупорядоченные.

При достижении минимальных параметров устойчивого синтеза (около 550÷600 °С и временах порядка минут) образуется структура в основном устойчивая к окислению, при этом в аморфной углеродной матрице присутствуют скопления атомов железа (рисунок 5.3), а хорошо сформированных луковичных оболочек не видно. В некоторых областях,

прозрачных для электронов, видны сильно разупорядоченные оксиды железа. Но кислород присутствует лишь в небольших количествах, поэтому на дифрактограммах (рисунок 5.2) нет рефлексов, соответствующих кислородсодержащим фазам.

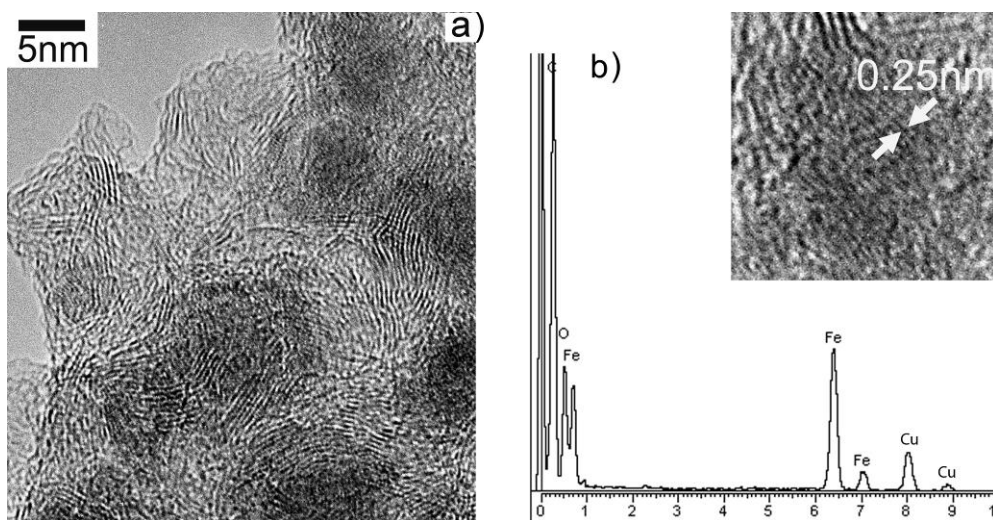


Рисунок 5.3. (а) изображение высокого разрешения и (б) EDS спектр образца, синтезированного при 4 ГПа/800⁰С/10 мин. Пики меди на EDS спектре принадлежат медной сетке, поддерживающей образец в держателе микроскопа.

При дальнейшем увеличении температуры и/или времени синтеза углеродная матрица упорядочивается, дифракционные пики становятся более узкими. Анализ микроизображений (рисунок 5.4) показывает наличие в матрице пачек графитовых плоскостей, а также округлых частиц карбида железа Fe₃C ~10-40 нм, окруженных фуллереноподобными слоями углерода.

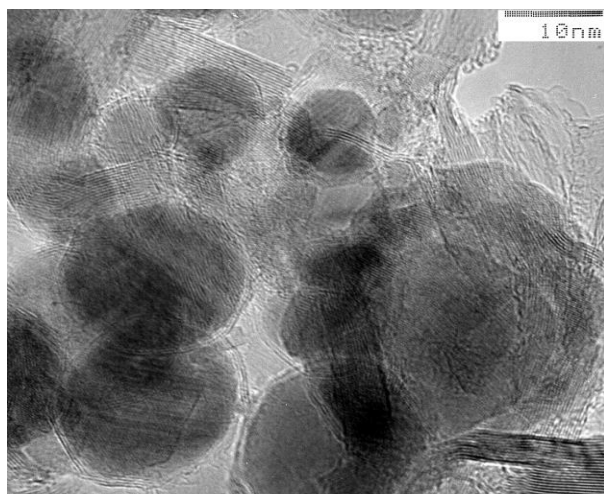


Рисунок 5.4.
Изображение, полученное при помощи электронного микроскопа образца, полученного из ферроцена при 4 ГПа/800⁰С/90 мин.,.

Приведенные далее результаты показывают, что варьируя давление термобарической обработки можно менять фазовый состав наночастиц карбида железа. На первом этапе исходный материал получался из ферроцена при 4 ГПа/800⁰С/10 мин, он содержал наночастицы Fe₃C, покрытые углеродными фуллереноподобными оболочками. Затем этот материал, снова загружался в камеру высокого давления, и на втором этапе обрабатывался при 13 ГПа/1200⁰С/1 мин. После первого этапа ядра заключенные в углеродную оболочку, представляли собой карбид железа Fe₃C (рисунок 5.5), а после второго, в основном, Fe₇C₃ (немного Fe₃C и следы Fe₂C).

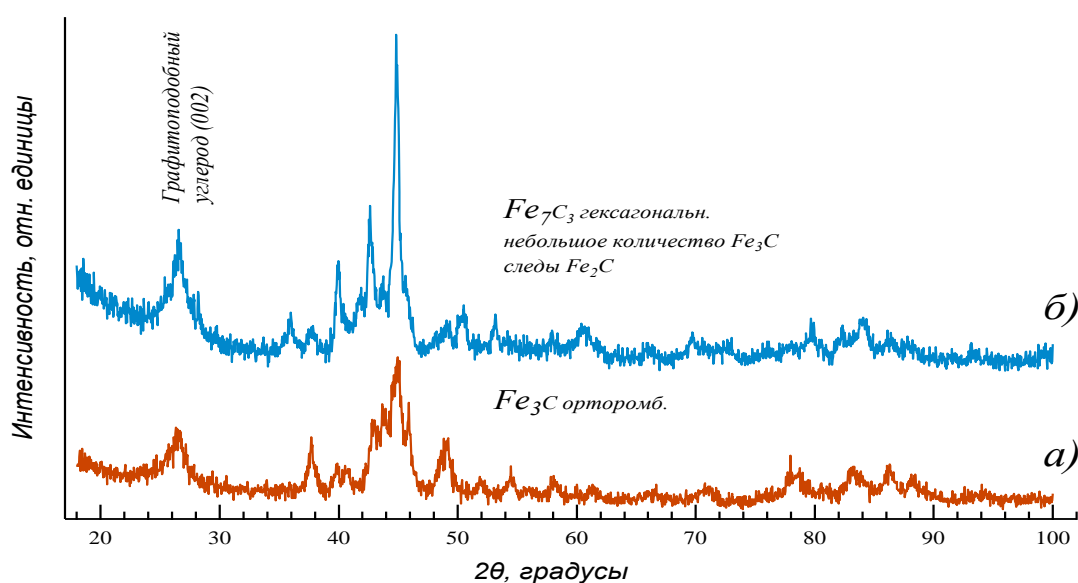


Рисунок 5.5. Дифрактограммы образцов, полученных из ферроцена: (а) 4 ГПа/800⁰С/10 мин; (б) 4 ГПа/800⁰С/10 мин+ 13 ГПа/1200⁰С/1 мин.

Оценка относительного содержания фаз осложнялась тем, что самые сильные дифракционные пики карбидов Fe₇C₃ и Fe₃C совпадают. Тем не менее, оценка была проведена с использованием пиков средней интенсивности: 2.11 Å (I=57%), 2.068 Å (I=67%) и 1.98 Å (I=53%) Fe₃C (PDF-2 N35-0772) и 2.12 Å (I=40%) для Fe₇C₃ (PDF-2 N17-0333). Экспериментальная интенсивность (рисунок 5.5b) пика 2.068 Å значительно меньше, чем 67 %, а пик 1.98 Å практически отсутствует. Это свидетельствует о том, что содержание Fe₃C мало. Сравнение пиков 2.11 Å и

2.068 Å Fe_3C , а также 2.12 Å Fe_7C_3 с экспериментальными интенсивностями подтверждает, что содержание Fe_7C_3 больше и составляет ~70-85 %.

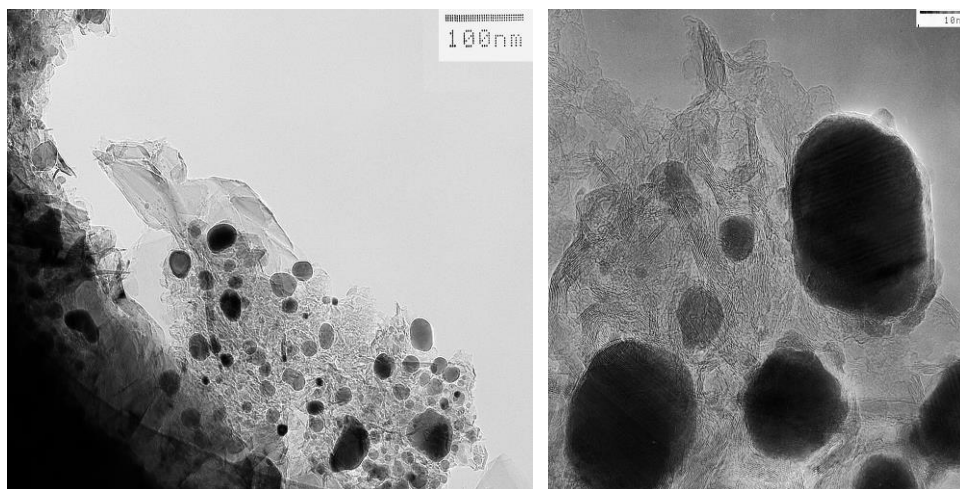


Рисунок 5.6. Изображения с различным увеличением образца, полученного из ферроцена по режиму 4 ГПа/800⁰С/10 мин плюс 13 ГПа/1200⁰С/1 мин.

На рисунке 5.6 представлены изображения образца, полученного из ферроцена по режиму 4 ГПа/800⁰С/10 мин+13 ГПа/1200⁰С/1 мин. Структура представляет собой углеродную разупорядоченную матрицу с внедренными округлыми частицы 5-40 нм.

Обсуждение результатов

Методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии было установлено, что термобарическим воздействием при 4.0 ГПа на ферроцен могут быть получены наноразмерные (~10-40 нм) частицы карбида железа Fe_3C , заключенные в углеродные фуллереноподобные оболочки. Экспериментально были установлены оптимальные параметры синтеза: температура 600÷800⁰С, время – десятки минут. Установлено, что превращение ферроцена происходит в несколько стадий. Сначала атомы железа образуют скопления в аморфной углеродной матрице, на конечной стадии образуются округлые карбидные частицы, покрытые углеродными фуллереноподобными слоями.

Показано, что Fe_3C карбид, инкапсулированный в углеродные оболочки при дополнительном воздействии 13 ГПа/1200 $^{\circ}\text{C}$ превращается в карбид Fe_7C_3 . Полученный таким образом материал содержал частицы (70-85% Fe_7C_3 + 15-30% Fe_3C).

5.2. Наноразмерные частиц Fe_3N в углеродной матрице

До сих пор метод высоких давлений и температур не использовался для получения наноразмерных частиц Fe_3N в углеродной матрице. В настоящем подразделе приводятся результаты экспериментов по исследованию возможности получения такого материала из смеси ферроцена и меламина.

В качестве исходного был выбран состав 18% $_{\text{масс.}}$ $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ + 82% $_{\text{масс.}}$ $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$. Смешивание проводилось в яшмовой ступке в присутствии бензола. Высушивание при температуре 50 $^{\circ}\text{C}$ проводилось на воздухе.

Из представленной на рисунке 5.7 дифрактограммы следует, что термобарическая обработка 4 ГПа/800 $^{\circ}\text{C}$ /30 мин смеси 18% $_{\text{масс.}}$ $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ + 82% $_{\text{масс.}}$ $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ приводит к образованию Fe_3N и разупорядоченной и/или высокодисперсной графитоподобной фазы. Косой фон, значительное уширение и асимметрия 002 пика, а также резкое погасание на больших углах свидетельствуют [79, 200, 201] о присутствии фуллереноподобного углерода.

На изображении на рисунке 5.8 видно, что материал представляет собой углеродную матрицу, состоящую из изогнутых графитоподобных пакетов с беспорядочной ориентировкой, с включенными в нее кристаллами $5 \div 200$ нм. Дифракционные картины от нанокристаллов (рисунок 5.8) соответствуют фазе $\epsilon\text{-Fe}_x\text{N}$, где $2 < x < 3$. Известно [219], что параметр a гексагональной решетки ϵ -фазы может меняться как от количества азота, так и от характера заполнения октаэдрических пустот в подрешетке железа. Для структуры на рисунке 5.8 параметры решетки $a = 0.478$ и $c = 0.44$ нм.

Исследование методом EDS не обнаружило азот в углеродной матрице, это, по-видимому, связано с недостаточной чувствительностью метода.

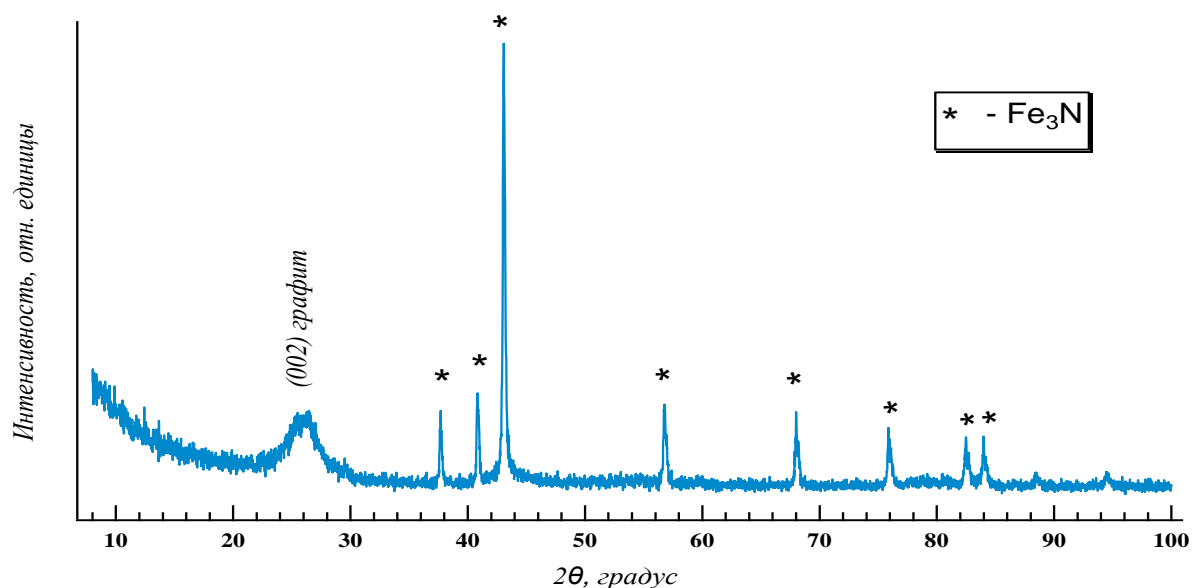


Рисунок 5.7. Дифрактограмма образца $18\%_{\text{масс.}} \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 + 82\%_{\text{масс.}} \text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ после обработки 4 ГПа/800 °C/30 минут. «*» – Fe_3N .

