

На правах рукописи

**ТУРЧАНИНОВ Михаил Александрович**

**МЕХАНИЗМЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЖИДКОГО УГЛЕРОДА,  
ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ПЛАВЛЕНИИ ГРАФИТА ИМПУЛЬСОМ  
ЛАЗЕРА В ГАЗОВЫХ СРЕДАХ С ДАВЛЕНИЕМ ~10 МПа**

Специальность 01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Объединённый институт высоких температур РАН.

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук А.Ю. Башарин

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук Ф.И. Высикайло  
доктор химических наук Б.В. Спицын

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук Институт физики высоких давлений им. Л.Ф.Верещагина

Защита состоится «\_\_\_\_\_» декабря 2010 г. в \_\_\_\_\_ ч. \_\_\_\_\_ мин. на заседании диссертационного совета Д 002.110.02 Учреждения Российской академии наук Объединённый институт высоких температур РАН по адресу: 125412 Москва, ул. Ижорская 13, стр.2, экспозиционный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИВТ РАН.

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2010 г.

Учёный секретарь  
Диссертационного совета  
д.ф.-м.н.

А.Л. Хомкин

© Учреждение Российской академии наук  
Объединённый институт высоких температур РАН, 2010

# ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

## Цель исследования

Диссертационная работа посвящена структуре, формам и механизмам получения метастабильного и наноструктурированного углерода переплавом графита импульсом лазера.

## Актуальность темы

Прогресс науки связан с получением новых материалов, а также новыми методами получения уже известных веществ. Применительно к углероду представляют особый интерес ранее известные и открытые в последнее время метастабильные при нормальных условиях структуры, такие как фуллерен, нанотрубки, наноалмазы, карбин. С другой стороны, из стабильной фазы трехмерно упорядоченного графита совершенной монокристаллической структуры выделен двумерный кристалл графен. Острийные, ступенчатые, с развитой поверхностью нано-структуры, обладают высокой эмиссионной способностью. Углерод с периодическим волнообразным профилем поверхности представляет интерес для микромеханики и микроэлектроники.

Такого рода углеродные структуры получают различными методами, и только потенциал расплавных методов недостаточно исследован. Это связано с экстремально высокими параметрами жидкого углерода (по некоторым данным выше 4800 К и 10 МПа, по другим 4000 К и 0.1 МПа), который остается одним из самых малоизученных расплавов простых веществ. Большой вклад в определение этих параметров внесен работами, выполненными в ОИВТ РАН [1 - 4], но окончательной ясности нет до сих пор, что тормозит продвижение расплавных методов. В некоторой степени это может быть связано с тем, что ряд исследований выполнен с использованием не полностью графитизированных, метастабильных форм углерода, например, стеклоуглерода [5]. С появлением новых физико-химических методов изучения вещества на нано- уровне появляется возможность реализовать новые подходы к этой проблеме и использовать наиболее совершенные квазимонокристаллические формы графита (HOPG).

Термодинамика указывает на возможность получения из жидкого углерода алмаза даже за пределами области его стабильности на фазовой диаграмме углерода. Для этого жидкость должна быть переохлаждена ниже температуры плавления метастабильного алмаза, при которой его потенциал Гиббса сравнивается с потенциалом метастабильной жидкости. Получение других модификаций углерода, за исключением возможно карбина, таким путем проблематично, поскольку их потенциал значительно выше, чем для алмаза.

Выбор методов плавления графита крайне ограничен. Локальный переплав лазерным импульсом умеренной длительности (микро- и мили- секунды) в газостате стоит в одном ряду с взрывом проволок и техникой алмазных наковален. Он позволяет потенциально достичь существенных переохлаждений жидкости в изобарных условиях за счет ее контакта с нерасплавленным графитом.

Многообразие маршрутов затвердевания и конечных форм углерода при таком способе плавления графита связано со следующими обстоятельствами:

1. основные грани графита – плотноупакованная базисная (001) и рыхлая призматическая (100) имеют на порядок различающиеся поверхностные энергии, что позволяет управлять величиной активационного барьера для образования критического зародыша;
2. изобарные условия плавления графита в непосредственной близости к давлению в тройной точке графит–жидкость–пар, позволяют получать слои жидкости, достаточно тонкие для формирования наноструктур;
3. пластическое деформирование графита в зоне кратера, предшествующее плавлению, может сопровождаться появлением дислокаций и характерных структур роста, зарождающихся на дислокациях, слоисто-спирального типа;
4. легкость реализации роста по механизму пар–жидкость–кристалл;
5. возможность получения структур с характерным размером длины волны лазера, имеющих интерференционную волновую природу, так называемых периодических поверхностных структур.

### **Задачи исследования**

1. Уточнить значение давления в тройной точке углерода графит–жидкость–пар ( $p_{TG}$ ) используя квазимонокристаллическую форму графита в качестве исходной.
2. Определить основные механизмы, морфологию и структуру продуктов затвердевания жидкого углерода, полученного локальным плавлением различных граней графита импульсом лазера в условиях газостатических давлений.
3. Определить причины отсутствия переохлаждения при плавлении базисной грани графита.
4. Определить каталитическую способность граней графита по отношению к собственному расплаву.
5. Определить возможность и термодинамические условия получения метастабильного алмаза при затвердевании жидкого углерода.
6. Определить роль жидкой фазы при росте углеродных структур из пара по механизму пар–жидкость–кристалл.

## **Научная новизна работы**

1. Получены данные по давлению в тройной точке углерода графит–жидкость–пар.
2. Впервые показано, что слоисто–спиральный рост из пара на винтовой дислокации по механизму пар–графит осуществляется посредством вторичных винтовых дислокаций, а по механизму пар–жидкость–графит – посредством атомно–гладких террас, заканчивающихся ступенями, смоченными жидким углеродом.
3. Впервые в веществе переплавленного при давлении 12 МПа графита НОРГ (призматическая грань) обнаружены метастабильные фазы алмаз и карбин. Образование метастабильного алмаза объяснено гомогенным зародышеобразованием на фронте затвердевания и переохлаждением жидкости ниже температуры плавления метастабильного алмаза, при которой критический зародыш имеет структуру алмаза.
4. Впервые оценена температура плавления метастабильного алмаза при давлении, близком к давлению в тройной точке углерода графит–жидкость–пар.
5. Построена линия сосуществования метастабильных жидкого углерода и алмаза в диапазоне давлений 12 ГПа – 10 МПа. Данные для диапазона давления 10 МПа – 5 ГПа получены впервые, а для давлений 5 – 12 ГПа согласуются с данными Банди.
6. Впервые измерен краевой угол смачивания базисной грани графита жидким углеродом. Для граней (001) и (100) графита оценен каталитический фактор, определяющий зародышеобразование при гетерогенном процессе.

## **Научная и практическая ценность работы**

Результаты могут быть использованы при решении следующих актуальных задач:

1. найденная совокупность механизмов кристаллизации жидкого углерода может быть использована для надежной идентификации плавления графита по структуре и морфологии продуктов затвердевания в различных процессах;
2. построенная линия сосуществования метастабильных жидкого углерода и алмаза, а также новые данные по давлению в тройной точке углерода могут использоваться при моделировании фазовых превращений в углероде;
3. разработанный подход к оценке температуры плавления алмаза в области стабильности графита и построению линии сосуществования метастабильных жидкого углерода и алмаза к нахождению температур плавления других метастабильных фаз углерода и определению метастабильных продолжений их линий плавления;

4. равновесный характер процесса кристаллизации жидкого углерода на базисной грани НОРГ подтверждает, равновесность измеренной в работе [4] температуры плавления графита;
5. значение краевого угла смачивания жидким углеродом базисной грани графита, оценки поверхностной энергии и каталитического фактора могут быть использованы для разработки фундаментальных основ новых технологий роста углеродных структур заданной формы;
6. предложенный метод роста графита из пара по механизму пар–жидкость–графит для получения атомно-гладких слоев графита для нанотехнологических приложений и интенсификации процессов роста углерода за счет смачивания ростовой ступени жидким углеродом.

### **На защиту выносятся:**

1. Данные по величине давления в тройной точке углерода графит–жидкость–пар, составившей  $p=10.7 \pm 0.2$  МПа.
2. Связь морфологии ростовой террасы, формирующейся при слоисто-спиральном росте графита на винтовой дислокации, и механизма ее образования из углеродного пара: при росте по механизму пар–графит терраса образована эшелонами элементарных ступеней, а по механизму пар–жидкость–графит – атомно-гладкими террасами.
3. Результат определения краевого угла смачивания жидким углеродом базисной грани графита величиной  $40 \pm 10^\circ$ .
4. Наблюдение образования метастабильных твердых фаз алмаза и карбина в результате переплава призматической грани НОРГ импульсом лазера длительностью 1 мс в изобарных условиях с давлением 12 МПа.
5. Механизм гомогенного образования метастабильного алмаза при закалке жидкого углерода путем его переохлаждения ниже температуры плавления метастабильного алмаза.
6. Термодинамическая оценка температуры плавления метастабильного алмаза при давлении 12 МПа величиной  $4160 \pm 50$  К и аналитическая зависимость в форме двухпараметрического уравнения Симона, отражающая параметры области сосуществования стабильных и метастабильных жидкого углерода и алмаза до давления 12 МПа.