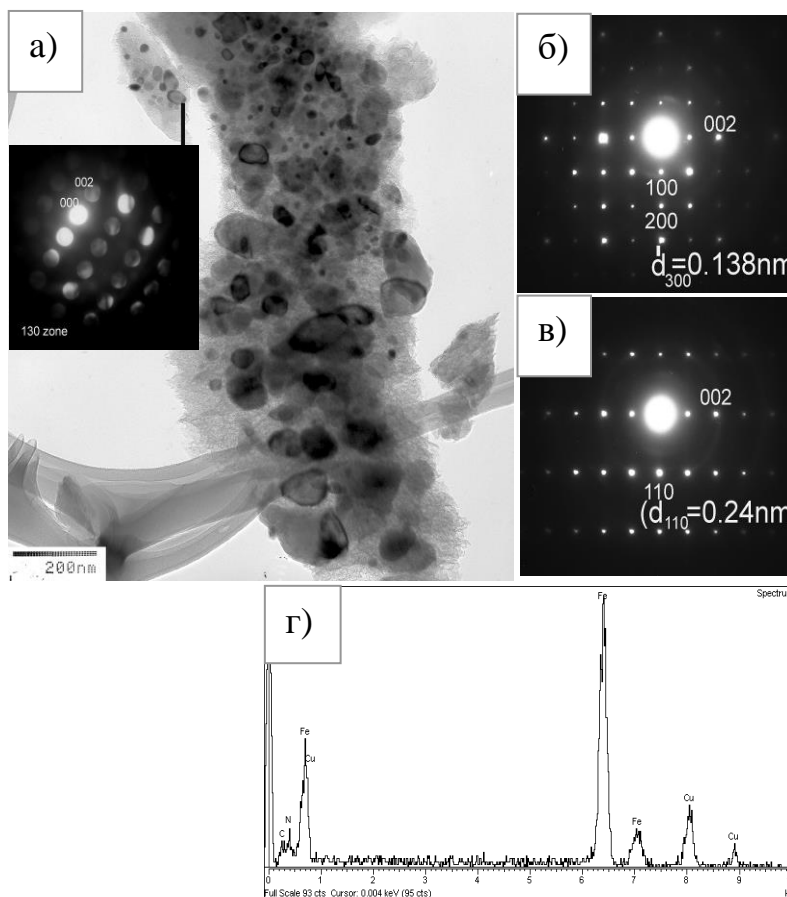


Рисунок 5.8.

(а) Изображение образца ($18\%_{\text{масс.}} \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 + 82\%_{\text{масс.}} \text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$) после 4 ГПа/800 °C/30 мин.

На врезке микродифракция от нанокристалла, соответствующая [130] оси зоны гексагональной ϵ -фазы Fe_3N с параметрами $a=0.478$; $c=0.44$ нм.

(б) и (в) дифракция от кристалла ~200 нм при наклоне вокруг 002 отражения.

(г) EDS спектр от нанокристалла. Си-пики от сетки-подложки.

Исследование методом РФЭС проводилось для элементов: С, О, N, Fe. Обзорные спектры приведены на рисунке 5.9. Найденная концентрация кислорода составила ~3 ат.% на поверхности и ~1 ат.% под поверхностным слоем, можно предположить, что он находится в адсорбированном состоянии.

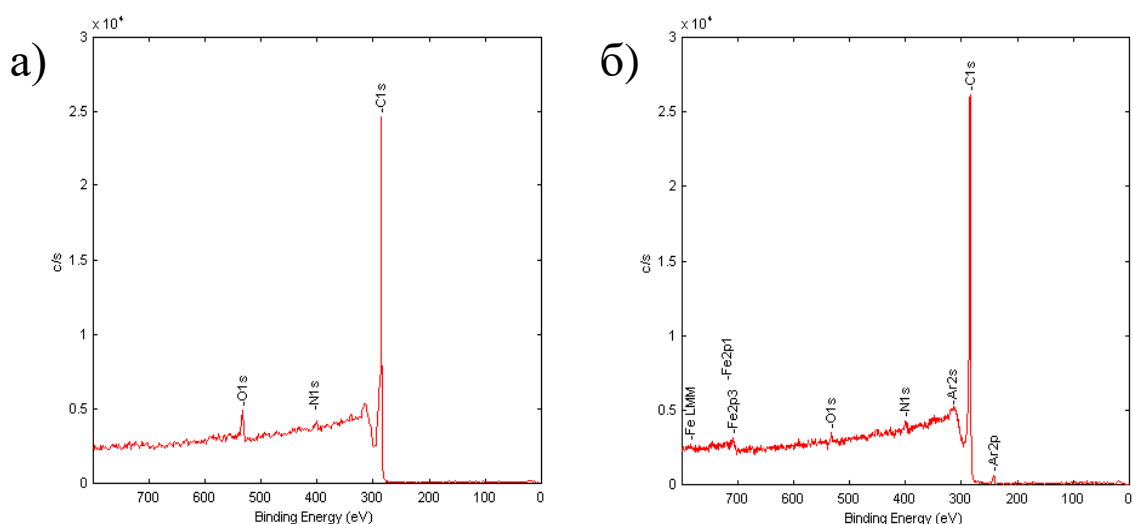


Рисунок 5.9. Обзорные спектры: (а) исходная поверхность, (б) после травления Ar^+ .

Спектры N1s азота до и после травления (рисунок 5.10) состоят из пика 1 – 398.5 эВ и пика 2 – 401.0 эВ до травления и 400.0 эВ после травления, при том содержание азота на поверхности и под ней одинаковое (1÷2 ат. %). Учитывая, что в исходном материале присутствовал меламина, было сделано предположение, что часть азота в конечном материале находится в положении как в пиридине, а другая находится в аминогруппах. Анализ показал, что в этом случае это отношение содержания азота в пиридиновых кольцах и аминогруппах составляет ~50/50 %.

Железо выявлялось только после травления в концентрации 0,5-0,8 ат. %. По-видимому, углерод изначально закрывает его и удаляется при травлении поверхностного слоя, открывая частицы железа.

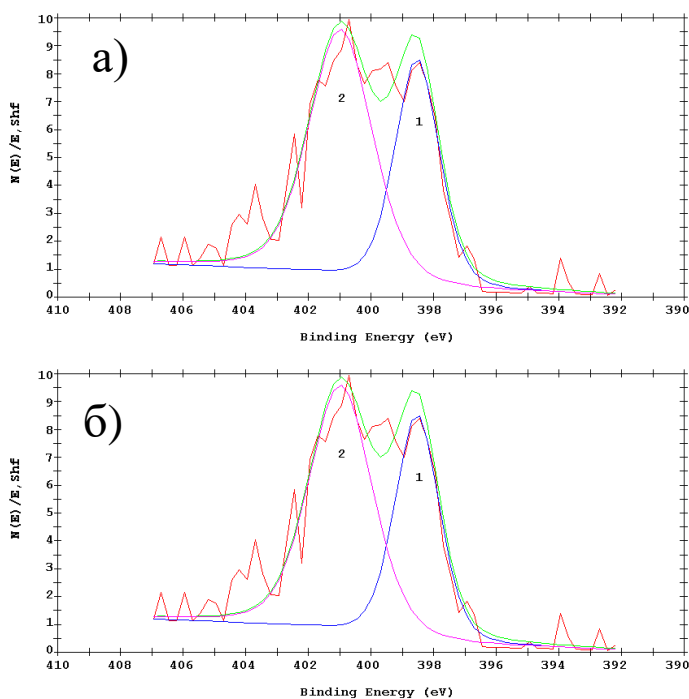


Рисунок 5.10.

Спектры N1s:

(а) исходная поверхность,

(б) после травления Ar^+ .

Обсуждение результатов

Воздействием высоких давлений и температур из смеси ферроцена и меламина был получен материал, состоящий из наноразмерных частиц нитрида железа внедренных в углеродную матрицу. Методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии показано, что матрица состоит из изогнутых графитоподобных пакетов с беспорядочной ориентировкой, а нанокристаллы ϵ - Fe_3N нитрида железа имеют размер от 5 до 200 нм.

Исследование методом РФЭС выявило, что связи C-N, присутствовавшие в исходном меламине, после обработки в значительной мере разрушаются. Содержание азота в конечной углеродной матрице ~1-2%, причем наиболее вероятно, что примерно 50% азота входит в шестичленные циклы (как в пиридине), а остальная часть в аминогруппы.

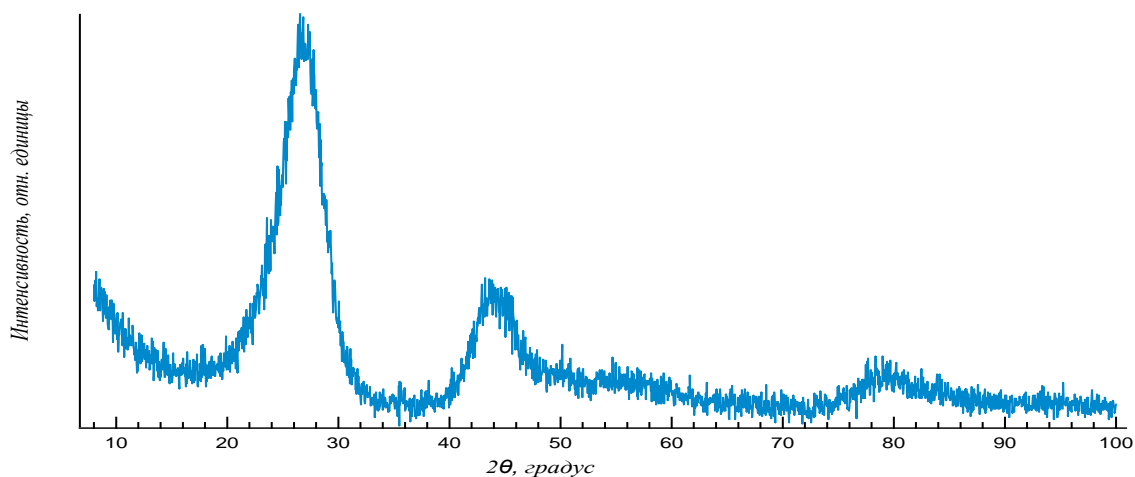
5.3. Эмиссионные свойства полученных материалов

С целью сравнения эмиссионных свойств материалов, полученных в настоящей работе, проводились исследования луковичного углерода,

полученного из наноалмазов (ЛСУ), а также материалов ядро-оболочка содержащих частицы карбида железа Fe_3C , покрытые фуллереноподобными оболочками.

Эмиссионные свойства луковичного углерода, полученного из детонационных наноалмазов

Образец луковичных углеродных структур изготовлялся следующим образом. Сначала синтезировался луковичный углерод из наноалмазов (вакуум/ 1600°C /30 минут), затем он компостировался ($7,7\text{ ГПа}/1350^\circ\text{C}/1\text{мин}$). На рисунке 5.11 представлена дифрактограмма полученного образца. О присутствии луковичного углерода свидетельствуют: косой фон, значительное уширение и асимметрия первого пика, быстрое угасание интенсивности на дальних углах отражения 2θ . Эти особенности, отмеченные в [79, 200, 201] характерны для углеродных материалов с изогнутыми графеновыми слоями при отсутствии в структуре дальнего порядка.



*Рисунок 5.11. Дифрактограмма образца
наноалмаз/вакуум/ $1600^\circ\text{C}/30\text{мин}+7,7\text{ГПа}/1350^\circ\text{C}/1\text{мин}$.*

Образец луковичного углерода для эмиссионных исследований имел вид монолитного цилиндра с диаметром 3 мм и высотой 3 мм. Его поверхность очищалась и обрабатывалась при помощи шлифовального станка, чтобы получить неровности и острия на поверхности для улучшения

автоэмиссии. Затем образец помещался в ультразвуковую «ванну» и промывался спиртом. На рисунке 5.12 представлена вольтамперная характеристика, а также кривая зависимости тока от времени во время эксперимента по наработке. Пороговое поле составило 4 В/мкм. Образец показал хорошую временную стабильность тока во время эксперимента по наработке в течение 7 часов.

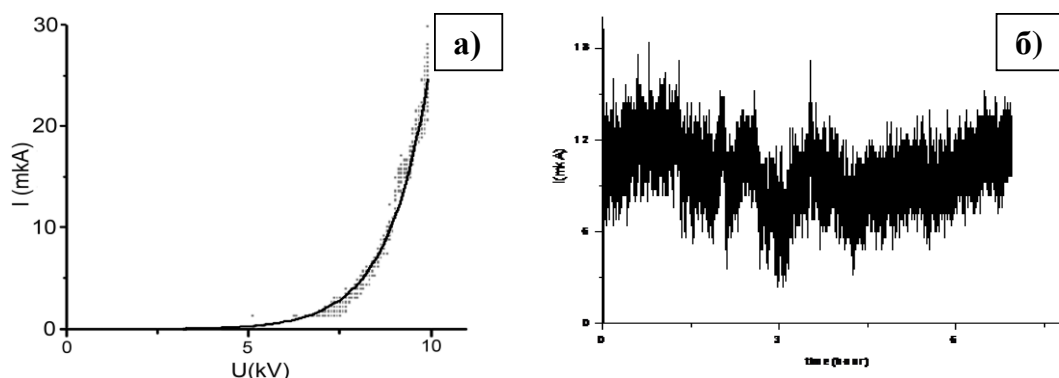


Рисунок 5.12. а) вольтамперная характеристика и б) зависимость тока от времени наработки образца (наноалмаз/вакуум/1600 °С/30мин+7.7ГПа/1350 °С/1мин).