### **Достоверность результатов**

Определяется высокой надежностью определенного значения  $p_{ТГ}$  и сопоставлением картин лазерного воздействия на более чем 100 образцах НОРГ в условиях по давлению  $p > p_{ТГ}$  и  $p < p_{ТГ}$  с использованием апробированных методов физико-химического исследования веществ, а также типичностью на-

блюдаемых механизмов для затвердевания расплавов кристаллов слоистой структуры.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, заключения и списка литературы. Работа изложена на 128 стр., включает 71 рис. и список литературы (общее число ссылок 132).

### **Личный вклад автора**

Все изложенные в диссертационной работе результаты, связанные с получением переплавленных образцов, измерениями, термодинамическими расчетами, АСМ исследованиями образцов, интерпретацией спектров комбинационного рассеяния, выполнены автором лично, либо при его непосредственном участии. Сами КР спектры получены коллегами из ИНЭОС РАН, НЦВО при ИОФ РАН, ФИ РАН, ИФХ РАН. Ионное травление образцов выполнено, и их изображение в РЭМ получено в компании «Системы для микроскопии и анализа». Электронографические исследования полученных образцов выполнены и интерпретированы Дубинчуком В.Т. (ФГУП «ВИМС»).

### **Апробация работы и публикации**

Основные результаты исследований, представленные в диссертации, докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: Международная конференция «Уравнения состояния вещества» (2005–2010 г.), п. Эльбрус, Россия; Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (2005, 2009 г.), Москва; Курчатовская молодежная научная школа (2005–2007 г.), Москва; XII Национальная конференция по росту кристаллов НКРК (2006, 2007 г.), Москва; Международная конференция 8th Biennial International Workshop Fullerenes and Atomic Clusters IWFAC (2007 г.), Санкт-Петербург; Международная конференция 8th International Workshop on Subsecond Thermophysics (2007 г.), Москва; XII Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ РКТС-12 (2008 г.), ИМЕТ РАН; XV ежегодная международная научно-технической конференция студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика» (2009 г.), МЭИ, Москва; Второй Международный форум по нанотехнологиям (2009 г.), Москва, ЦВК «Экспоцентр».

Также опубликованы 2 работы в реферируемых изданиях, 2 работы в сборниках трудов конференций и получен патент.

## СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы задачи и объект исследований, научная новизна работы и положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** выполнен анализ имеющихся в научной литературе сведений по формо- и структурообразованию при затвердевании жидкого углерода.

Показано, что ранее эти вопросы затрагивались в основном в связи с исследованиями параметров фазовых равновесий в углероде. Вместе с тем, термодинамика переохлажденного жидкого углерода, особенности гомогенного и гетерогенного зародышеобразования, анализ источников зарождения роста, вопросы смачиваемости и межфазного взаимодействия практически не рассматривались ни в экспериментальном, ни в теоретическом плане. Например, отсутствует необходимый при анализе механизмов затвердевания набор поверхностных свойств жидкого углерода и поверхностей раздела фаз (угол смачивания  $\theta_{ж}$ , поверхностная энергия  $\sigma_{т-ж}$ ).

Анализ работ показал, что образование твердой фазы высокого давления в области стабильности фазы низкого давления из переохлажденной жидкости, известно для Ga, Bi, Se и некоторых сплавов. Наблюдается образование метастабильного углерода при сложных траекториях в фазовом пространстве с заходом в область сверхвысоких давлений. Однако, однозначного вывода о возможности и условиях образования такого углерода из жидкости с давлением ниже давления  $p_{та}$  в тройной точке графит–алмаз–жидкость сделать на основании имеющихся в литературе данных невозможно. Параметры сосуществования метастабильного алмаза и переохлажденной жидкости также известны только для диапазона давлений от  $p_{та}$  до 5 ГПа [6] и не охватывают область газостатических давлений, задаваемых целью настоящего исследования.

Термодинамические предпосылки образования метастабильных фаз из переохлажденных расплавов рассмотрены в трудах Гиббса, Тернбалла, Франка, Чернова, Канна, Скрипова и др. Показано, что метастабильная фаза (МТФ) с энергией Гиббса  $G_{мф}$  может затвердевать из расплава, переохлажденного ниже температуры плавления этой фазы, поскольку для нее выполняется условие  $G_{мф} < G_{мж}$ , где  $G_{мж}$  – потенциал Гиббса переохлажденной жидкости. В конкуренции со стабильной твердой фазой при гомогенном зародышеобразовании МТФ может иметь преимущество, если выполняется следующее условие для поверхностных энергий на границе с жидкостью  $\sigma_{мф} < \sigma_{сф}$ . В случае гетерогенного зародышеобразования МТФ может иметь преимущество, если она лучше смачивается жидкостью, поскольку энергия активации гетерогенного процесса  $\Delta G^*_{гет} = \Delta G^*_{гом} \cdot \eta_{\theta}$  определяется каталитическим фактором:

$$\eta_{\theta} = 1/4 (2 - 3 \cdot \cos \theta_{\text{ж}} + \cos^3 \theta_{\text{ж}}), \quad (1)$$

где  $\theta_{\text{ж}}$  – краевой угол смачивания.

Правомерность продолжения линии плавления веществ в область метастабильных состояний вплоть до нулевых температур без спинодального распада обсуждается в работе [7]. Авторы работы [8] считают, что такое продолжение возможно только до пересечения линии плавления со спинодалью жидкость–пар. Однако, оба значения находятся в области отрицательных давлений. Применимость уравнения Симона к описанию равновесия метастабильных жидкой и твердой фаз показана в работах Скрипова [7].

Однако жидкий углерод, в ряде случаев, переохладить в условиях импульсного лазерного плавления графита не удастся. В работе [4], при измерении температуры кристаллизации жидкого углерода, полученного плавлением базисной грани высокоориентированного графита HOPG при давлении 15 МПа, переохладения не зафиксировано. В аналогичной работе, выполненной на изотропном графите, переохладение было существенным [2].

Как указывалось, экспериментальные данные по давлению в тройной точке углерода графит–жидкость–пар, группируются вокруг значений 0.1 МПа и 10 МПа. Поэтому исследования формы- и структурообразования из жидкого состояния разумно проводить при давлениях, превышающих 10 МПа, при которых существование жидкости не вызывает сомнения. Но разброс данных даже для этой области столь велик (9–13 МПа), что не позволяет планировать эксперименты с тонкими слоями жидкости.

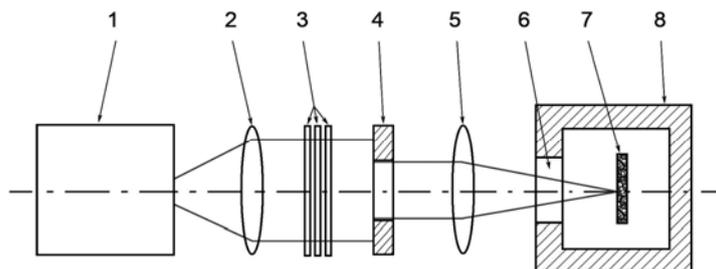
В литературе полностью отсутствуют представления о различии в проявлении механизмов роста пар–кристалл (ПК) и пар–жидкость–кристалл (ПЖК) для однокомпонентного пара углерода и без применения металлических катализаторов.

В заключение главы сформулированы основные задачи исследования, вытекающие из анализа современного уровня состояния проблемы.

**Во второй главе** описана установка для получения образцов затвердевшего жидкого углерода, последовательность проведения эксперимента, результаты наладочных экспериментов, и примененные методы изучения морфологии и структуры полученных образцов.