Эмиссионные свойства материала «ядро-оболочка» с Fe_3C наночастицами, покрытыми фуллереноподобным углеродом

Далее приводятся результаты исследования эмиссионных свойств материалов ядро-оболочка, содержащих наночастицы карбида железа Fe_3C . Были выбраны два образца, отличающихся совершенством структуры, которые полученные из ферроцена при разных временах синтеза: 4 ГПа/800 °С/10 мин и 4 ГПа/800 °С/90 мин. Дифрактограммы свидетельствуют о различии в совершенстве структуры, проявляющемся в числе и уширении пиков на рисунке 5.13.

Образцы материалов с наночастицами Fe_3C для автоэмиссионных измерений представляли собой порошки, нанесенные на поверхность катода. Это обеспечило бóльшую равномерность эмиссии со всей поверхности, и бóльшую по сравнению с монокристаллическими образцами плотность тока.

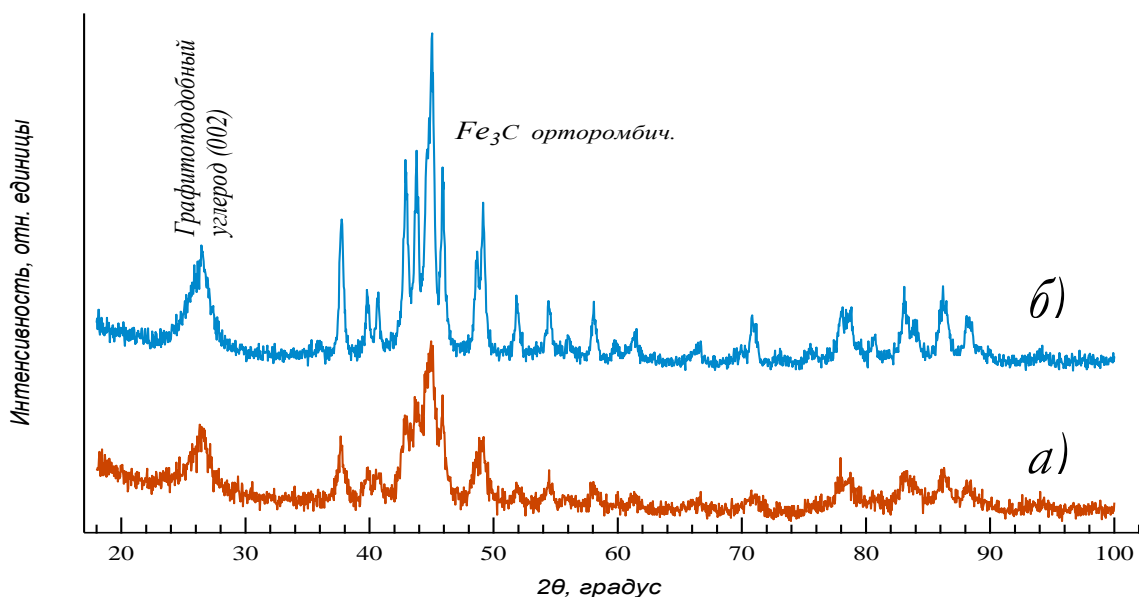


Рисунок 5.13. Дифрактограммы образцов:
 (а) ферроцен/4ГПа/800⁰С/10мин; (б) ферроцен/4ГПа/800⁰С/90мин.

На рисунке 5.14 представлены зависимости тока во время наработки (7 часов): (а) ферроцен/4ГПа/800⁰С/90мин, (б) ферроцен/4ГПа/800⁰С/10мин. На рисунке 5.15 представлены ВАХ характеристики до и после наработки: (а) ферроцен/4ГПа/800⁰С/90мин (б) ферроцен/4ГПа/800⁰С/10мин.

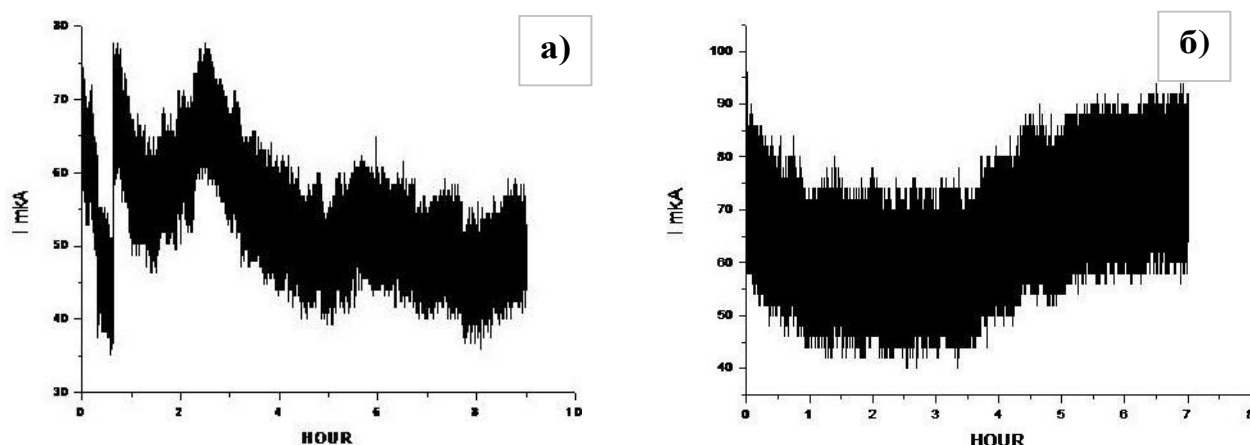


Рисунок 5.14. Зависимости тока во время наработки в течение 7 часов образцов: (а) ферроцен/4ГПа/800⁰С/90мин; (б) ферроцен/4ГПа/800⁰С/10мин.

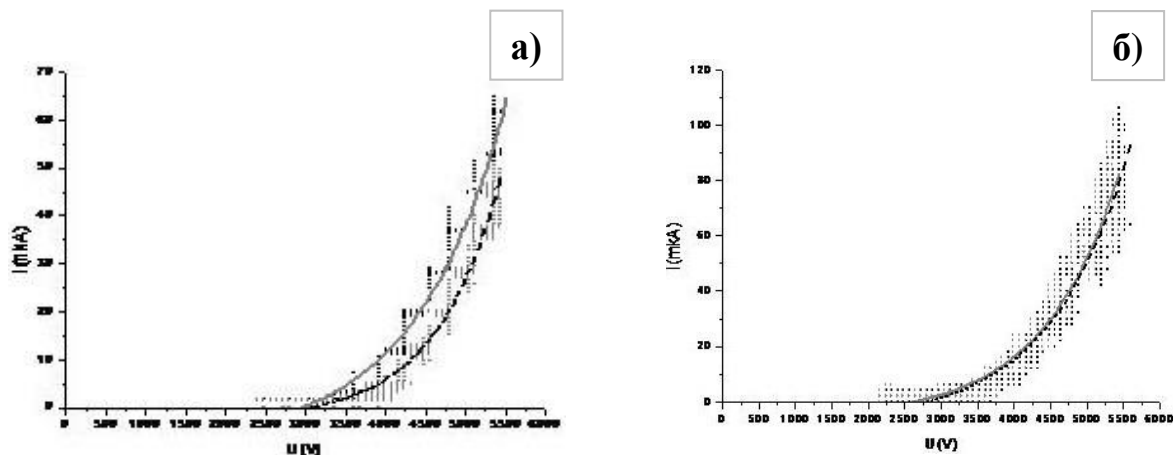


Рисунок 5.15. Вольтамперные характеристики до и после наработки: (а) ферроцен/4ГПа/800⁰С/90мин и (б) ферроцен/4ГПа/800⁰С/10мин.

В таблице 5.1. сведены результаты измерений автоэмиссионных характеристик образцов «ядро-оболочка», содержащих наночастицы Fe_3C . Видно, что образец, полученный при меньшем времени синтеза имеет лучшие эмиссионные характеристики: меньшее пороговое напряжение и больший максимальный ток до и после эксперимента по наработке. Другими словами, напряжение начала эмиссии зависит от совершенства структуры. Материал с менее совершенной структурой показал меньшее пороговое напряжение начала эмиссии и больший максимальный ток до и после эксперимента по наработке.

Таблица 5.1.

*Эмиссионные свойства материалов «ядро-оболочка»,
содержащих наночастицы Fe_3C*

Параметры синтеза (обработки ферроцена)	4 ГПа, 800 °С, 90 мин	4 ГПа, 800 °С, 10 мин
Пороговое поле включения	2,4 В/мкм	1,91 В/мкм
Время наработки	9 часов	7 часов
Максимальный ток до эксперимента по наработке (U=5,5кВ)	≈ 45 мкА	≈ 85 мкА
Максимальный ток после наработки 7 часов (U=5,5кВ)	≈ 45 мкА	≈ 83 мкА

Обсуждение результатов

Углеродный материал с луковичной структурой, полученный из наноалмазов обработкой (вакуум/1600 °C/30 мин+ 7,7 ГПа/1350 °C/1мин) показал пороговое напряжение эмиссии ~4 В/мкм и хорошую временную стабильность в течение 7 часов непрерывной работы.

Исследование автоэмиссии материала, содержащего наночастицы железа Fe_3C , защищенные фуллереноподобными оболочками показало, что эмиссионные характеристики зависят от совершенства структуры материала. При этом материал с менее совершенной структурой имел меньшее пороговое напряжение начала эмиссии (1,91 В/мкм) и больший максимальный ток до (≈ 85 мкА) и после (≈ 83 мкА) наработки. В то же время более совершенный материал имел большее пороговое напряжение начала эмиссии 2,4 В/мкм и меньший максимальный ток до и после наработки ≈ 45 мкА.

Сравнивая между собой материалы, содержащие и не содержащие карбид железа, а именно ЛСУ полученные из наноалмазов и материалы ядро-оболочка с наночастицами Fe_3C , был сделан вывод, что карбид железа значительно уменьшает пороговое напряжение начала эмиссии.

Сравнение эмиссионных свойств материалов, содержащих защищенные наночастицы Fe_3C , с имеющимися в литературе данными показало, что по параметру напряжение начала эмиссии, они находятся на уровне перспективных современных эмиссионных материалов, включая наноразмерные Mo, ZnO, TiO_2 , Si, In_2O_3 (таблица 5.2), а также углеродные нанотрубки различных типов (таблица 5.3). При этом полученные материалы показали хорошую временную стабильность в течение 7 часов непрерывной работы.

Таблица 5.2.

*Эмиссионные свойства различных наноразмерных материалов.
 E_1 – пороговое поле, E_2 – рабочее поле, при котором достигается
 плотность автоэмиссионного тока 1 мА/см^2 .*

Материал нанозмиттера	E_1 , В/мкм	E_2 , В/мкм	Литература
W	0.52	-	[220]
Mo	2.2	4.0	[221]
ZnO	6	>11	[222]
TiO ₂	13	23	[223]
Si	2	>8	[224]
In ₂ O ₃	2.7	6	[225]

Таблица 5.3.

*Эмиссионные свойства различных типов углеродных нанотрубок.
 E_1 – пороговое поле, E_2 – рабочее поле, при котором достигается
 плотность автоэмиссионного тока 1 мА/см^2 .*

Тип углеродных нанотрубок	Пороговое поле E_1 , В/мкм	Рабочее поле E_2 , В/мкм	Литература
Однослойные	1,5	3,9	[226]
Многослойные (дуговой разряд)	2,6	4,6	[227]
Открытые многослойные	0,9	3,7	[227]
Закрытые многослойные	1,1	2,2	[228]
Каталитические многослойные	5,6	14	[228]
Каталитические многослойные	—	4,8	[229]

6. Заключение

Цель настоящей работы заключалась в использовании повышенных газовых давлений (сотни МПа) и высоких давлений и температур (более 1 ГПа) для разработки методов получения новых углеродных порошковых и компактных наноматериалов, а также материалов, содержащих наночастицы карбидов и нитридов железа, покрытых оболочками углерода. Их объединяют общие структурные особенности, присущие также фуллеренам и луковичному углероду – изогнутые по сферическому типу элементы, состоящие из sp^2 связанных атомов углерода.

Выбора методов, основанных на одновременном воздействии давлений и температур, в качестве базовых был обусловлен тем, что в настоящее время они недостаточно широко используются для получения новых материалов на основе углерода, а в то же самое время, практическая польза от их использования могла бы быть значительной. Интенсивные исследования в области наноуглерода привели к открытию новых классов веществ, таких как фуллерены, нанотрубки, луковицы, графены и другие, которые наряду с «традиционными» формами углерода могли бы быть использованы для консолидации и получения новых композитов. Кроме того, одновременное воздействие давлений и температур может не только консолидировать, но и синтезировать новые вещества.

Проведенный анализ литературы показал, что высокие энергии активации самодиффузии и/или миграции дефектов делают обоснованным использование «высокоэнергетических» подходов для трансформации углеродных веществ. К ним относятся газостатическая обработка (сотни МПа), а также метод высоких статических давлений (выше 1.0 ГПа) и температур, которые были и выбраны для проведения настоящей работы.

В ходе анализа литературы было установлено, что для наноразмерного sp^2 -связанного углерода характерно образование изогнутых структурных элементов, это можно наблюдать фуллеренах, луковицах, а также в ряде

«классических» материалов, таких как стеклоуглероды и неграфитирующиеся углероды, в которых такие структурные особенности обеспечивают особые свойства.