Для проведения экспериментов была выбрана экспериментальная установка, описанная в работе [4] (**рис. 1**), поскольку надежные доказательства плавления графита на ней были получены ранее температурным контролем процесса нагрева. Основными ее элементами являлись: газостат  $\delta$ , рассчитанный на давление 300 МПа с установленной в нем рабочей ячейкой для крепле-

ния образца 7, импульсный лазер 1 на стекле с неодимом, построенный по схеме неустойчивого резонатора (длина волны  $\lambda = 1.06$  мкм, длительность импуль-



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки:

1 – импульсный лазер; 2 – линза, формирующая параллельный пучок; 3 – набор оптических фильтров; 4 – кольцевая диафрагма; 5 – фокусирующая линза; 6 – окно камеры высокого давления; 7 – образец; 8 – камера высокого давления

са по полуширине 740 мкс), служивший источником неполяризованного излучения. Изображение перетяжки на плоском выходном зеркале лазера 1 с помощью линз 2, 5 и диафрагмы 4 с уменьшением переносилось на образец 7 в виде пятна диаметром  $d \approx 1$  мм. Давление  $p$  нейтрального газа (He или Ar) до 100 МПа в газостате создавалось мембранным компрессором (на схеме не показан). Энергия в импульсе на уровне 10–50 Дж регулировалась набором оптических фильтров 3 с известным пропусканием. В качестве исходных образцов использовался высокоориентированный пиролитический графит марки УПВ-1ТМО, производства НИИ Графит монокроматорного качества с плотностью  $2.2$  г/см<sup>3</sup>, близкой к теоретической плотности графита. Образцы вырезались электроэрозионным способом, а базисная плотноупакованная грань перед экспериментом скалывалась по плоскости (001). Для исследований структуры переплава на этой грани образцы изготавливались в форме параллелепипеда размерами  $5 \times 5 \times 1$  мм<sup>3</sup>, а переплава призматической грани (100) –  $2 \times 3 \times 10$  мм<sup>3</sup>. Исходный образец в рабочей ячейке помещался в газостат, заполняемый до требуемого давления  $p$  инертным газом (He или Ar) и нагревался однократным лазерным импульсом до плавления.

Переплавленная область образца (кратер) исследовалась на следующем стандартном оборудовании: оптическом микроскопе Carl Zeiss в режиме контрастирования по Номарскому с увеличением  $\times 500$ , в атомно-силовом микроскопе (АСМ) Veeco diMultimode V и в растровом электронном микроскопе Quanta 3D FEG. Структура образцов определялась по спектрам комбинационного рассеяния света (КРС) и по картинам дифракции электронов на просвечивающем электронном микроскопе TECNAI-12 с использованием специальной приставки для микродифракции и золота в качестве эталона. Химический анализ об-

разцов выполнялся по характеристическому рентгеновскому излучению с помощью EDAX приставки к растровому микроскопу.

Переплавленные образцы HOPG получали двумя путями: (1) – через пластину из оксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ), установленную в лазерном тракте с зазором в 20 мкм перед образцом; (2) – без пластины. Схема (1) позволила в работе [4] измерить температуру на расплавленной грани (001) HOPG, за счет исключения лазерного пробоя в газопаровом факеле.

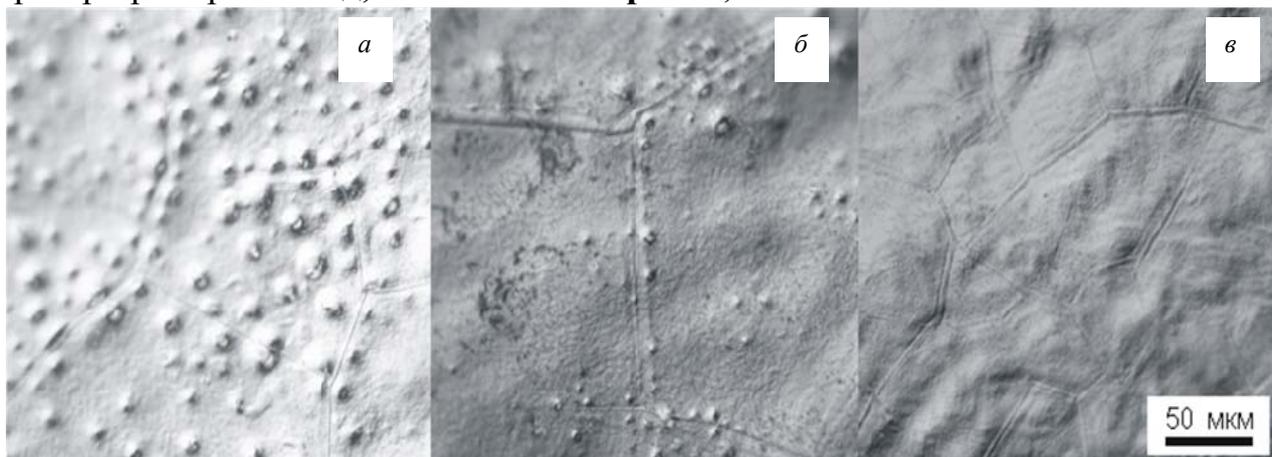
Визуальный анализ образцов HOPG, переплавленных в работе [4] и в настоящей работе по схеме эксперимента (1) при  $p = 15$  МПа, показал сходство основных морфологических особенностей этих образцов. Оказалось, что газопаровой факел, на который указывалось в работе [4], лишь частично поглощает лазерное излучение, так что следы плавления графита были зафиксированы и в экспериментах по схеме (2). Однако данные химического анализа состава вещества образцов показали наличие остаточного кислорода в количестве 5,2 % по весу в экспериментах по схеме (1) и отсутствие остаточного аргона в экспериментах по схеме (2) (гелий, как легкий элемент, методом EDAX не определяется). Это свидетельствует о растворении в расплаве кислорода в первом случае, который присутствовал в паре над  $\text{SiO}_2$  пластиной. Поэтому дальнейшие эксперименты проводились по схеме (2), без кварцевой пластины. Платой за это была невозможность достоверного контроля температуры образца, а преимуществом отсутствие примесей в ростовой среде.

Представление о динамике плавления и затвердевания дает моделирование процесса нагрева по одномерному нестационарному коду, предоставленному Брыкиным М.В., которое показало, что в момент  $t_1$  от начала лазерного импульса формируется волна плавления, движущаяся от поверхности вглубь образца. Эта волна распространяется до точки  $X_m$ . С момента  $t_m$  плавление заканчивается и к поверхности начинает двигаться фронт кристаллизации, который в момент времени  $t_2$  достигает поверхности кратера. Характерные значения величин составили:  $t_1 - t_m = 100$  мкс,  $X_m = 0.8$  мкм,  $t_2 - t_m = 70$  мкс, скорость фронта затвердевания  $V_K = 10$  мм/с,  $dT/dt = 2 \cdot 10^6$  К/с. Моделирование не демонстрирует появления второго фронта затвердевания, направленного от поверхности вглубь расплава, однако на наличие такого фронта указывается в работе [2].

**В третьей главе** рассмотрены основные механизмы затвердевания жидкого углерода, полученного плавлением базисной грани HOPG.

Чтобы разобраться в достаточно сложной морфологии поверхности расплава, затвердевшего на грани (001), отмеченной ранее в работе [4], был искусственно ограничен объем жидкого углерода. Это сделано минимизацией температуры нагрева и приближением давления в газостате к давлению в тройной точке  $p_{\text{ТГ}}$ . Давление  $p_{\text{ТГ}}$  определялось следующим образом.

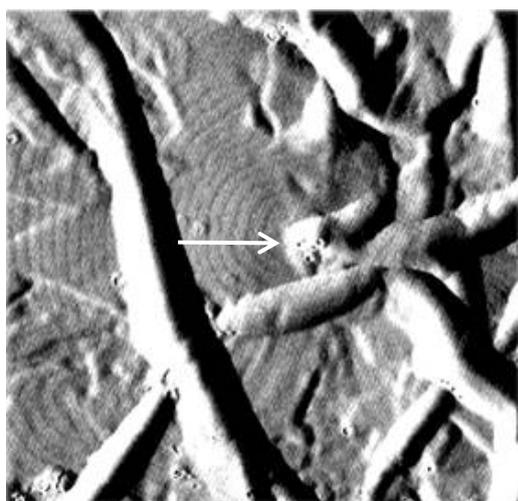
Установлено, что после нагрева НОРГ при давлении гелия  $p_1 = 11.6$  МПа кратер приобретает вид, показанный на **рис. 2, а**.



**Рис. 2.** Поверхность грани (001) НОРГ после лазерного воздействия в оптическом микроскопе. Давление гелия, МПа: *а* – 11.6 ; *б* – 11.2 ; *в* – 10.4

Величина  $p_1$  соответствует давлению, при котором, практически во всех известных экспериментальных работах графит плавился. При этом давлении кратер равномерно покрыт новообразованиями, расположенными с поверхностной плотностью  $3 \cdot 10^3 \text{ мм}^{-2}$ . Но уже при  $p_2 = 11.2$  МПа они формировались преимущественно вдоль канавок термического травления, образовавшихся на стадии нагрева (**рис. 2, б**).