Компактные материалы, имеющие в структуре изогнутые по сферическому типу элементы, состоящие из sp^2 связанных атомов, могут иметь ценный для практического применения набор свойств. Например, стеклоуглероды, могут быть использованы для изготовления оболочек топливных элементов ядерных реакторов, электродов для электрохимии, аппаратуры для особо агрессивных сред (реакционных газов и жидкостей, расплавленных металлов и электролитов, радиоактивных продуктов), коррозионно-стойких покрытий. Их можно использовать в высокотемпературной технике как конструкционные материалы, а также для изготовления износостойких изделий, например, фильер, инструментов для обработки деталей. Все это свидетельствует об актуальности задачи получения родственных им углеродных материалов, содержащих изогнутые структурные элементы, состоящие из атомов углерода, связанных sp^2 связями.

В качестве исходного для последующей консолидации был выбран луковичный углерод. Удачным стечением обстоятельств было то, что его удалось получить обработкой фуллеренов C_{60} и C_{70} в газостате. Это было не только новым научным результатом, но также позволяло иметь набор исходных веществ, которые содержали менее $<1\%_{\text{атомн}}$ примеси кислорода. Поэтому первый раздел работы посвящен исследованию синтеза из C_{60} и C_{70} луковичного (фуллереноподобного) углерода в газостате и исследованию его структуры. Был найден температурный диапазон $\sim 900 \div 1800^\circ\text{C}$, в котором происходит синтез в атмосфере аргона при давлении ~ 220 МПа, установлена зависимость структуры от температуры обработки.

Экспериментально было установлено, что при 220 МПа и 1800°C из C_{70} в газостате образуется не только луковичный углерод, но также в небольшом

количестве нанотрубки. Это было подтверждено методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. Анализ литературных данных позволил сделать предположение, что механизм превращения твердофазный, однако его детали неизвестны.

На следующем этапе полученные из C_{60} и C_{70} в газостате при различных температурах (аргон/220МПа/50мин/900÷175⁰С) вещества были подвергнуты консолидации в условиях (7.7GPa/1350⁰/1мин) высоких давлений и температур. Было показано, что луковичный характер структуры после такой обработки сохраняется во всех образцах, что обеспечивает достаточно большое упругое восстановление (не менее 80%) после индентирования, характерное для всех образцов. Было установлено, что модуль Юнга в зависимости от исходного материала имел значения в диапазоне 43-110 ГПа, твердость в диапазоне 5.4-12.5 ГПа. Сравнение показало, что твердость образцов находится на уровне спеченной керамики на основе Al_2O_3 и керамики на основе ZrO_2 , при этом плотность (около 2 г/см³) полученных консолидированных образцов ниже. По параметру «удельная твердость» H_0/ρ они могут сравниться с большим числом современных керамик и стекол.

Стимулом для проведения экспериментов по получению компактного углерод-азотного материала послужило теоретическое предсказание, возможности существования сверхтвердого нитрида углерода с тетраэдрическими или кубическими структурами, имеющего твердость как у алмаза, а, возможно, и выше. Для изучения возможности получения такого материала в настоящей работе использовались два подхода. Первый заключался в насыщении молекулярной решетки исходного фуллерита C_{60} молекулами азота с использованием режима обработки в газостате, при котором не происходило разрушение молекул и решетки C_{60} (температура была выбран низкой). Затем следовала обработка в условиях высоких давлений и температур. Второй подход заключался в том, чтобы разрушить молекулы C_{60} и получить в газостате луковичный (фуллеренподобный)

углерод насыщенный азотом. Затем следовала обработка в условиях высоких давлений и температур.

В соответствии с первым подходом по режиму $C_{60}/\text{азот}/N_2/180\text{МПа}/600^\circ\text{C}/11\text{часов} + 15\text{ГПа}/1450^\circ\text{C}/1\text{мин}$ получить углерод-азотный материал не удалось. В соответствии со вторым подходом по режиму ($C_{60}/\text{азот}/225\text{МПа}/1600^\circ\text{C}/50\text{мин} + 13\text{ГПа}/1400^\circ\text{C}/1\text{мин}$) удалось получить компактный углерод-азотный материал с содержанием азота около 2 ат. %, который был внедрен в графеноподобные слои, что было показано методом РФЭС.

Для того чтобы установить влияние азота на механические свойства консолидированных образцов, были проведены следующие эксперименты. Луковичный углерод был получен из фуллеритов C_{60} и C_{70} в газостате в атмосферах азота и аргона в одинаковых условиях ($220\text{МПа}/50\text{мин}/1400^\circ\text{C}$), затем следовала одинаковая обработка ($7.7\text{ГПа}/1350^\circ/1\text{мин}$). В результате было установлено, что внедренный в структуру луковичного углерода азот повышает значения модуля Юнга и твердости примерно на $10\div 15\%$.

Следующие эксперименты позволили установить, что при термообработке ферроцена $Fe(C_5H_5)_2$ под давлением 4,0 ГПа могут образовываться наночастицы 5-40 мкм карбида железа Fe_3C , покрытые луковичным углеродом. Это было подтверждено методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. Экспериментально был определен интервал температур ($400\div 800^\circ\text{C}$), оптимальные времена ($10\div 90\text{минут}$) и установлена последовательность превращений, при которой в начале атомы железа образуют скопления в аморфной углеродной матрице, а на конечной стадии образуются округлые карбидные частицы, покрытые углеродными луковичными слоями.

В следующем эксперименте при ($4\text{ГПа}/800^\circ\text{C}/30\text{мин}$) из смеси ($18\%_{\text{масс.}}Fe(C_5H_5)_2 + 82\%_{\text{масс.}}C_3H_6N_6$) ферроцена и меламина был получен материал, содержащий наночастицы нитрида железа Fe_3N внедренные в

углеродную матрицу. С использованием методов рентгеновской дифракции и электронной микроскопии было показано, что углеродная матрица состоит из изогнутых графитоподобных пакетов с беспорядочной ориентировкой, а нанокристаллы $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ нитрида железа имеют размер от 5 до 200 нм. Методом РФЭС было установлено, что содержание азота в углеродной матрице около 1-2%, и ~50% от этого количества входит в шестичленные циклы, а значит связи C-N, присутствовавшие в исходном меламине, после выбранной обработки в значительной мере разрушаются.

Далее была проведена оценка эмиссионных свойств материалов, полученных в настоящей работе. Образец с луковичной структурой, полученный из детонационных наноалмазов (вакуум/1600 °C/30 мин+ 7,7 ГПа/1350 °C/1мин) показал пороговое поле автоэмиссии ~4 В/мкм и хорошую временную стабильность в течение 7 часов непрерывной работы.

Исследования автоэмиссии материалов, содержащих наночастицы карбида железа Fe_3C , полученные обработкой ферроцена по двум режимам 4 ГПа/800 °C/10 мин и 4 ГПа/800 °C/90 мин показали следующее. Структура образца, полученного при более длительной выдержке (90 мин), была более совершенной, чем полученного при меньшей выдержке (10 мин). Было показано, что напряжение начала эмиссии зависит от совершенства структуры, и материал с менее совершенной структурой имел меньшее пороговое напряжение эмиссии (1,91 В/мкм) и больший максимальный ток до (≈ 85 мкА) и после (≈ 83 мкА) эксперимента по наработке. В то же время более совершенный материал имел пороговое напряжение эмиссии 2,4 В/мкм и максимальный ток до и после эксперимента по наработке ≈ 45 мкА.

Сравнивая между собой углеродные наноматериалы, содержащие и не содержащие карбид железа, а именно луковичные структуры, полученные из наноалмазов, и материалы, содержащие наночастицы Fe_3C , можно предположить, что карбид железа уменьшает значения порогового напряжения эмиссии. Сравнение показало, по параметру напряжения начала

эмиссии, полученные материалы, содержащие частицы с Fe_3C ядром, сравнимы с имеющимися в литературе данными для наноразмерных Mo , ZnO , TiO_2 , Si , In_2O_3 , а также для различными типами углеродных нанотруб. При этом полученные материалы показали хорошую временную стабильность в течение 7 часов непрерывной работы.

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют об эффективности методов высоких давлений и температур (более 1,0 ГПа), а также повышенных (сотни МПа) давлений, реализуемых в газостатах, для получения порошковых, а также для обработки и консолидации материалов, структурные особенности которых родственны фуллеренам и луковичному углероду.

7. Основные результаты и выводы

Проведено комплексное изучение особенностей формирования и преобразования фуллереноподобной структуры углерода при воздействии давлений и температур. С этой целью был предложен и впервые опробован способ получения фуллереноподобной структуры из фуллеренов C_{60} и C_{70} при газостатической обработке, и способ последующего формирования компактной фуллереноподобной структуры термобарической обработкой. Был также впервые опробован способ получения наночастиц карбида железа с фуллереноподобными оболочками путем термобарического пиролиза ферроцена в условиях статических давлений выше 1 ГПа.

Были определены закономерности структурных превращений при газостатической обработке в аргоне и последующей термобарической обработке фуллеренов C_{60} и C_{70} . Установлено, что получаемые вещества наследуют особенности, присущие фуллеренам, и характеризуются наличием слоистых изогнутых элементов, параметр структуры d_{002} (усредненное межслоевое расстояние) в которых зависит от условий получения.

Были определены зависимости механических свойств компактных материалов (упругих модулей и упругого восстановления), получаемых из фуллеренов C_{60} и C_{70} от условий двухстадийной обработки (газостатическая+термобарическая). Была установлена связь структура-свойство и показано, что чем меньше d_{002} , тем выше значения модулей упругости и ниже упругое восстановление компактного углеродного материала.

Экспериментально доказано, что в процессе газостатической обработки фуллерена C_{60} при температуре 1600°C и давлении азота 225 МПа происходит внедрение азота в формирующуюся фуллереноподобную структуру, а при последующей термобарической обработке при 15 ГПа и 1600°C атомарный азот замещает до 2%_{атомн} углерода в кристаллической решетке.

Экспериментально были найдены технологические режимы получения компактных материалов с фуллереноподобной структурой. Разработан лабораторный регламент. Изготовлены экспериментальные партии образцов, испытания которых показали повышенные эксплуатационные свойства. Получен патент Российской Федерации.

Была показана возможность синтеза веществ типа «ядро-оболочка» при термобарической обработке металлоорганических соединений на примере ферроцена $(C_5H_5)_2Fe$. Определена последовательность превращений ферроцена $(C_5H_5)_2Fe$ при воздействии давлений 4.0 ГПа, температур 600-800 °С во время выдержки 10-90 минут. Установлена связь структура-свойство для материалов содержащих наночастицы карбида железа Fe_3C с фуллереноподобной оболочкой, и показано, что присутствие наночастиц Fe_3C значительно понижает напряжение начала автоэмиссии, при этом материал с менее структурно совершенный показал лучшие автоэмиссионные свойства, по сравнению с более структурно совершенным.

Были установлены технологические режимы получения материалов, содержащих наночастицы карбида железа Fe_3C с фуллереноподобной оболочкой. Разработан лабораторный регламент. Изготовлены экспериментальные партии образцов, испытания которых показали соответствие требованиям, предъявляемым к светоизлучающим устройствам с автоэмиссионными катодами безртутных ламп большой площади для дезинфекции воздуха и воды.

Разработанные методы обработки слоистых углеродных веществ могут быть адаптированы и на слоистые нитриды, халькогениды и дихалькогениды ряда металлов, а также другие похожие вещества.

8. Литература

1. Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F., Smalley, R.E. C₆₀: buckminsterfullerene // Nature. – 1985. – Vol. 318. – P. 162-163.
2. W. Kratchmer, L.D. Lamb, K. Filistopulus, and D.R. Huffman. Solid C₆₀: a new form of carbon // Nature. – 1990. – Vol. 347 – P. 354-357.
3. Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., Firsov, A.A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // Science. – 2004. – Vol. 306. – P. 666–669.
4. Carbon alloys. Eds. Yasuda, E., Inagaki, M. / Elsevier Science Ltd. The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford OX5 1GB, UK. (2003). ISBN: 0 08 044163 7.
5. Harris, P.J.F. Fullerene-related structure of commercial glassy carbons // Philosophical Magazine. – 2004. – Vol. 84. – P. 3159–3167.
6. Kroto, H.W. The stability of the fullerenes C_n, with n = 24, 28, 32, 36, 50, 60 and 70 // Nature. – 1987. – Vol. 329. – P. 529-531.
7. Jones, D.E.H. The inventions of Daedalus. – Oxford: W.H.Freeman. 1982.
8. Barth, W.E., Lawton, R.G.J. Synthesis of corannulene // Am. chem. Soc. – 1971. – Vol. 93. – P. 1730-1745.
9. Fowler, P.W., Steer, J.I. The Leapfrog Principle: A Rule for Electron Counts of Carbon Clusters // J. chem. Soc. chem. Commun. – 1987. – P. 1403-1405.
10. Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Eklund, P.C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. – Academic Press Inc., New York, 1996.
11. Tan, Y-Z., Xie, S-Y., Huang, R-B., Zheng, L-S. The stabilization of fused-pentagon fullerene molecules // Nature Chemistry. – 2009. – Vol. 1. – P. 450-460.
12. Iijima, S. Direct observation of the tetrahedral bonding in graphitized carbon black by high resolution electron microscopy // J. of Crys. Growth. – 1980. – Vol. 50. – P. 675-683.
13. Ugarte, D. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation // Nature. – 1992. – Vol. 359. – P. 707-709.
14. Kroto, H.W. Carbon onions introduce a new flavour to fullerene studies // Nature. – 1992. – Vol. 359. – P. 670-671.
15. Harris, P.J.F. Carbon Nanotubes and Related Structures. – Cambridge University Press, 1999.
16. Terrones, H., Terrones, M., Moran-Lopez, J.L. Curved nanomaterials // Current science. – 2011. – Vol. 81. – P. 1010-1029.
17. Ru, Q., Okamoto, M., Kondo, Y., Takayanagi, K.. Attraction and orientation phenomena of bucky onions formed in a transmission electron microscope // Chem. Phys. Lett. – 1996. – Vol. 259. – P. 425-431.
18. Zwanger, M.S., Banhart, F. The structure of concentric-shell carbon onions as determined by high-resolution electron microscopy // Phil. Mag. B. – 1995. – Vol. 72. – P. 149-157.
19. Brabec, C.J., Maiti, A., Bernholc, J. Structural defects and the shape of large fullerenes // Chem. Phys. Lett. – 1994. – Vol. 219. – P. 473-478.
20. Terrones, H., Terrones, M. The transformation of polyhedral particles into graphitic onions // J. Phys. Chem. Solids. – 1997. – Vol. 58. – P. 1789-1796.
21. Bates, K.R., Scuseria, G.E. Why are buckyonions round? // Theor. Chem. Acc. – 1998. – Vol. 99. – P. 29-33.
22. Mackay, A.L., Terrones, H. Diamond from graphite // Nature. – 1991. – Vol. 352. – P. 762.
23. Iijima, S., Ichihashi, T., Ando, Y. Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth // Nature. – 1992. – Vol. 356. – P. 776-778.
24. Mackay, A.L. Periodic minimal surfaces // Nature. – 1985. – Vol. 314. – P. 604-606.
25. Lenosky, T., Gonze, X., Teter, M., Elser, V. Energetics of negatively curved graphitic carbon // Nature. – 1992. – Vol. 355. – P. 333-335.