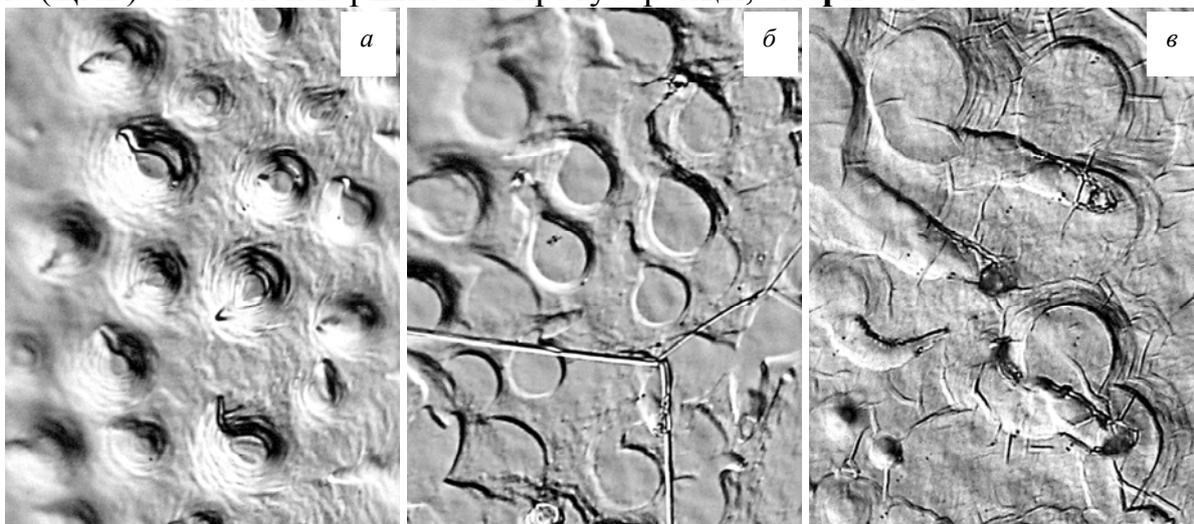
Пороговая величина определялась в результате фиксации величины давления, при котором нагрев не сопровождался появлением новообразований, как на **рис. 2, в** при  $p_3 = 10.4$  МПа. Совместная обработка 10 пороговых значений дала значение  $10.7 \pm 0.2$  МПа.



**Рис. 3.** АСМ изображение размером  $780 \times 780 \text{ нм}^2$  эшелона элементарных ступеней на поверхности расплава, затвердевшего на грани (001) НОРГ при  $p_{\text{He}} = 10.9$  МПа. Слева фрагмент профиля эшелона в направлении стрелки с семью террасами

При  $p = 10.7\text{--}10.9$  МПа в АСМ фиксировались также, невидимые в оптическом микроскопе спиралевидные наноструктурированные эшелонные элементарных ступеней (ЭЭС), показанные на **рис. 3**. Они характеризовались постоянной шириной террасы  $\lambda_{\text{Э}}$  около 20 нм в плоскости осаждения, заканчивающейся ступенями высотой 0.67 нм, совпадающей с параметром «с» элементарной ячейки графита. Высота ЭЭС (толщина слоя) достигала 20 нм. Такие структуры обнаруживаются при росте кристаллов из расплавов и растворов и характерны, например, для дислокационного роста графита из жидкого кальцита в условиях природного метаморфизма. Периодичность ЭЭС Франк объяснил детерминированностью роста размером  $d_{\text{кр}}$  двумерного критического зародыша, возникающего на незарастающей ступени винтовой дислокации [9], связанным с  $\lambda_{\text{Э}}$  соотношением  $d_{\text{кр}} = \lambda_{\text{Э}} / 20$ . Оценка в нашем случае дает значение  $d_{\text{кр}} \sim 1$  нм.

Более детальное рассмотрение показало, что новообразования в кратере на **рис. 2, а; 2, б** можно разделить на три типа: конические (ВХР), цилиндрические (ЦХР) с плоской вершиной и протуберанцы, см. **рис. 4**.



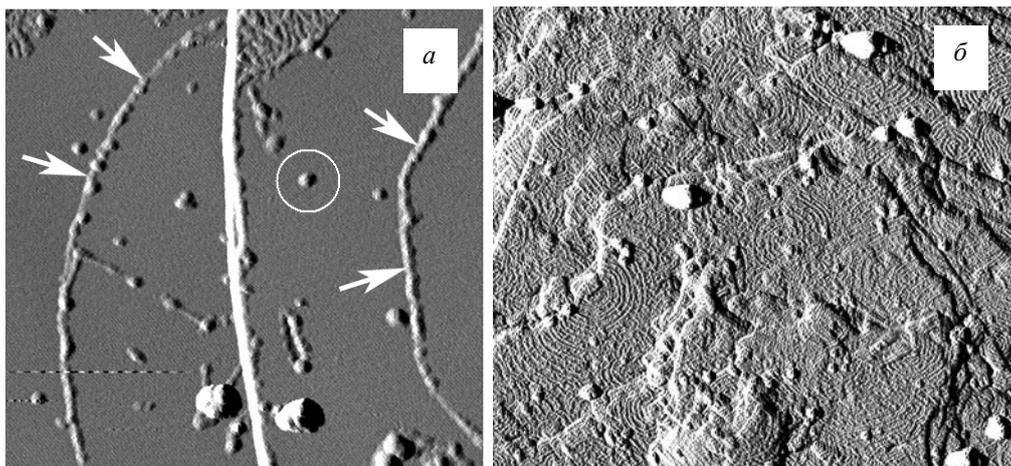
**Рис. 4.** Фрагменты размером  $45 \times 60$  мкм<sup>2</sup> поверхности грани (001) НОРГ, переплавленной при давлении аргона 12 МПа, в оптическом микроскопе:

*а* – вицинальные холмики роста (рост из пара); *б* – затвердевшие капли (рост из жидкости); *в* – протуберанцы (рост из пара)

Применение АСМ к исследованию ВХР и протуберанцев выявило и у них такую же слоистую структуру, что и у ЭЭС. Террасы были атомно-гладкими и заканчивались макро- ступенями, толщиной до нескольких десятков нанометров с каплями затвердевшей жидкости, как показано на **рис. 5**.

Конические структуры, аналогичные ВХР, получены также в опытах с  $p < p_{\text{тг}}$ , при повышении плотности мощности лазерного импульса примерно в 1.5 раза. В этом случае террасы были шероховатыми, их торцы не были смочены жидкостью, а рост террас происходил посредством вторичных эшелонных

элементарных ступеней (ВЭЭС), показанных на **рис. 5, б**. Сравнение длины террас для структур на **рис. 5, а, б** показало, что жидкая капля на ростовой ступени приводит к увеличению скорости роста графита примерно в 10 раз (табл.1). Это связано с лучшей адгезией ростовых частиц к жидкой частице, по сравнению с адгезией на изломе твердой ступени. К анализу роста посредством ВЭЭС может быть применена модель Чернова [10], связывающая возникновение дислокаций с несоответствием при обрастании ростовым фронтом твердой частицы.



**Рис. 5.** АСМ изображение фрагментов размером  $600 \times 600 \text{ нм}^2$  вицинальных холмиков роста на поверхности грани (001) НОРГ:

*а* – с затвердевшей каплей (выделена окружностью) на атомно-гладкой террасе и ступенями, на которых видны затвердевшие капли (показаны стрелками), при давлении гелия  $p_{\text{He}} = 11.2 \text{ МПа}$ ; *б* – с террасами, растущими посредством винтовых дислокаций, при давлении  $p_{\text{He}} = 9 \text{ МПа}$

Анализ совокупности фактов позволил предположить, что ВХР являются часто наблюдаемыми при дислокационном росте кристаллов из пара вицинальными холмиками роста и получены при росте на винтовых дислокациях по ПЖК механизму. Протуберанцы образуются при ускорении такого роста в избранных направлениях за счет понижения температуры кристаллизации расплава вблизи примеси (доля металлических примесей в исходном образце на уровне  $10^{-3} \%$ ) и углерода. ЦХР – затвердевшие капли, собранные силами поверхностного натяжения. По КРС спектрам все новообразования были микрокристаллическим графитом без признаков метастабильных фаз.

Таблица 1

**Особенности механизмов кристаллизации углерода при слоисто-спиральном росте**

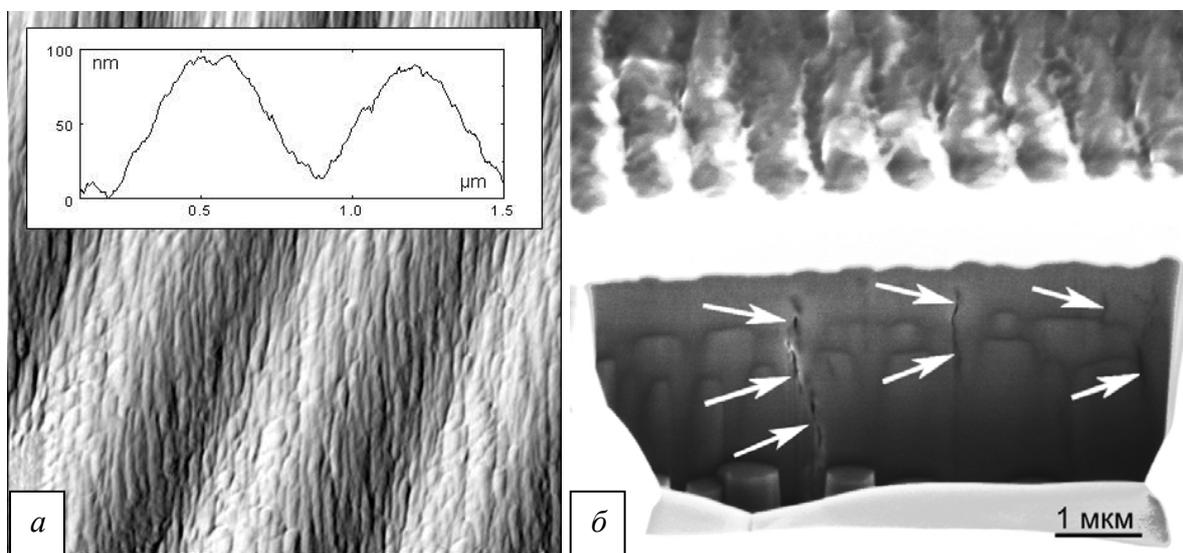
Механизм	$d_{\text{кр}}$ , нм	Поверхность террасы	Скорость роста	Наличие жидкости на ступени роста
ПЖК	1	атомно-гладкая	10 V	+
ПК	2	ВЭЭС	V	–

Наличие порогового давления, в сочетании с различием механизма слоисто-спирального роста графита из пара на винтовой дислокации по обе стороны от порогового давления, позволяет связать величину 10.7 МПа с давлением  $p_{\text{ТГ}} = 10.3$  МПа [6].

**В четвертой главе** рассмотрен механизм затвердевания жидкого углерода, образованного плавлением призматической грани НОРГ, в форме периодических поверхностных структур и структура затвердевшего углерода.

Если механизм затвердевания расплава на базисной грани НОРГ определялся дислокационной структурой графита, то переплав призматической грани не приводил к образованию слоисто-спиральных структур. Это объясняется слабыми  $\pi$ -связями между атомами углерода в радиальном направлении, в котором приложены механические напряжения, связанные с нагревом. Структура графита с порами, вытянутыми по нормали к образцу, видна на поперечном шлифе образца (**рис. 6, б**). При нагреве такая структура работает подобно пружине и демпфирует напряженное состояние.

Достаточно грубая структура поверхности грани служила источником специфических именно для лазерного нагрева структур. Из расплава легко формировались периодические поверхностные структуры (ППС), показанные на **рис. 6**.

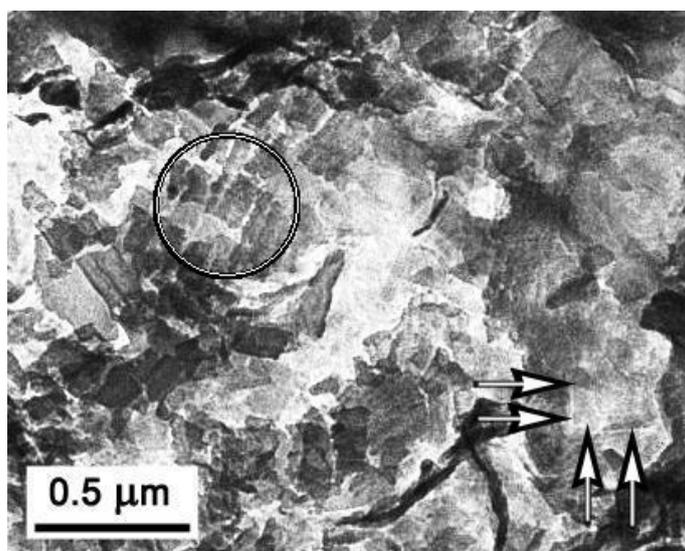


**Рис. 6.** Вид поверхностных периодических структур на грани (100) НОРГ, переплавленной в гелии с давлением 12 МПа:

*а* – в атомно-силовом микроскопе. Скан  $2 \times 2$  мкм<sup>2</sup>. На вставке – профиль поверхности; *б* – поперечный разрез образца пучком ионов галлия в направлении нормали к поверхности. Стрелками показаны внутренние поры

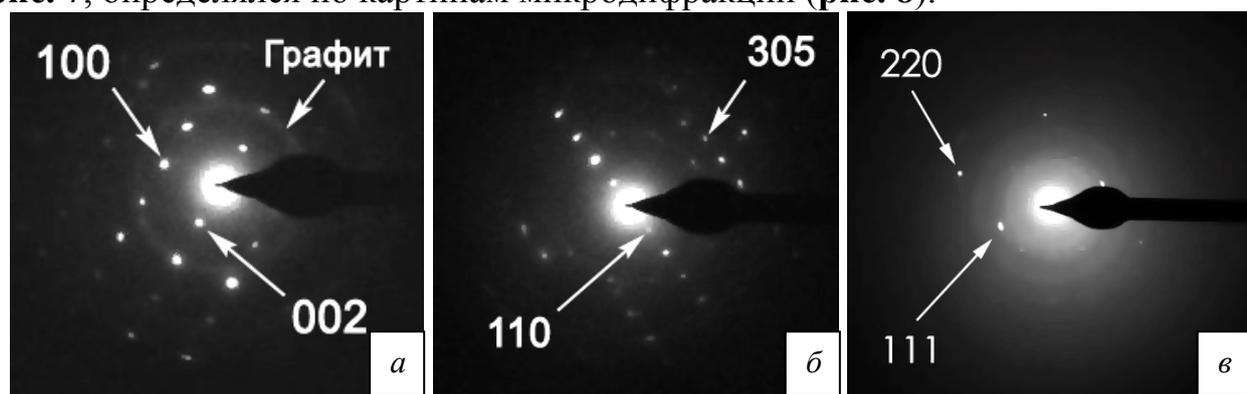
Источником ППС, возникающих, согласно [11], на поверхности жидкости и остающейся в твердом состоянии, является интерференция поляризованного лазерного излучения и поверхностной электромагнитной волны (ПЭВ), возбуж-

даемой на пространственных неоднородностях поверхности. Установлено, что необходимая для возникновения ППС поляризация изначально неполяризованного излучения лазера обеспечивалась при прохождении лучом слоя лазерной плазмы. Период ППС был равен 0.7 мкм, что близко к длине волны лазера  $\lambda = 1.06$  мкм, а глубина рельефа 100 нм. Поверхность имела глобулярную морфологию с характерной длиной глобул 40–80, шириной 10–20 и толщиной 3–6 нм.



**Рис. 7.** Вид ламелей (окружность) и кубических кристаллов (стрелки) углерода из зоны ППС в просвечивающем электронном микроскопе

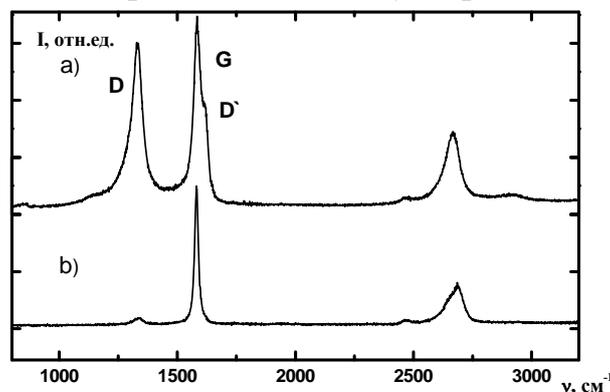
Морфология затвердевшего вещества рассматривалась на просвет на реплике при ускоряющем напряжении 120 кВ (**рис. 7**). Фазовый состав углерода в виде ламеллярных кристаллов и кристаллов кубической формы, отмеченных на **рис. 7**, определялся по картинам микродифракции (**рис. 8**).



**Рис. 8.** Картины микродифракции в областях, отмеченных на **рис. 7** окружностью: *a* – карбин; *б* – чаоит; стрелками: *в* – алмаз

Ламели с длиной до 300 нм давали картину, характерную для плоскостей (100, 002) кристаллов карбина и (110, 305) чаоита, а кубические кристаллы раз-

мерами до 250 нм – для плоскостей (220, 111) алмаза (идентификация фаз проведена Дубинчуком В.Т.). Обнаружены графит с областью когерентного рассеяния (ОКР) электронов 10–15 нм и аморфная графитоподобная фаза с ОКР менее 1 нм. Подтверждение разупорядоченной структуры в зоне, охваченной ППС, получено при изучении КРС спектра, показанного на **рис. 9**. Для спектра отношение  $k=I_D/I_G=1.16$ , где  $I_G$  – интенсивность фундаментальной линии  $E_{2g}$  графита  $1582\text{ см}^{-1}$ ,  $I_D$  – интенсивность дыхательной моды  $A_{1g}$   $1350\text{ см}^{-1}$ , присутствующей только в разупорядоченном  $sp^2$  углероде. Это отношение по известному соотношению Кенига соответствует размеру графеновой плоскости  $L_a = 4.4/k = 5\text{ нм}$ . Необходимо отметить, что измерительный объем в КРС методе захватывает 30 нм в глубину, в то время как микродифракцией исследовались более глубокие подповерхностные слои углерода.