26. Terrones, H., Terrones, M., Hsu, W.K. Beyond C_{60} : Graphite Structures for the Future // Chem. Soc. Rev. – 1995. – Vol. 24. – P. 341-350.
27. Townsend, S.J., Lenosky, T.J., Muller, D.A., Nichols, C.S., Elser, V. Negatively curved graphitic sheet model of amorphous carbon // Phys. Rev. Lett. – 1992. – Vol. 69. – P. 921-924.
28. Yap, Y.K. (Ed.). B-C-N Nanotubes and Related Nanostructures. Series: Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology. Vol. 6. – Springer, 2009.
29. Zakharova, G.S., Volkov, V.L., Ivanovskaya, V.V., Ivanovskii, A.L. Nanotubes and related nanostructures of d-metal oxides: synthesis and computer design // Russian Chemical Reviews. – 2005. – Vol. 74. – P. 587-618.
30. Liu, A.Y., Cohen, M.L. Structural properties and electronic structure of low-compressibility materials: β - Si_3N_4 and hypothetical β - C_3N_4 . // Phys. Rev. B. – 1990. – Vol. 41. – P. 10727-10734.
31. Lieber, C.M., Zhang, Z.J. Synthesis of covalent carbon nitride solids: Alternatives to diamond // Adv. Mater. – 1994. – Vol. 6. – P. 497-499.
32. Корсунский, Б.Л., Пепекин, В.И. На пути к нитриду углерода // Успехи химии. – 1997. – Т. 66. – С. 1003-1014.
33. Muhl, S., Mendez, J.M. A review of the preparation of carbon nitride films // Diam. Rel. Mater. – 1999. – Vol. 8. – P. 1809-1830.
34. Wang, E.G. A New Development in Covalently Bonded Carbon Nitride and Related Materials // Adv. Mater. 11(13), 1129-1133 (1999)
35. Harris, P.J.F. New Perspectives on the Structure of Graphitic Carbons // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2005. – Vol. 30. – P. 235-253.
36. Grieco, W.J., Howard, J.B., Rainey, L.C., Vander Sande, J.B. Fullerenic carbon in combustion-generated soot // Carbon. – 2000. – Vol. 38. – P. 597-614.
37. Cataldo, F. The impact of a fullerene-like concept in carbon black science // Carbon. – 2002. – Vol. 40. – P. 157-162.
38. Harris, P.J.F. Impact of the discovery of fullerenes on carbon science. Chemistry and Physics of Carbon. – 2003. – Vol. 28. – P. 1-39.
39. Harris, P.J.F. Structure of non-graphitising carbons // Int. Mater. Rev. – 1997. – Vol. 42. – P. 206-218.
40. Franklin, R.E. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons // Proc. R. Soc. (London) A. – 1951. – Vol. A209. – P. 196-218.
41. Ban, L.L., Crawford, D., Marsh, H. Lattice-Resolution Electron Microscopy in Structural Studies of Non-graphitizing Carbons from Polyvinylidene Chloride (PVDC) // J. Appl. Crystallogr. – 1975. – Vol. 8. – P. 415-420.
42. Jenkins, G.M., Kawamura, K. Structure of glassy carbon // Nature. – 1971. – Vol. 231. – P. 175-176.
43. Ergun, S., Tiensuu, V.H. Tetrahedral structures in amorphous carbons // Acta Cryst. – 1959. – Vol. 12. – P. 1050-1051.
44. Ergun, S., Alexander, L.E. Crystalline Forms of Carbon: A Possible Hexagonal Polymorph of Diamond // Nature. – 1962. – Vol. 195. – P. 765-767.
45. Ugarte, D. Morphology and structure of graphitic soot particles generated in arc-discharge C_{60} production // Chem. Phys. Lett. – 1992. – Vol. 198. – P. 596-602.
46. Buseck, P.R., Bo-Jun, H., Keller, L.P. Electron microscope investigation of the structures of annealed carbons // Energy Fuels. – 1987. – Vol. 1. – P. 105-110.
47. Oberlin, A. // Chem. Phys. Carbon. – 1989. – Vol. 22. – P. 1-143.
48. McKenzie, D.R. Tetrahedral bonding in amorphous carbon // Rep. Prog. Phys. – 1996. – Vol. 59. – P. 1611-1664.
49. Ruland, W. Chem. Phys. Carbon. – 1968. – Vol. 4. – P. 1-84.

50. Burne, J.F., Marsh, H. in Porosity in carbons: characterization and applications. / Patrick J.W. (ed.) – London, Arnold, 1995. – P. 1-48.
51. Harris, P.J.F., Tsang, S.C. High-resolution electron microscopy studies of non-graphitizing carbons // Philos. Mag. A. – 1997. – Vol. 76. – P. 667-677.
52. Tsang, S.C., Harris, P.J.F., Green, M.L.H. Thinning and opening of carbon nanotubes by oxidation using carbon dioxide // Nature, 1993, 362, 520-522.
53. Mildner, D.F.R., Carpenter, J.M. On the short range atomic structure of non-crystalline carbon. // J. Non-crystalline Solids, – 1982 47, 391.
54. Jenkins, G.M., Kawamura, K. Structure of glassy carbon // Nature. – 1971. – Vol. 231. – P. 175-176.
55. Pesin, L.A. Structure and properties of glass-like carbon // J. Mater. Sci. – 2002. – Vol. 37. – P. 1-28.
56. Pesin, L.A., Baitinger, E.M. A new structural model of glass-like carbon. // Carbon. – 2002. – Vol. 40. – P. 295-306.
57. Shiraishi, M. Introduction to Carbon Materials (in Japanese) – Tokyo: Carbon Society of Japan, 1984.
58. Rotkin, S.V., Gogotsi, Yu. Analysis of non-planar graphitic structures: from arched edge planes of graphite crystals to nanotubes. Material Research Innovations. April 2002, Volume 5, Issue 5, pp 191-200.
59. Stone, A.J., Wales, D.J. Chem. Theoretical studies of icosahedral C₆₀ and some fused species. // Phys. Lett. – 1986. – Vol. 128. – P. 501-503.
60. Diederich, E., Ettl, R., Rubin, Y., Whetten, R.L., Beck, R., Alvarez, M., Anz, S., Sensharma, D., Wudl, F., Khemani, K.C., Koch, A. The Higher Fullerenes: Isolation and Characterization of C₇₆, C₈₄, C₉₀, C₉₄, and C₇₀O, an Oxide of D_{5h}-C₇₀. // Science. – 1991. – Vol. 252. – P. 548-551.
61. Fowler, E.W., Manolopoulos, D.E., Ryan, R.P. Isomerisations of the fullerenes. // Carbon. – 1992. – Vol. 30. – P. 1235-1250.
62. Wakabayashi, T., Shiromaru, H., Kikuchi, K., Achiba, Y. A selective isomer growth of fullerenes // Chem. Phys. Lett. – 1993. – Vol. 201. – P. 470-474.
63. Saito, R., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S. Topological defects in large fullerenes // Chem. Phys. Lett. – 1992. – Vol. 195. – P. 537-542.
64. Banhart, F., Kotakoski, J., Krashennnikov, A.V. Structural Defects in Graphene. // ACS Nano. – 2011. – Vol. 5. – P. 26-41.
65. Zhang, Q.L., O'Brien, S.C., Heath, J.R., Liu, Y., Curl, R.F., Kroto, H.W., Smalley, R.E. Reactivity of large carbon clusters: spheroidal carbon shells and their possible relevance to the formation and morphology of soot. // J. Phys. Chem. – 1986. – Vol. 90. – P. 525-528.
66. Kroto, H.W., McKay, K. The formation of quasi-icosahedral spiral shell carbon particles. // Nature. – 1988. – Vol. 331. – P. 328-331.
67. Frenklach, M., Ebert, L.B. Comment on the proposed role of spheroidal carbon clusters in soot formation. // J. Phys. Chem. – 1988. – Vol. 92. – P. 561-563.
68. Ebert, L.B. The interrelationship of C₆₀, soot and combustion. // Carbon. – 1993. – Vol. 31. – P. 999-1001.
69. Ugarte, D. Formation mechanism of quasi-spherical carbon particles induced by electron bombardment. // Chem. Phys. Lett. – 1993. – Vol. 207. – P. 473-479.
70. Kuznetsov, V.L., Zilberberg, I.L., Butenko, Yu.V., Chuvilin, A.L. Theoretical study of the formation of closed curved graphite-like structures during annealing of diamond surface. J. Appl. Phys. – 1999. – Vol. 86. – P. 863-870.
71. Zou, Q., Wang, M.Z., Li, Y.G., Lv, B., Zhao, Y.C. HRTEM and Raman characterisation of the onion-like carbon synthesised by annealing detonation nanodiamond at lower temperature and vacuum. // J. Experimental Nanoscience. – 2010. – Vol. 5. – P. 473-487.

72. Banhart, F., Ajayan, P.M. Carbon onions as nanoscopic pressure cells for diamond formation. // *Nature*. – 1996. – Vol. 382. – P. 433-435.
73. Sano, N., Wang, H., Chhowalla, M., Alexandrou, I., Amaratunga, G.A.J. Synthesis of carbon 'onions' in water. // *Nature*. – 2001. – Vol. 414. – P. 506-507.
74. I. Alexandrou, H. Wang, N. Sano and G. A. J. Amaratunga. Structure of carbon onions and nanotubes formed by arc in liquids. // *J. Chem. Phys.* – 2004. – Vol. 120. – P. 1055-1058.
75. Cabioch, T., Girard, J.C., Jaouen, M., Denanot, M.F., Hug, G. Carbon onions thin film formation and characterization. *Europhys. Lett.*, 38 (6), pp. 471-475 (1997).
76. Gubarevich, A.V., Kitamura, J., Usuba, S., Yokoi, H., Kakudate, Y., Odawara, O. Onion-like carbon deposition by plasma spraying of nanodiamonds. *Carbon*, 41 (2003), 2601-2606.
77. Shoji, F., Feng, Z., Kono, A., Nagai, T. Spherical carbon particle growth in a methane plasma. // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 89. – P. 171504 (3 pages).
78. Kuznetsov V.L., Chuvilin A.L., Butenko Y.V., Malkov I.Y., Titov V.M. Onion-like carbon from ultra-disperse diamond // *Chem. Phys. Lett.* – 1994. – Vol. 222. – P. 343-348.
79. Tomita, S., Burian, A., Dore, J., LeBolloch, D., Fujii, M., Hayashi, S. Diamond nanoparticles to carbon onions transformation: X-ray diffraction studies // *Carbon*. – 2002. – Vol. 40. – P. 1469-1474.
80. Mykhaylyk, O.O., Solonin, Y.M., Batchelder, D.N., Brydson, R. Transformation of nanodiamond into carbon onions: A comparative study by high-resolution transmission electron microscopy, electron energy-loss spectroscopy, x-ray diffraction, small-angle x-ray scattering, and ultraviolet Raman spectroscopy // *J. Appl. Phys.* – 2005. – Vol. 97. – P. 074302 (16 pages).
81. Алексенский, А. Е., Байдакова, М.В., Вуль, А.Я., Давыдов, В.Ю., Певцова, Ю.А. Фазовый переход графит-алмаз в кластерах ультрадисперсного алмаза. *Физика твердого тела*. – 1997. – Том 39. – С. 1125-1134.
82. Bundy, F.P., Kasper, J.S., Hexagonal Diamond—a New Form of Carbon. // *J. Chem. Phys.* – 1967. – Vol. 46. – P. 3437-3446.
83. Yagi, T., Utsumi, W., Yamakata, M.-A., Kikegawa, T., Shimomura, O. High-pressure in situ x-ray-diffraction study of the phase transformation from graphite to hexagonal diamond at room temperature. // *Phys. Rev. B*. – 1992. – Vol. 46. – P. 6031-6039.
84. Miller, E.D., Nesting, D.C., Badding, J.V. Quenchable Transparent Phase of Carbon. // *Chem. Mater.* – 1997. – Vol. 9. – P. 18-22.
85. Patterson, J.R., Kudryavtsev, A., Vohra, Y.K., X-Ray Diffraction and Nanoindentation Studies of Nanocrystalline Graphite at High Pressures, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, vol. 81, no. 11, pp. 2073–2075.
86. Mao, W.L., Mao, H.-K., Eng, P.J., Trainor, T.P., Newville, M., Kao, C.-C., Heinz, D.L., Shu, J., Meng, Y., Hemley, R.J. Bonding Changes in Compressed Superhard Graphite. // *Science*. – 2003. – Vol. 302. – P. 425-427.
87. Kurio, A., Tanaka, Y., Sumiya, H., Irifune, T., Shinmei, T., Ohfuji, H., Kagi, H. Wear Resistance of Nano-Polycrystalline Diamond with Various Hexagonal Diamond Contents. // *J. Superhard Mater.* – 2012. – Vol. 34. – P. 343-349.
88. Lin, Y., Zhang, L., Mao, H.-K., Chow, P., Xiao, Y., Baldini, M., Shu, J., Mao, W.L., Amorphous Diamond: A High-Pressure Superhard Carbon Allotrope. // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – Vol. 107. – P. 175504 (5 pages).
89. Iwasa, Y., Arima, T., Fleming, R.M., Siegrist, T., Zhou, O., Haddon, R.C., Rothberg, L.J., Lyons, K.B., Carter, H.L., Hebard, A.F., Tycko, R., Dabbagh, G., Krajewski, J.J., Thomas, G.A., Yagi, T. New Phases of C₆₀ synthesized at high pressure. // *Science*. – 1994. – Vol. 264. – P. 1570-1572.
90. Marques, L., Hodeau, J.L., Nunez-Regueiro, M., Perroux, M. Pressure and Temperature Diagram of Polymerized Fullerite. // *Phys. Rev. B*. – 1996. – Vol. 54. – P. 12633-12636.