**Рис. 9.** Спектры комбинационного рассеяния света на поверхностной периодической структуре (a) и базисной грани НОРГ (b)

Исходя из классификации, приведенной в работе [12] такой спектр отвечает структуре переходной от графита к нанографиту, но такой же спектр по данным этой работы может иметь структура тетраэдрического  $sp^3$  углерода, полученная или отожденная при высокой температуре.

Таким образом, затвердевшее вещество неоднородно по составу и включает целый ряд метастабильных при нормальных условиях фаз: карбин, чаоит, алмаз, аморфный углерод, тетраэдрический  $sp^3$  углерод. Величины их свободных энергий Гиббса, превышают значение для графита  $\Delta G_i > \Delta G_{гр}$ .

**В пятой главе** построены модели процессов, описанных в Главах 3 и 4 на основе определенных экспериментально поверхностных свойств фазовой границы жидкий углерод – графит.

Краевой угол смачивания жидким углеродом базисной грани графита  $\theta_{ж}$  определялся по методу сидящей капли [13]. Из анализа профилей двадцати частиц затвердевшей жидкости, имеющих форму сферического сегмента (подобных той, что отмечена на **рис. 5, a**) определяли  $\theta_{ТВ}$  по формуле:

$$\theta_{\text{ТВ}} = 2 \operatorname{arctg} \left( \frac{h}{r} \right) \frac{180^\circ}{\pi}, \quad (2)$$

где  $h$  – высота частицы;  $r$  – радиус ее основания. Переход от  $\theta_{\text{ТВ}}$  к  $\theta_{\text{ж}}$  производился с учетом усадки при затвердевании для двух гипотетических случаев затвердевшей структуры – графит и аморфный углерод. При этом наиболее вероятной конечной структурой затвердевшей частицы является аморфный углерод.

Полученная величина  $\theta_{\text{ж}}$  равна  $40 \pm 10^\circ$ . В табл. 2 представлены результаты определения  $\theta_{\text{ж}}$ , каталитического фактора  $\eta_\theta$ , рассчитанного по формуле (1) и удельной свободной поверхностной энергии жидкого углерода  $\sigma_{\text{ж-Г}}$ , рассчитанной по формуле:

$$\sigma_{\text{ж-Г}} = \sigma_{\text{Г-Г}} \frac{2}{1 + \cos \theta_{\text{ж}}}, \quad (3)$$

где  $\sigma_{\text{Г-Г}} = 135 \text{ мДж} / \text{м}^2$  – удельная свободная поверхностная энергия базисной грани графита [14].

Опираясь на приведенные в таблице данные, неустойчивость жидкости на базисной грани НОРГ, приводящая к образованию ЦХР (рис. 4, б), может быть объяснена различием величин поверхностных энергий на межфазной границе  $\sigma_{\text{Г-Г}} < \sigma_{\text{ж-Г}}$ .

Таблица 2

**Поверхностные свойства жидкого углерода на границе с базисной гранью НОРГ**

Предполагаемая структура вещества затвердевшей капли	Плотность	Краевой угол	Поверхностная энергия	Каталитический фактор
	$\rho, \text{ г/см}^3$	$\theta_{\text{ж}}, \text{ град.}$	$\sigma_{\text{ж-Г}}, \text{ мДж/м}^2$	$\eta_\theta$
Графит	2,25	$43 \pm 7$	$157 \pm 8$	0.049
Аморфный углерод	1,8–2,3	$40 \pm 10$	$155 \pm 10$	0.038

На призматической грани с поверхностной энергией  $4,8 \text{ Дж/м}^2$  [14] выполняется обратное соотношение  $\sigma_{\text{Г-Г}} > \sigma_{\text{ж-Г}}$ . Расчет по формуле (1) дает значение  $\eta_\theta \approx 0$  при  $\theta_{\text{ж}} \approx 0$ , соответствующее полному смачиванию и сильному каталитическому влиянию этой грани на процесс кристаллизации. Высокая каталитическая способность грани подтверждается малостью  $d_{\text{кр}} = 1 \text{ нм}$ , см. табл. 1, на торце ростовой ступени ЭЭС, имеющей ту же кристаллографическую ориентацию (100). За счет этого, энергия активации, необходимая для образования зародыша критического радиуса, будет равна  $\Delta G^*_{\text{гет}} = \Delta G^*_{\text{гом}} \cdot \eta_\theta \approx 0$ . При этом переохлаждение должно было бы отсутствовать, что противоречит наблюдению образования сразу нескольких метастабильных фаз на этой грани.

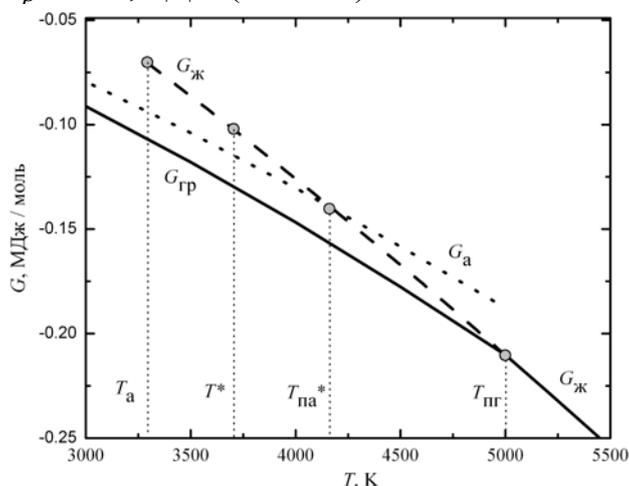
Наличие существенного переохлаждения расплава на грани (100) может быть объяснено образованием второго фронта затвердевания, движущегося от

поверхности вглубь расплава и гомогенного зародышеобразования на этом фронте. Многообразие фаз связано с проявлением правила ступеней Оствальда, согласно которому переход от метастабильной переохлажденной жидкости к стабильному графиту должен проходить через все метастабильные фазы (ступени) по мере уменьшения величины энергии Гиббса ступени.

Для образования метастабильного алмаза при давлении среды  $p = 0.012$  ГПа, лежащем далеко за пределами области фазовой диаграммы углерода с границами сосуществования стабильных жидкой и алмазной фаз, расплав должен быть переохлажден ниже температуры плавления метастабильного алмаза  $T_{\text{па}}^*$ . Для оценки этой температуры определялась точка пересечения температурных зависимостей энергий Гиббса для метастабильных фаз  $G_{\text{ж}}(T)$  жидкого углерода и  $G_{\text{а}}(T)$  алмаза. Потенциалы строились путем экстраполяции данных [15] для алмаза в область температур, превышающих 2500 К и для жидкого углерода в область температур ниже 5000 К по однотипному уравнению:

$$G(T) = (H_{T_1} + \Delta H) - T(S_{T_1} + \Delta S), \quad (4)$$

где изменения энтальпии и энтропии находились с помощью соотношений  $\Delta H = C_p(T - T_1)$  и  $\Delta S = C_p \cdot \ln(T/T_1)$ , а  $C_p$  – средние для температурных диапазонов значения изобарных теплоемкостей, составившие [15]:  $C_p^{\text{ж}} \approx 27$  Дж/(моль·К) для жидкого углерода и  $C_p^{\text{а}} \approx 25,7$  Дж/(моль·К) для алмаза.



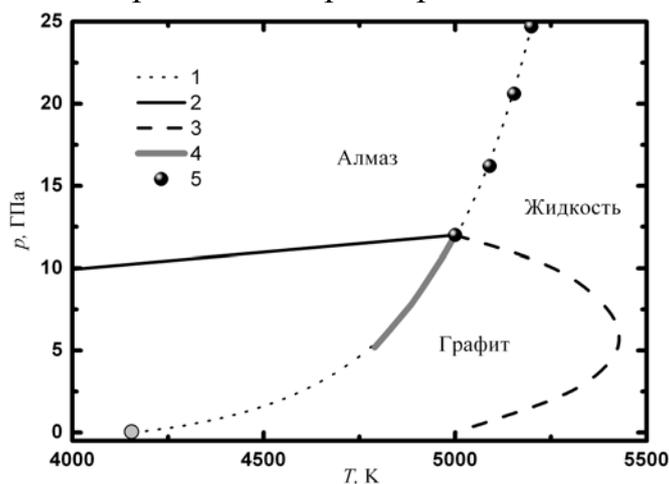
**Рис. 10.** К определению температуры плавления метастабильного алмаза  $T_{\text{па}}^*$  при давлении 12 МПа. Температурные зависимости потенциалов Гиббса: жидкого углерода ( $G_{\text{ж}}$ ); графита ( $G_{\text{гр}}$ ) и алмаза ( $G_{\text{а}}$ )

Как указывалось, линия плавления алмаза  $p_{\text{а}}(T)$  на диаграмме Банди продолжена ниже  $p_{\text{та}}$  до значения 5 ГПа. В настоящей работе  $p_{\text{а}}(T)$  продолжена до 10 МПа и построена расширенная фазовая диаграмма углерода с областью сосуществования метастабильных жидкости и алмаза. При построении, четыре точки на линии сосуществования равновесных фаз алмаз – жидкий углерод из

работы [6], показанные на **рис. 11** обрабатывались методом нелинейной МНК – аппроксимации совместно с точкой с координатами  $p_0 = 0.012$  ГПа,  $T_{\text{па}}^* = 4160$  К уравнением Симона:

$$p_a = p_0 + a \left[ \left( \frac{T}{T_{\text{па}}^*} \right)^c - 1 \right], \quad (5)$$

где  $p_0$  – давление в точке плавления метастабильного алмаза;  $a = 0.41$  ГПа и  $c = 18.42$  – найденные эмпирические параметры.