91. Blank, V.D., Buga, S.G., Dubitsky, G.A., Serebryanaya, N.R., Popov, M.Yu., Sundqvist, B. High-pressure polymerized phases of C₆₀. // Carbon. – 1998. – Vol. 36. – P. 319-343.
92. Okada, S., Saito, S. Electronic Structure and Energetics of Pressure-Induced Two-Dimensional C₆₀ Polymers. // Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 59. – P. 1930-1936.
93. Patterson, J.R., Catledge, S.A., Vohra, Y.K., Akella, J., and Weir, S.T., Electrical and Mechanical Properties of C₇₀ Fullerene and Graphite under High Pressures Studied Using Designer Diamond Anvils. // Phys. Rev. Lett. – 2000. – Vol. 85. – P. 5364-5367.
94. Tonkov, E.Y., Ponyatovsky, E. Phase Transformations of Elements under High Pressure. – London, New York, Washington: CRC Press Boca Raton. – 2004.
95. Yamanaka, S., Kubo, A., Inumaru, K., Komaguchi, K., Kini, N.S., Inoue, T., Irifune, T. Electron Conductive Three-Dimensional Polymer of Cuboidal C₆₀. // Phys. Rev. Lett. – 2006. – Vol. 96. – P. 076602 (4 pages).
96. Kumar, R.S., Pravica, M.G., Cornelius, A.L., Nicol, M.F., Hu, M.Y., Chow, P.C. X-Ray Raman Scattering Studies on C₆₀ Fullerenes and Multi-Walled Carbon Nanotubes under Pressure. // Diamond Relat. Mater. – 2007. – Vol. 16. – P. 1250-1253.
97. Sundqvist, B. Polymeric fullerene phases formed under pressure. Structure and Bonding. Series. Vol. 109. Fullerene-Based Materials. / Vol. Editor: K. Prassides. – Springer, 2004. – P. 85-126.
98. Soldatov, A.V., Roth, G., Dzyabchenko, A., Johnels, D., Lebedkin, S., Meingast, C., Sundqvist, B., Haluska, M., Kuzmany, H. Topochemical polymerization of C₇₀ controlled by monomer crystal packing. // Science. – 2001. – Vol. 293. – P. 680-683.
99. Makarova, T.L., Sundqvist, B., Hohne, R., Esquinazi, P., Kopelevich, Y., Scharff, P., Davydov, V.A., Kashevarova, L.S., Rakhmanina, A.V. Magnetic Carbon. // Nature. – 2001. – Vol. 413. – P. 716-718.
100. Brazhkin, V.V., Lyapin, A.G. Hard Carbon Phases Prepared from Fullerite C₆₀ under High Pressure. // New Diamond and Frontier Carbon Technol. – 2004. – Vol. 14. – P. 259-278.
101. Talyzin, A.V., Langenhorst, F., Dubrovinskaya, N., Dub, S., Dubrovinsky, L.S. Structural characterization of the hard fullerite phase obtained at 13 GPa and 830 K. // Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 71. – P. 115424 (9 pages).
102. Dubrovinskaya, N., Dubrovinsky, L., Crichton, W., Langenhorst, F., Richter, A. Aggregated diamond nanorods, the densest and least compressible form of carbon. // App. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 87. – P. 083106 (3 pages).
103. Brazhkin, V.V., Lyapin, A.G. Hard and superhard carbon phases synthesized from fullerites under pressure. // J. Superhard Mater. – 2012. – Vol. 34. – P. 400-423.
104. Ruoff, R.S., Ruoff, A.L. Is C₆₀ stiffer than diamond? // Nature. – 1991. – Vol. 350. – P. 663-664.
105. Ruoff, R.S., Ruoff, A.L. The bulk modulus of C₆₀ molecules and crystals: A molecular mechanics approach. // Appl. Phys. Lett. – 1991. – Vol. 59. – P. 1553-1555.
106. Wang, Y., Tomanek, D., Bertsch, G.F. Stiffness of a solid composed of C₆₀ clusters. // Phys. Rev. B. – 1991. – Vol. 44. – P. 6562-6565.
107. Nunez-Regueiro, M., Marques, L., Hodeau, J.-L., Bethoux, O., Perroux, M. Polymerised fullerite structure. // Phys. Rev. Lett. – 1995. – Vol. 74. – P. 278-281.
108. Blank, V.D., Prokhorov, V.M., Buga, S.G., Dubitsky, G.A., Serebryanaya, N.R. Elastic properties of ultrahard fullerites. // Journal of experimental and theoretical physics. – 1998. – Vol. 87. – P. 741-746.
109. Blank, V.D., Buga, S.G., Serebryanaya, N.R., Denisov, V.N., Dubitsky, G.A., Ivlev, A.N., Mavrin, B.N., Popov, M.Yu. Ultrahard and superhard carbon phases produced from C₆₀ by heating at high pressure: structural and Raman studies. // Phys. Lett. A. – 1995. – Vol. 205. – P. 208-216.
110. Blank, V.D., Buga, S.G., Serebryanaya, N.R., Dubitsky, G.A., Sulyanov, S.N., Popov, M.Yu., Denisov, V.N., Ivlev, A.N., Mavrin, B.N. Phase transformations in solid

- C_{60} at high pressure-high temperature treatment and structure of 3D polymerized fullerites. // *Phys. Lett. A.* – 1996. – Vol. 220. – P. 149-157.
111. Blank, V.D., Dubitsky, G.A., Serebryanaya, N.R., Mavrin, B.N., Denisov, V.N., Buga, S.G. Structure and properties of C_{60} and C_{70} phases produced under 15 GPa pressure and high temperature. // *Physica B.* – 2003. – Vol. 339. – P. 39-44.
 112. Бланк, В.Д., Гоголинский, К.В., Денисов, В.Н., Ивденко, В.А., Маврин, Б.Н., Серебряная, Н.Р., Сульянов, С.Н. Механические, структурные и спектроскопические свойства фаз фуллерита C_{70} , полученных при высоком давлении со сдвиговой деформацией. // *Журнал технической физики.* – 2002. – Том 72. – С. 49-53.
 113. Hodeau, J.L., T.J.M., Bouchet-Fabre B., Nunez-Regueiro M., Capponi J. J., Perroux M. High-pressure transformations of C_{60} to diamond and sp^3 phases at room temperature and to sp^2 phases at high temperature. // *Phys. Rev. B.* – 1994. – Vol. 50. – P. 10311-10314.
 114. Rao, A.M., Zhou, P., Wang, K.-A., Hager, G.T., Holden, J.M., Wang, Y., Lee, W.-T., Bi, X.-X., Eklund, P.C., Cornett, D.S., Duncan, M.A., Amster, I.J. Photoinduced Polymerization of Solid C_{60} Films. // *Science.* – 1993. – Vol. 259. – P. 955-957.
 115. Kuzmany H., Winter J., Burger B. Polymeric fullerenes. // *Synthetic Metals.* – 1997. – Vol. 85. – P. 1173-1177.
 116. Yamawaki, H., Yoshida, M., Kukudate, Y., Usuda, S., Yokoi, H., Fujiwara, S., Aoki, K, Ruoff, R., Malhotra, R., Lorents D. Infrared study of vibrational property and polymerization of C_{60} and C_{70} under pressure. // *J. Phys. Chem.* – 1993. – Vol. 97. – P. 11161-11163.
 117. Bashkin, I.O., Rashchupkin, V.I. Gurov, A.F., Moravsky, A.P., Rybchenko, O.G., Kobelev, N.P., Soifer, Ya.M., Ponyatovskii, E.G., A new phase transition in the T-P diagram of C_{60} fullerite. // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1994. – Vol. 6. – P. 7491-7498.
 118. Persson, P.-A., Edlund, U., Jacobsson, P., Johnels, D., Soldatov, A., Sundqvist, B. NMR and Raman characterization of pressure polymerized C_{60} . // *Chem. Phys. Lett.* – 1996. – Vol. 258. – P. 540-546.
 119. Kozlov, M.E., Hirabayashi, M., Nozaki, K., Tokumoto, M., Ihara, H. Transformation of C_{60} fullerenes into a superhard form of carbon at moderate pressure. // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. 66. – P. 1199-1201.
 120. Bennington, S.M., Kitamura, N., Cain, M.G., Lewis, M.H., Wood, R.A., Fukumi, A.K., Funakoshi, K. In-situ diffraction measurement of the polymerization of C_{60} at high temperatures pressures. // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2000. – Vol. 12. – P. L451-L456.
 121. Wood, R.A., Lewis, M.H., West, G., Benington, S.H., Cain, M.G., Kitamura, N. Transmission electron microscopy, electron diffraction and hardness studies of high-pressure and high-temperature treated C_{60} . // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2000. – Vol. 12. – P. 10411-10412.
 122. Biljakovic, K., Kozlov, M., Staresinic, D., Saint-Paul, M. The amorphous nature of C_{60} hard carbon manifested in its specific heat, sound velocity and heat conduction. // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2002. – Vol. 14. – P. 6403-6412.
 123. Lasjaunias, J.C., Saint-Paul, M., Bilusic, A., Smontara, A., Gradecak, S., Tonejc, A.M., Tonejc, A., Kitamura, N. Acoustic and thermal transport properties of hard carbon formed from C_{60} fullerene. // *Phys. Rev. B.* – 2002. – Vol. 66. – P. 014302 (11 pages).
 124. Brazhkin, V.V., Glazov, A.G., Mukhamadiarov, V.V., Gromnitskaya, E.L., Lyapin, A.G., Popova, S.V., Stalgorova, O.V. Elastic Properties of Carbon Phases Obtained from C_{60} under Pressure: The First Example of Anisotropic Disordered Carbon Solid. // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2002. – Vol. 14. – P. 10911-10915.
 125. Sundqvist, B. Fullerenes under high pressure. In: *Fullerenes: chemistry, physics and technology* / Kadish, K.M., Ruoff, R.S. (eds.). - New York, J Wiley & Sons. – 2000.

126. Blank, V.D., Kulnitskiy, B.A., Dubitsky, G.A., Alexandrou, I. The Structures of C₆₀-phases, formed by thermobaric treatment: HREM-studies. // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. – 2005. – Vol. 13. – P. 167-177.
127. Sood, A.K., Teredesai, P.V., Muthu, D.V.S., Sen, R., Govindaraj, A., Rao, C.N.R. Pressure Behavior of Single-Wall Carbon Nanotube Bundles and Fullerenes: A Raman Study. // Phys. Stat. Sol. (b). – 1999. – Vol. 215. – P. 393-401.
128. Venkateswaran, U.D., Rao, A.M., Richter, E., Menon, M., Rinzler, A., Smalley, R.E., Eklund, P.C. Probing the Single-Wall Carbon Nanotube Bundle: Raman Scattering under High Pressure. // Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 59. – P. 10928-10934.
129. Peters, M.J., McNeil, L.E., Lu, J.P., Kahn, D. Structural Phase Transition in Carbon Nanotube Bundles under Pressure. // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 61. – P. 5939-5944.
130. Teredesai, P.V., Sood, A.K., Muthu, D.V.S., Sen, R., Govindaraj, A., Rao, C.N.R. Pressure-Induced Reversible Transformation in Single-Wall Carbon Nanotube Bundles Studied by Raman Spectroscopy. // Chem. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 319. – P. 296-302.
131. Merlen, A., Bendiab, N., Toulemonde, P., Aouizerat, A., San Miguel, A., Sauvajol, J.L., Montagnac, G., Cardon, H., Petit, P. Resonant Raman Spectroscopy of Single-Wall Carbon Nanotubes under Pressure. // Phys. Rev. B. – 2005. Vol. 72. – P. 035409 (6 pages).
132. Tang, J., Qin, L.-C., Sasaki, T., Yudasaka, M., Matsushita, A., Iijima, S. Compressibility and Polygonization of Single-Walled Carbon Nanotubes under Hydrostatic Pressure. // Phys. Rev. Lett. – 2000. – Vol. 85. – P. 1887-1889.
133. Sharma, S.M., Karmakar, S., Sikka, S.K., Teredesai, P.V., Sood, A.K., Govindaraj, A., Rao, C.N.R. Pressure-Induced Phase Transformation and Structural Resilience of Single-Wall Carbon Nanotube Bundles. // Phys. Rev. B. – 2001. - Vol. 63. – P. 205417 (5 pages).
134. Popov, M., Kyotani, M., Nemanich, R.J., Koga, Y. Superhard Phase Composed of Single-Wall Carbon Nanotubes. // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 65. – P. 033408 (4 pages).
135. Popov, M., Kyotani, M., Koga, Y. Superhard Phase of Single-Wall Carbon Nanotube: Comparison with Fullerite C₆₀ and Diamond. // Diamond Relat. Mater. – 2003. – Vol. 12. – P. 833-839.
136. Blank, V.D., Denisov, V.N., Kirichenko, A.N., Lvova, N.A., Martyushov, S.Y., Mavrin, B.N., Popova, D.M., Popov, M.Y., Tat'yanin, E.V., Zakhidov, A.A. Nanostructured Superhard Carbon Phase Obtained under High Pressure with Shear Deformation from Single-Wall Nanotubes Hipco. // Physica B: Condens. Matt. – 2006. - Vol. 382. – P. 58-64.
137. Wang, Z., Zhao, Y., Tait, K., Liao, X., Schiferl, D., Zha, C., Downs, R.T., Qian, J., Zhu, Y., Shen, T. A Quenchable Superhard Carbon Phase Synthesized by Cold Compression of Carbon Nanotubes. // Proc. National Academy of Sciences of the USA. – 2004. - Vol. 101. – P. 13699-13702.
138. Khabashesku, V.N., Gu, Z., Brinson, B., Zimmerman, J.L., Margrave, J.L., Davydov, V.A., Kashevarova, L.S., Rakhmanina, A.V. Polymerization of Single-Wall Carbon Nanotubes under High Pressures and High Temperatures. // J. Phys. Chem. B. – 2002. – Vol. 106. – P. 11155-11162.
139. Molodets, A., Golyshev, A., Zhukov, A., Muradyan, V., Pisarev, S., Shul'ga, Y., Fortov, V. Structural and Morphological Changes Induced by Intense Shock Waves in Carbon Nanotubes. // Nanotechnologies in Russia. – 2008. – Vol. 3. – P. 697-703.
140. Чайковский, Э.Ф., Розенберг, Г.Х. Фазовая диаграмма углерода и возможность получения алмаза при низких давлениях // ДАН СССР. – 1984. – Т. 279. – С. 1372-1375.
141. Shenderova, O.A., Zhirnov, V.V., Brenner, D.W. // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. – 2002. – Vol. 27. – P. 227-356.
142. Viccelli, J.A., Ree, F.H. Carbon particle phase transformation kinetics in detonation waves. // J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 88. – P. 683-690.