**Рис. 11.** Фазовая диаграмма углерода:

1 – линия плавления алмаза по данным настоящей работы;  $\circ$  – точка с координатами (12 МПа, 4160 К); по данным [6]: линии сосуществования 2 – алмаза и графита; 3 – графита и жидкого углерода; 4 – метастабильных алмаза и жидкого углерода; 5 – экспериментальные значения, использованные при расчете

Диаграмма с линией плавления, определенной в настоящей работе, и линиями сосуществования фаз графит–алмаз и графит–жидкий углерод из работы [6] приведена на **рис. 11**, а рассчитанное по уравнению (5) давление  $p_a$  в табл. 3.

Таблица 3

**Параметры на расширенной линии плавления алмаза**

T, К	4160	4350	4600	4850	5100	5350	5600
$p_a$ , ГПа	0.01	0,53	2,21	6,53	17,08	41,80	97,48

Переход от переохлажденной до температуры  $T^* < T_{\text{па}}^*$  жидкости к метастабильному алмазу можно представить адиабатическим процессом ее рекалесценции (возврата) к  $T_{\text{па}}^*$  с образованием двухфазной смеси жидкости. Расчетное объемное содержание алмазных зародышей в смеси составляет 20 %. Появление зародышей со структурой алмаза не противоречит теории гомогенного зародышеобразования. Расчеты избыточной энергии зародыша, учитывающие

изменение объемной свободной энергии при фазовом переходе  $\Delta G_o(r)$ , работу образования поверхности  $\Delta G_{\text{п}}(r)$  и энергию упругой деформации  $\Delta G_y(r)$ :

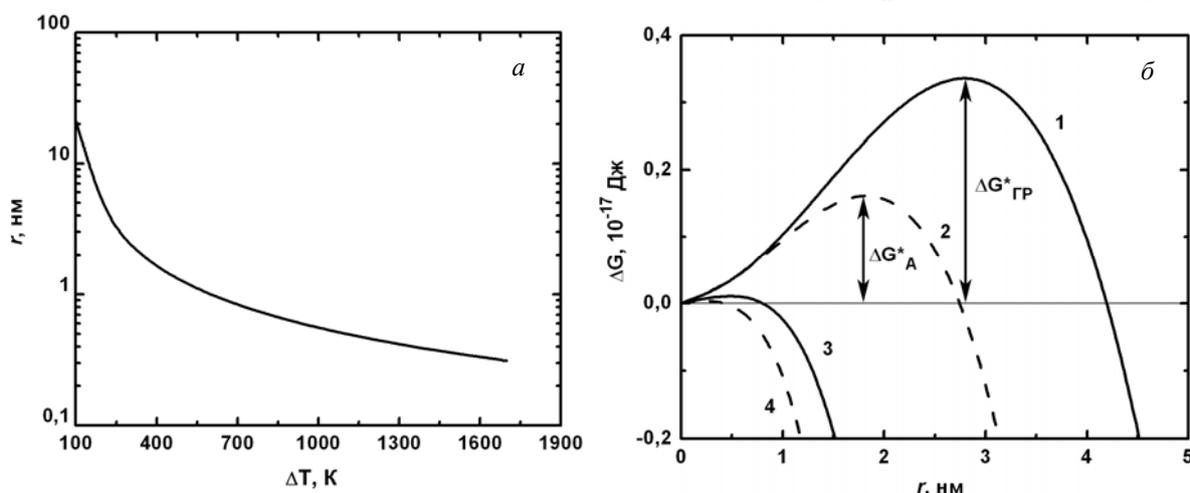
$$\Delta G(r) = \Delta G_o(r) + \Delta G_{\text{п}}(r) + \Delta G_y(r), \quad (6)$$

показывают, что уже для переохлаждения  $\Delta T = T_{\text{пл}} - T^* = 200$  К энергия активации для образования алмазного зародыша меньше чем графитового  $\Delta G_a^* < \Delta G_{\text{гр}}^*$  (рис. 12, б).

Положение максимума функции  $\Delta G(r)$  соответствует радиусу критического зародыша  $r_{\text{кр}}$ , выражаемому формулой:

$$r_{\text{кр}} = \frac{2}{3} \sigma_{\text{т-ж}} \left( \frac{\rho_{\text{т}}}{\mu} L \frac{\Delta T}{T_{\text{пл}}} - p \frac{\rho_{\text{т}}}{\rho_{\text{ж}}} \right)^{-1}, \quad (7)$$

где  $\sigma_{\text{т-ж}} = \sigma_{\text{т-г}} - \sigma_{\text{ж-г}}$  – энергия поверхности раздела твердое тело – жидкость,  $\sigma_{\text{тг}}$  – средняя удельная свободная поверхностная энергия зародыша,  $\rho_{\text{т}}$  – плотность зародыша;  $\mu = 12$  г/моль – молярная масса углерода;  $L$  – скрытая теплота плавления;  $T_{\text{пл}} = 5000$  К, а  $\rho_{\text{ж}} = 1,2$  г/см<sup>3</sup> – плотность жидкого углерода по данным [3].



**Рис. 12.** Зависимость радиуса критического зародыша от степени переохлаждения жидкого углерода (а); энергии активации  $\Delta G_a^*$  и  $\Delta G_{\text{гр}}^*$  образования критических зародышей алмаза и графита при степенях переохлаждения  $\Delta T$  (б): 1 – графит при  $\Delta T = 200$  К; 2 – алмаз при  $\Delta T = 200$  К; 3 – графит при  $\Delta T = 800$  К; 4 – алмаз при  $\Delta T = 800$  К

Как видно из графика зависимости  $r_{\text{кр}}$  от переохлаждения  $\Delta T$  (рис. 12, а), при переохлаждении жидкости до величины  $T_{\text{па}}^*$ ,  $r_{\text{кр}} < 1$  нм. Внутреннее давление в таком зародыше согласно уравнению Лапласа-Юнга  $p_{\text{зар}} = 2\sigma_{\text{т-ж}}/r_{\text{кр}}$  достигает 10 ГПа и лежит в области стабильности алмазной фазы.

### Основные результаты работы

1. При исследовании переплавленной базисной грани НОРГ экспериментально определено пороговое давление жидкого углерода 10.7 МПа, при котором происходит появление затвердевших капель, обусловленное плохой смачи-

ваемостью ( $\theta_{\text{ж}} = 40 \pm 10^\circ$ ) этой грани собственным расплавом. Показано, что при этом давлении изменяется механизм слоисто-спирального роста из пара на винтовой дислокации: при давлении ниже порогового, рост идет по механизму пар-графит посредством вторичных винтовых дислокаций, а выше - по механизму пар-жидкость-графит посредством атомно-гладких террас. В пределах погрешности это давление совпадает с давлением в тройной точке углерода графит-жидкость-пар установленной в [6]. Для объяснения равновесности процесса затвердевания привлечены наблюдения слоисто-спирального роста из пара эшелонов элементарных ступеней толщиной в один атомный слой графита в направлении оси «с». Оцененный по экспериментальным данным размер критического зародыша в этом процессе составил  $r_{\text{кр}} = 1$  нм. Столь малая величина приводит к безактивационному росту графита, в отсутствие существенного переохлаждения жидкости. Это связано с катализирующим влиянием ступени графита в ориентации (100), которая полностью смачивается расплавом и появляется на грани (001) в результате механического стресса при нагреве.