143. Danilenko, V.V. Specific Features of Synthesis of Detonation Nanodiamonds. // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2005. – Vol. 41. – P. 577-588.
144. Vereshchagin, A.L. Phase Diagram of Ultrafine Carbon. // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2002. – Vol. 38. – P.358-359.
145. Бланк, В.Д., Кацай, М.Я. Современные представления фазовых диаграмм макро- и наноуглерода. // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2010. - Том 53. – С. 17-27.
146. Бражкин, В.В. Метастабильные фазы, фазовые превращения и фазовые диаграммы в физике и химии. // Успехи физических наук. – 2006. – Том 176. – С. 745-750.
147. Wang, L., Liu, B., Li, H., Yang, W., Ding, Y., Sinogeikin, Y.Meng, Liu, Z., Zeng, X.C., Mao, W.L. Long-Range Ordered Carbon Clusters: A Crystalline Material with Amorphous Building Blocks. // Science. – 2012. – Vol. 337. – P. 825-828.
148. Blank, V.D., Denisov, V.N., Kirichenko, A.N., Kulnitskiy, B.A., Martushov, S.Yu., Mavrin, B.N., Perezhogin, I.A. High pressure transformation of single-crystal graphite to form molecular carbon-onions. //Nanotechnology. – 2007. – Vol.18. – P.345601 (4 pages).
149. Nathan, M.I., Smith, J.E., Tu, K.N. Raman spectra of glassy carbon. // J. Appl. Phys. – 1974. – Vol. 45. – P. 2370.
150. Давыдов, В.А., Ширяев, А.А., Рахманина, А.В., Филоненко, В.П., Васильев, А.В., Отре, С., Агафонов, В.Н., Хабашеску, В.Н. Полиэдральные наноразмерные частицы углерода при высоких давлениях. // Письма в ЖЭТФ. – 2009. – Vol. 90. – P. 861-865.
151. Wang, X., Zhang, G.M., Zhang, Y.L., Li, F.Y., Yu, R.C., Jin, C.Q., Zou, G.T. Graphitization of glassy carbon prepared under high temperatures and high pressures. // Carbon. – 2003. – Vol. 41. – P. 179-198.
152. Nakayama, A., Iijima, S., Koga, Y. Compression of polyhedral graphite up to 43 GPa and x-ray diffraction study on elasticity and stability of the graphite phase. // Applied physics letters. – 2004. – Vol. 84. – P. 5112-5114.
153. Wang, X., Bao, Z.X., Zhang, Y.L., Li, F.Y., Yu, R.C., Jin, C.Q. High pressure effect on structural and electrical properties of glassy carbon. Journal of applied physics. – 2003. – Vol. 93. – P. 1991-1994.
154. Li, M., Guo, J., Xu, B. Superelastic carbon spheres under high pressure. // Applied physics letters. – 2013. – Vol. 102. – P. 121904 (3 pages).
155. Guo, J.J., Liu, G.H., Wang, X.M., Fujita, T., Xu, B.S., Chen, M.W. High-pressure Raman spectroscopy of carbon onions and nanocapsules. // Applied physics letters. – 2009. – Vol. 95. – P. 051920 (3 pages).
156. Губин, С.П., Кокшаров, Ю.А., Хомутов, Г.Б., Юрков, Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение свойства. //Успехи химии. – 2005. – Vol.74. – P.539-574.
157. Pol, V.G., Pol, S.V., Gedanken, A. Semiconducting, Magnetic or Superconducting Nanoparticles Encapsulated in Carbon Shells by RAPET Method. // Carbon – Sci. Tech. 1. – 2008. – P. 46-56.
158. Sun, X-C., Reyes-Gasga, J., Dong, X.L. Formation and microstructure of carbon encapsulated superparamagnetic Co nanoparticles. // Molecular Physics. – 2002. – Vol. 100. – P. 3147-3150.
159. Huh, S.H., Nakajima, A. Laser synthesis and magnetism of amorphous iron and cobalt carbide nanoparticles with carbon onion. // Journal of applied physics. – 2006. – Vol. 99. – P. 064302 (5 pages).
160. Leonowicz, M., Wozniak, M., Shulga, Y.M., Muradyan, V.E., Liu, Z., Davies, H.A., Kaszuwara, W., Grabski, J. Structure and magnetic properties of nanoparticles encapsulated in carbon shells. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2005. – Vol. 294. – P. e57–e62.

161. Banhart, F., Grobert, N., Terrones, M., Charlier, J.-C., Ajayan, P.M. Metal atoms in carbon nanotubes and related nanoparticles. // *International Journal of Modern Physics B*. – 2001. – Vol. 15. – P. 4037-4069.
162. Wang, X., Xu, B., Liu, X., Ichinose, H. Analysis of ultrastructures in Fe-encapsulating onion-like fullerenes. // *Journal of Electron Microscopy*. – 2006. – Vol. 55. – P. 13-16.
163. Wang, C.F., Wang, J.N., Sheng, Z.M. Solid-Phase Synthesis of Carbon-Encapsulated Magnetic Nanoparticles. // *J. Phys. Chem. C*. – 2007. – Vol. 111. – P. 6303-6307.
164. Rao, C.N.R., Govindaraj, A., Sen, R., Satishkumar, B.C. Synthesis of multi-walled and single-walled nanotubes, aligned-nanotube bundles and nanorods by employing organometallic precursors. // *Mater. Res. Innovat.* – 1998. – Vol. 2. – P. 128-141.
165. Panchkarla, L.S., Govindaraj, A. Carbon nanostructures and graphite-coated metal nanostructures obtained by pyrolysis of ruthenocene and ruthenocene-ferrocene mixtures. // *Bull. Mater. Sci.* – 2007. – Vol. 30. – P. 23-29.
166. Liu, S., Tang, X., Mastai, Y., Felner, I., Gedanken, A. Preparation and characterization of iron-encapsulating carbon nanotubes and nanoparticles. // *J. Mater. Chem.* – 2000. – Vol. 10. – P. 2502-2506.
167. Lu, Y., Zhu, Z., Liu, Z. Carbon-encapsulated Fe nanoparticles from detonation-induced pyrolysis of ferrocene. // *Carbon*. – 2005. – Vol. 43. – P. 369-374.
168. Wu, W., Zhu, Z., Liu, Z., Xie, Y., Zhang, J., Hu, T. Preparation of carbon-encapsulated iron carbide nanoparticles by an explosion method. // *Carbon*. – 2003. – Vol. 41. – P. 317-321.
169. Blank, V.D., Kulnitskiy, B.A., Batov, D.V., Bangert, U., Gutierrez-Sosa, A., Harvey, A.J. Transmission electron microscopy studies of nanofibers formed on Fe₇C₃-carbide. // *Diamond and Related Materials*. – 2002. – Vol. 11. – P. 931-934.
170. Scott, H.P., Williams, Q., Knittle, E. Stability and equation of state of Fe₃C to 73 GPa: implications for carbon in the Earth's core. // *Geophys. Res. Lett.* – 2001. – Vol. 28. – P. 1875-1878.
171. Nakajima, Y., Takahashi, E., Suzuki, T., Funakoshi, K. "Carbon in the core" revisited. // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. – 2009. – Vol. 174. – P. 202-211.
172. Mookherjee M., Nakajima Y., Steinle-Neumann G., Glazyrin K. Wu X., Dubrovinsky L., McCammon C., Chumakov A. High-pressure behavior of iron carbide (Fe₇C₃) at inner core conditions. // *Chemistry and Physics of Minerals and Rocks*. – 2011. – Vol. 116. – P. B04201 (13 pages).
173. Kim, T.K. and Takahashi. M, Appl. New Magnetic Material Having Ultrahigh Magnetic Moment. // *Phys. Lett.* – 1972. – Vol. 20. – P. 492-494.
174. Komuro, M., Kozono, Y., Hanazono, M., Sugita, Y. Epitaxial growth and magnetic properties of Fe₁₆N₂ films with high saturation magnetic flux density. // *J. Appl. Phys.* – 1990. – Vol. 67. – P. 5126 (5 pages).
175. Sugita, Y., Takahashi, H., Komuro, M., Iharashi. M. Magnetic and electrical properties of single-phase, single-crystal Fe₁₆N₂ films epitaxially grown by molecular beam epitaxy. // *J. Appl. Phys.* – 1994. – Vol. 79. – P. 5576-5581.
176. Wang, J.-P., Ji, N., Liu, X., Xu, Y., Sanchez-Hanke, C. Origin of Giant Saturation Magnetization in Fe₁₆N₂ thin film. // *American Physical Society, APS March Meeting 2010, March 15-19, 2010, abstract #T33.003*.
177. Naganuma, H., Nakatani, R., Endo, Y., Kawamura, Y., Yamamoto, M. Magnetic and electrical properties of iron nitride films containing both amorphous matrices and nanocrystalline grains. // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2004, - Vol. 5. – P. 101-106.
178. Шешин Е.П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. — М.: МФТИ, 2001. 288 – с.
179. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства. // *УФН*. – 2002. – Том 172. – С . 401-438.

180. Obraztsov, A.N. Vacuum electronic applications of nano-carbon materials. // in book Nanoengineered Nanofibrous Materials. / Ed. Guceri, S., Gogotsi, Yu., Kuznetsov, V. – Kluwer Acad. Publ, 2004. – P. 329-339.
181. Carey, J.D., Silva, S.R.P. Nanostructured Materials for Field Emission Devices. // in book Carbon Nanomaterials. / Ed. Gogotsi, Yu. – Taylor and Francis Group, LLC. – 2006. – P. 275-294.
182. В.Д. Чеканова, А.С. Фиалков. Стеклоуглерод. Получение, свойства, применение. // Успехи химии. – 1971. – Том 40. – С. 777-805.
183. J. Yamada, Nucl. Engng., 9, 41 (1963). Перевод ВИНТИ 46155/4.
184. Англ. пат. 860342 (1961); РЖХим., 1961, 17К28.
185. Zittel, H.E., Miller, F.J. A Glassy-Carbon Electrode for Voltammetry. // Analyt. Chem. – 1965. – Vol. 37. – P. 200-203.
186. Swabe, K., Gens, H.J. // Chem. Technik. – 1967. – Vol. 19. – P. 309.
187. Разработка стекловидного углеродистого материала фирмой «Плесси», Перев. ВИНТИ 50998/5 из журн. Metallurgica, 67, 208 (1963).
188. B. Findeisen. // Die Technik. – 1968. – Vol. 23. – P. 302.
189. Bright future forecast for new carbon. New Scientist, 36, 761 (1967).
190. С. Ямада, Перевод ВИНТИ № 38554/4 из журн.: Кагаку то корё, 16, 52 (1963).
191. Pol, V.G., Pol, S.V., Gedanken, A. Semiconducting, Magnetic or Superconducting Nanoparticles Encapsulated in Carbon Shells by RAPET Method. // Carbon – Sci. Tech. 1. – 2008. – P. 46-56.
192. Chikazumi, S., Taketomi, S., Ukita, M., Mizukami, M., Miyajima, H., Setogawa, M., Kurihara, Y. Physics of magnetic fluids. // J. Magn. Magn. Mater. – 1987. – Vol. 65. – P. 245-251
193. Hyeon, T. Chemical synthesis of magnetic nanoparticles. // Chem. Commun. – 2003. – P. 927-934.
194. Blank, V.D., Buga, S.G., Dubitsky, G.A., Gogolinsky, K.V., Prokhorov, V.M., Serebryanaya, N.R., Popov, V.A. High-Pressure Synthesis of Carbon Nanostructured Superhard Materials. // In: Topics in Applied Physics. Volume 109. / Eds. Mansoori, G.A., George, T.F., Assoufid, L., Zhang, G. – Springer, 2007.
195. Decker, D.L., Bassett, W.A., Merrill, L., Hall, H.T., Barnett, J.D. High-Pressure Calibration: A Critical Review. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1972. – Vol. 1. – P. 1-79.
196. Blank, V.D., Gorlov, I.G., Hutchison, J.L., Kiselev, N.A., Ormont, A.B., Polyakov, E.V., Sloan, J., Zakharov, D.N., Zybtsev, S.G.. The structure of nanotubes fabricated by carbon evaporation at high gas pressure. // Carbon. – 2000. – Vol. 38. – P. 1217-1240.
197. Гоголинский, К.В., Львова, Н.А., Усеинов, А.С. Применение сканирующих зондовых микроскопов и нанотвердомеров для изучения механических свойств твердых материалов на наноуровне. // Заводская лаборатория. – 2007. – Том 73. – С. 28-36.
198. Золотникова, Г.С., Соловьев, В.В., Гоголинский, К.В., Усеинов, А.С. Исследование влияния различных источников на суммарную погрешность измерения твердости методом измерительного наноиндентирования. // Измерительная техника. – 2013. – Том 2. – С. 32-36.
199. Шешин, Е.П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. – Издательство: МФТИ, 2001 – 288 с.
200. Ястребов, С.Г., Иванов-Омский, В.Л. Особенности рентгеновской дифракции углеродных луковичных структур // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Том. 41. – С. 1451-1454.
201. Дубицкий, Г.А., Серебряная, Н.Р., Бланк, В.Д., Скрылева, Е.А., Кульницкий, Б.А., Маврин, Б.Н., Аксененков, В.В., Баграмов, Р.Х., Денисов, В.Н., Пережогин, И.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2010. – Том. 53. – С. 49-59.

202. Bacsá, W.S., de Heer, W.A., Ugarte, D., Chatelain, A. Raman spectroscopy of closed-shell carbon particles. // *Chem. Phys. Lett.* – 1993. – Vol. 211. – P. 346-352.
203. Obratsova, E.D., Fujii, M., Hayashi, S., Kuznetsov, V.L., Butenko, Yu.V., Chuvilin, A.L. Raman identification of onion-like carbon. // *Carbon.* – 1998. – Vol. 36. – P. 821-826.
204. Roy, D., Chhowalla, M., Wang, H., Sano, N., Alexandrou, I., Clyne, T.W., Amaratunga, G.A.J. Characterisation of carbon nano-onions using Raman spectroscopy. // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. Vol. 373. – P. 52-56.
205. Guo, Y., Goddard III, W.A. Is carbon nitride harder than diamond? No, but its girth increases when stretched (negative Poisson ratio). // *Chem. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. 237. – P. 72-76.
206. Tuinstra, F., Koenig, J.L. Raman Spectrum of Graphite. // *J. Chem. Phys.* – 1970. – Vol. 53. – P. 1126-1130.
207. Mochida, I., Egashira, M., Korai, Y., Yokogawa, K. Structural changes of fullerene by heat-treatment up to graphitization temperature. // *Carbon.* – 1997. – Vol. 35. – P. 1707-1712.
208. Harris, P.J.F. Solid state growth mechanisms for carbon nanotubes. // *Carbon.* – 2007. – Vol. 45. – P. 229-239.
209. Harris, P.J.F., Tsang, S.C., Claridge, J.B., Green, M.L.H. High-resolution electron microscopy studies of a microporous carbon produced by arc-evaporation. // *J. Chem. Soc-Faraday Trans.* – 1994. – Vol. 90. – P. 2799-2802.
210. Parkhomenko, Yu.N., Skryleva, E.A., Serebryanaya, N.R., Blank, V.D., Buga, S.G., Kulniskiy, B.A. // In: *Nanotechnologies in the area of physics, chemistry and biotechnology, Fifth ISTC SAC Seminar, St. Petersburg, Russia, May 27–29.* – 2002. – P. 333.
211. Skryleva, E.A., Shulga, N.Yu. XPS Characterization Onion-Like Carbon from Nanodiamonds and Carbon Structure from Onion-Like Carbon after High-Pressure High-Temperature Treatment. // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.* – 2012. – Vol. 20. – P. 459-462.
212. Gago, R., Abrasonis, V., Jiménez, I., Möller, W. Growth mechanisms and structure of fullerene-like carbonbased thin films: superelastic materials for tribological applications. // In: *Fullerene Research Advances / Ed. Kramer, C.N.* – Nova Science Publishers, Inc. 2008. – P. 145-181.
213. Chernogorova, O., Drozdova, E., Ovchinnikova, I., Soldatov, A.V., Ekimov, E. Structure and properties of superelastic hard carbon phase created in fullerene-metal composites by high temperature-high pressure treatment. // *J. Appl. Phys.* – 2012. – Vol. 111. – P. 112601 (5 pages).
214. Gong, J., Wang, J., Guan, Z. Indentation toughness of ceramics: A modified approach. // *J. Mater. Sci.* – 2002. – Vol. 37. – P. 865-869.
215. Bozanic, A., Majlinger, Z., Petravic, M., Gao, Q., Llewellyn, D., Crotti, C., Yang, Y.-W., Kim, B. Characterisation of molecular nitrogen in ion-bombarded compound semiconductors by synchrotron-based absorption and emission spectroscopies // *Vacuum.* – 2009. – Vol. 84. – P. 37-40.
216. Okotrub, A.V., Bulusheva, L.G., Kudashov, A.G., Belavin, V.V., Vyalikh, D.V., Molodtsov, S.L. Orientation ordering of N₂ molecules in vertically aligned CN_x nanotubes. // *Appl. Phys. A.* – 2009. – Vol. 94. – P. 437-443.
217. Beamson, G., Briggs, D. High resolution XPS of organic polymers - the scienta ESCA 300 Database. – John Wiley & Sons, Ltd. Chichester, 1992. – 295 P.
218. Ronning, C., Felderman, H., Merk, R. Carbon nitride deposited using energetic species: A review on XPS studies. // *Phys. Rev. B.* – 1998. – Vol. 58. – P. 2207-2215.
219. Jack, K.H. The Occurrence and the Crystal Structure of α -Iron Nitride; a New Type of Interstitial Alloy Formed during the Tempering of Nitrogen-Martensite. // *Proc. R. Soc. Lond. A.* – 1951. – Vol. 208. – P. 216-224.

220. Singh, J.P., Tang, F., Karabacak, T., Lu, T.-M., Wang, G.-C., Enhanced cold field emission from <100> oriented β -W nanoemitters. // J. Vac. Sci. Technol., B. – 2004. – Vol. 22. P. 1048-1051.
221. Zhou, J., Xu, N.-S., Deng, S.-Z., Chen, J., She, J.-C., Wang, Z.-L. Large-Area Nanowire Arrays of Molybdenum and Molybdenum Oxides: Synthesis and Field Emission Properties. // Adv. Mater. – 2003. – Vol. 15. – P. 1835-1840.
222. Lee, C.J., Lee, T.J., Lyu, S.C., Zhang, Y., Ruh, H., Lee, H.J. Field emission from well-aligned zinc oxide nanowires grown at low temperature. // Appl. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 81. – P. 3648-3650.
223. Xiang, B., Zhang, Y., Wang, Z., Luo, X.H., Zhu, Y.W., Zhang, H.Z., Yu, D.P., Field-emission properties of TiO_2 nanowire arrays. // J. Phys. D: Appl. Phys. - 2005. – Vol. 38. – P. 1152-1155.
224. Johnson, S., Markwitz, A., Rudolphi, M., Baumann, H., Oei, S.P., Teo, K.B.K., Milne, W.I. Field emission properties of self-assembled silicon nanostructures on n- and p-type silicon. // Appl. Phys. Lett. – 2004. – Vol.85. – P. 3277-3279.
225. Jia, H., Zhang, Y., Chen, X., Shu, J., Luo, X., Zhang, Z., Yu, D., Efficient field emission from single crystalline indium oxide pyramids. // Appl. Phys. Lett. – 2003. - Vol. 82. – P. 4146-4148.
226. Косаковская, З.Я., Чернозатонский, Л.А., Федоров, Е.А. Нановолоконная углеродная структура. // Письма в ЖЭТФ. – 1992. – Том 56. – С. 26-30.
227. De Heer, W.A., Chatelain, A., Ugarte, D. A Carbon Nanotube Field-Emission Electron Source. // Science. – 1995. – Vol. 270. – P. 1179-1180.
228. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства. // УФН. – 2002. – Том 172. – С. 401-438.
229. Bonard, J.-M., Salvétat, J.-P., Stockli, T., Forro, L., Chatelain, A. Field emission from carbon nanotubes: perspectives for applications and clues to the emission mechanism. // Appl. Phys. A. – 1999. – Vol. 69. – P. 245-254.

Приложение А

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2485047

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОД-АЗОТНОГО МАТЕРИАЛА

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное
научное учреждение "Технологический институт
сверхтвердых и новых углеродных материалов" (ФГБНУ
ТИСНУМ) (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2011144540

Приоритет изобретения 03 ноября 2011 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Российской Федерации 20 июня 2013 г.

Срок действия патента истекает 03 ноября 2031 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Б.П. Симонов



Приложение Б

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»



УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГБНУ ТИСНУМ

В.Д. Бланк

«17» сентября 2016 г.

ЛАБОРАТОРНЫЙ РЕГЛАМЕНТ

процесса получения компактного углеродного материала
с высоким упругим восстановлением

НУМК.742136.020.ЛР

Срок действия: с 18.09.2016 г.

Заведующий отделом

С.А. Перфилов

«14» октября 2016 г.

Инженер-технолог

А.А. Сичевский

«17» сентября 2016 г.

Разработал

Р.Х. Баграмов

«17» сентября 2016 г.

Име. № подл.	Подп. и дата
Взам. инв. №	Име. № дубл.
Подп. и дата	Подп. и дата

Приложение В

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»



УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГБНУ ТИСНУМ

В.Д. Бланк

«17» сентября 2016 г.

ЛАБОРАТОРНЫЙ РЕГЛАМЕНТ

процесса получения материала,
содержащего наночастицы карбида железа Fe_3C

НУМК.742136.021.ЛР

Срок действия: с 18.09.2016 г.

Заведующий отделом

С.А. Перфилов

«17» 09 2016 г.

Инженер-технолог

А.А. Сичевский

«17» сентября 2016 г.

Разработал

Р.Х. Баграмов

«17» сентября 2016 г.

Име. № подл.	Подп. и дата
Взам. инв. №	Име. № дубл.
Подп. и дата	Подп. и дата

Приложение Г

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГБНУ ТИСНУМ
В.Д. Бланк
«30» 09 2016 г.



Акт испытаний от 30 сентября 2016 года № 34

Объект испытаний: образцы компактного материала с высоким упругим восстановлением, изготовленные в лаборатории Конструкционных и функциональных наноматериалов ФГБНУ ТИСНУМ в период с 19 сентября 2016 г. по 30 сентября 2016 г. в соответствии с лабораторным регламентом НУМК.742136.020.ЛР, разработанным Р.Х. Баграмовым.

Место проведения испытаний: Центр коллективного пользования "Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвердых материалов" (ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ)

Цель испытаний: проверка соответствия объекта испытания требованиям технического задания трехстороннего соглашения от 04.12.2014 между Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, European X-ray Free-Electron Laser Facility GmbH и ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов».

Методика испытаний. В ходе испытаний определялись механические свойства объекта испытания, включая: модуль Юнга E , микротвердость H и упругое восстановление R . Механические характеристики образцов измерялись в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.748-2011 с помощью нанотвердомера "НаноСкан-4D" № ГРСИ 65496-16.

Результаты испытаний приведены в Таблице 1.

Таблица 1 - модуль Юнга E ; микротвердость H ; упругое восстановление R образцов компактного углеродного материала с высоким упругим восстановлением

№ п/п	Обозначение образца	E , ГПа	H , ГПа	R , %
1	ЛСУ-1	57,9	8,6	82,1
2	ЛСУ-2	51,7	7,9	90,0
3	ЛСУ-3	59,4	8,9	81,0
4	ЛСУ-4	58,5	8,2	82,8
5	ЛСУ-5	55,5	8,4	84,2
6	ЛСУ-6	51,1	7,9	90,2
7	ЛСУ-7	53,1	8,1	86,3
8	ЛСУ-8	50,9	7,8	89,0
9	ЛСУ-9	52,3	8,0	89,1
10	ЛСУ-10	50,4	7,7	94,5

Заключение: объект испытания, изготовленный в соответствии с лабораторным регламентом НУМК.742136.020.ЛР, разработанным Р.Х. Баграмовым, удовлетворяют требованиям технического задания трехстороннего соглашения от 04.12.2014 между Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, European X-ray Free-Electron Laser Facility GmbH и ФГБНУ "Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов". Материал пригоден для изготовления рентгеноаморфных блоков установки-источника когерентного синхротронного излучения (Hard X-Ray Self-Seeding Setup for the European XFEL).

Руководитель Центра
коллективного пользования
"Исследования наноструктурных,
углеродных и сверхтвердых материалов"
(ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ), к.ф.-м.н.

 В.М. Прохоров

Приложение Д

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГБНУ ТИСНУМ
В.Д. Бланк
« 30 » сентября 2016 г.



Акт испытаний от 30 сентября 2016 года № 35

Объект испытаний: образцы материала, содержащего наночастицы карбида железа Fe_3C , изготовленные в лаборатории Конструкционных и функциональных наноматериалов ФГБНУ ТИСНУМ в период с 19 сентября 2016 г. по 30 сентября 2016 г. в соответствии с лабораторным регламентом НУМК.742136.020.ЛР, разработанным Р.Х. Баграмовым.

Место проведения испытаний: Центр коллективного пользования "Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвердых материалов" (ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ)

Цель испытаний: проверка соответствия эмиссионные характеристик объекта исследования требованиям, предъявляемым к светоизлучающим устройствам с автоэмиссионными катодами безртутных ламп большой площади для дезинфекции воздуха и воды.

Методика испытаний. В ходе испытаний определены следующие характеристики объекта испытаний: Напряжение начала эмиссии E_1 и результаты теста на работоспособность в течение 500 часов при рабочем токе 50 мА/см^2 . Вольт-амперные характеристики измерялись с помощью установки Tektronix TDS 2012B (№ ГПСИ 32618-06, свидетельство о поверке №2040/2016, действ. до 29.05.2018).

Результаты испытаний приведены в Таблице 1.

Таблица 1 – напряжение начала эмиссии E1 и результаты теста на работоспособность в течение 500 часов при рабочем токе 50 мА/см²

№ п/п	Обозначение образца	E1, В/мкм	Работоспособность, да/нет
1	ЛСУ-1э	1,8	да
2	ЛСУ-2э	1,9	да
3	ЛСУ-3э	1,9	да
4	ЛСУ-4э	2,1	да
5	ЛСУ-5э	2,1	да

Заключение: эмиссионные характеристики объекта исследования соответствуют требованиям, предъявляемым к светонизлучающим устройствам с автоэмиссионными катодами безртутных ламп большой площади для дезинфекции воздуха и воды.

Руководитель Центра
коллективного пользования
"Исследования наноструктурных,
углеродных и сверхтвердых материалов"
(ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ), к.ф.-м.н.



В.М. Прохоров