2. При исследовании переплавленной призматической грани НОРГ экспериментально показано, что жидкий углерод, затвердевает неравновесно в структуре углеродного сплава из углерода с различной степенью гибридизации, в том числе карбина, алмаза и разупорядоченного углерода, с глобулярной морфологией, свидетельствующей о гомогенном характере зародышеобразования. Предложена модель, согласно которой рост метастабильного алмаза из жидкого углерода может происходить при выполнении двух условий: переохлаждения жидкости ниже оцененной температуры плавления метастабильного алмаза, при которой, также по оценке, критический зародыш имеет структуру алмаза и гомогенного зародышеобразования на фронте затвердевания, движущегося от поверхности вглубь расплава. Выполненная термодинамическая оценка температуры плавления метастабильного алмаза при давлении 10 МПа величиной  $4160 \pm 50$  К и построенная аналитическая зависимость в форме двухпараметрического уравнения Симона, отражающая метастабильное продолжение равновесной линии плавления алмаза Банди от тройной точки алмаз-графит-жидкость до давления 10 МПа, подтверждают достоверность предложенной модели.

### **Список работ, опубликованных по теме диссертации**

1. Башарин А.Ю., Дождиков В.С., Дубинчук В.Т., Кириллин А.В., Лысенко И.Ю., Турчанинов М.А. Фазы быстрой закалки жидкого углерода // Письма в Журнал технической физики. 2009. Т. 35. В. 9. С. 84–92.
2. Башарин А.Ю., Дождиков В.С., Кириллин А.В., Турчанинов М.А., Фокин Л.Р. Фазовая диаграмма углерода с областью метастабильных состояний

- жидкий углерод–алмаз // Письма в Журнал технической физики. 2010. Т. 36. В. 12. С. 39–47.
3. *Башарин А.Ю., Турчанинов М.А., Брыкин М.В., Вальяно Г.Е.* «Образование подповерхностных газовых полостей и давление в тройной точке жидкого углерода» // В сб.: Труды XXIII Международной конференции «Физика экстремальных состояний вещества»-2008; под. ред. Фортова В.Е. и др. Черногловка: ИПХФ РАН. 2007. С. 51.
  4. *Basharin A.Yu., Dozhnikov V.S., Sobina O.A., Turchaninov M.A., Fokin L.R.* Diamond melting line with the metastable liquid carbon - metastable diamond coexistence region // «Physics of Extreme States of Matter-2010» Ed. Fortov V.E. 2010. P. 51–53.
  5. *Башарин А.Ю., Букалов С.С., Турчанинов М.А.* Способ получения пленочного покрытия со свойствами углеродного стекла и установка для осуществления способа // Патент № 2340550 приоритет от 19.10.2006 до 19.10.2026.
  6. *Турчанинов М.А., Башарин А.Ю.* Прецизионное измерение давления в тройной точке графита // В сб.: Тезисы докладов XXII Международной конференции «Воздействие интенсивных потоков энергии на вещество». Россия. Кабардино-Балкария. п. Эльбрус. 2007. С. 142.
  7. *Башарин А.Ю., Дождиков В.С., Турчанинов М.А.* «Определение давления в тройной точке жидкого углерода: атомистический подход». // В сб.: Тезисы докладов XII Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ РКТС-12. ИМЕТ РАН. МО СПА-Пансионат «Бекасово». 2008. С. 255–256.
  8. *Башарин А.Ю., Бородина Т.И., Дождиков В.С., Турчанинов М.А.* Классификация форм и механизмов кристаллизации углеродного расплава и углеродного пара с участием жидкой фазы. // В сб.: Тезисы докладов XII Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ РКТС-12. ИМЕТ РАН. МО СПА-Пансионат «Бекасово». 2008. С. 231.
  9. *Башарин А.Ю., Турчанинов М.А., Дождиков В.С.* «Слоисто-спиральный рост углерода вблизи тройной точки кристалл-жидкость-пар» // В сб.: Тезисы докладов XIII Национальной конференции по росту кристаллов. Институт кристаллографии РАН. 2008. С. 43.
  10. *Basharin A.Y., Lysenko I.Y., Sobina O.A., Turchaninov M.A.,* Determination of the contact angle: liquid carbon and graphite // Book of abstracts: XXIV International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter 2009 Russia. Kabardino-Balkaria. Elbrus. 2009. P. 165.
  11. *Basharin A.Y., Dozhnikov V.S., Turchaninov M.A., Lysenko I.Y., Sobina O.A.* Mechanisms of the carbon crystallization from liquid and vapour // Book of abstracts: 9th Biennial International Workshop Fullerenes and Atomic Clusters IWFAC'2009. St Petersburg. 2009. P. 161.
  12. *Турчанинов М.А., Башарин А.Ю., Кириллин А.В., Фокин Л.Р.* Углеродный сплав на поверхности графита: получение, состав, структура и термодинамика метастабильных фаз // В сб.: Тезисы докладов

второго Международного форума по нанотехнологиям. Москва, ЦВК "Экспоцентр". 2009. С. 528–530.

13. *Башарин А.Ю., Фокин Л.Р., Турчанинов М.А.* Линия плавления алмаза – подход «снизу» // В сб.: Тезисы докладов 6–ой Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Новые углеродные конструкционные и функциональные материалы). г. Троицк Московской области. ФГУ ТИСНУМ. 2009. С. 125.

## Литература

1. *Асиновский Э.И., Кириллин А.В., Костановский А.В.* Экспериментальное исследование термических свойств углерода при высоких температурах и умеренных давлениях // УФН. 2002. Т. 172. № 8. С. 931–944.
2. *Musella M., Ronchi C., Brykin M. and Sheindlin M.* The molten state of graphite: An experimental study // Journal of Applied Physics. 1998. V. 84. P. 2530-2537.
3. *Savvatimskiy A.I.* Measurements of the Melting Point of Graphite and the Properties of Liquid Carbon (a Review for 1963–2003) // Carbon. 2005. V. 43. P. 1115–1142.
4. *Башарин А. Ю., Брыкин М.В., Марин М.Ю., Пахомов И.С., Ситников С.Ф.* Пути повышения точности измерений при экспериментальном определении температуры плавления графита // ТВТ. 2004. Т. 42. №1. С. 64–71.
5. *Abramov D.V., Gerke M.N., Kucherik A.O., Kutrovskaya S.V., Prokoshev V.G., Arakelyan S.M.* Formation of nanostructures at the glass-carbon surface exposed to laser radiation // Quantum El. 2007. V. 37. No. 11. P. 1051-1054.
6. *Bundy F.P., Bassett W.A., Weathers M.S., Hemley R.J., Mao H.K. and Goncharov A.F.* The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994. // Carbon. 1996. V. 34. N. 2. P. 141–153.
7. Скрипов В.П., Файзуллин М.З. Фазовые переходы кристалл-жидкость М.:Физматлит. 2003. 160 с.
8. *Iosilevskiy I., Chigvintsev A.* Spinodal decomposition of metastable melting in the zero-temperature limit // «Equation-of-State and Phase Transition in Models of Ordinary Astrophysical Matter» / Eds. V.Celebonovic, W.Dappen, D.Gough, American Institute of Physics. New York. 2004. P. 255–260
9. Бартон В., Кабрера Н., Франк Ф. Элементарные процессы роста кристаллов, под ред. Лемлейна Г.Г., Чернова А.А.. М.: Иностр. Лит. 1959. С.11.
10. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. Современная кристаллография. В четырех томах. М.: Наука. 1980 г. Том 3. 408 с.
11. *Агранат М.Б., Анисимов С.И., Ашитков С.И., Кириллин А.В., Кондратенко П.С., Костановский А.В., Фортвов В.Е.* Образование аморфного углерода при плавлении микрокристаллического графита под действием пикосекундных лазерных импульсов // Письма в ЖЭТФ. 1997. Т. 66. С. 661–665.
12. *Ferrari A. C., Robertson J.* Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. N. 20. P. 14095-14107.

13. *Соболев В. Д., Starov V.M., Velarde M.G.* О точности измерения малых краевых углов методом «сидящей» капли // Коллоидный журнал. 2003 . Т. 65. № 5. С. 668–671.
14. *Jiang Q., Chen Z.P.* Thermodynamic phase stabilities of nanocarbon // Carbon. 2006. V. 44. P. 79–83.
15. *Gurvich L. V., Veyts I. V. and Alcock C.B.* Thermodynamic Properties of Individual Substances, 4th ed. Hemisphere Publishing Corporation. 1990. V. 2. Part 2. Tables. XII+372 p.

**Турчанинов Михаил Александрович**

**МЕХАНИЗМЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЖИДКОГО УГЛЕРОДА,  
ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ПЛАВЛЕНИИ ГРАФИТА ИМПУЛЬСОМ ЛАЗЕРА  
В ГАЗОВЫХ СРЕДАХ С ДАВЛЕНИЕМ ~10 МПА**

Автореферат

---

Подписано в печать 10.11.2010г.

Формат 60×84/16

Печать офсетная

Уч.-изд. л. 1,5

Усл.-печ. л. 1,39

Тираж 100 экз.

Заказ N 124

Бесплатно

---

ОИВТ РАН. 125412, Москва, Ижорская ул., 13 стр. 2