

УДК 536.42, 535.231.22

## ОБРАЗОВАНИЕ КАРБИНА В РЕЗУЛЬТАТЕ НАГРЕВА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТОВЫХ ОБРАЗЦОВ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ ДО ТЕМПЕРАТУРЫ, НЕ ПРЕВЫШАЮЩЕЙ 4000 К

И. И. Климовский<sup>1</sup>, В. Г. Прокошев<sup>2</sup>, В. В. Савранский, А. А. Басов

*Изучены спектры комбинационного рассеяния от различных участков лазерной каверны, образовавшейся в результате плавления углерода при температуре не выше 4000 К и давлении порядка атмосферного. Возбуждение спектров осуществлялось излучением второй гармоники Nd-YAG-лазера на длине волны 503 нм. На КР-спектрах зарегистрированы графитовые и карбиновые пики, свидетельствующие о том, что в процессе кристаллизации жидкого углерода наряду с графитом образуются небольшие количества карбина.*

В настоящее время предложено по меньшей мере три фазовых диаграммы углерода в окрестности тройной точки твердое тело–жидкость–пар [1, 2], [3] и [4, 5]. Названные фазовые диаграммы принципиально отличаются друг от друга, порождая этим ряд вопросов, требующих экспериментальных ответов. Одним из принципиальнейших является вопрос о реальности существовании на фазовой диаграмме области карбина и соответствующей этой области карбиновой тройной точки с параметрами: давление  $p_{\text{ТР}} \approx 1$  бар, температура  $T_{\text{ТР}} = 3800$  К.

В работах [6–8] с помощью нагрева графитовых образцов сконцентрированным лазерным излучением зафиксировано плавление углерода при температуре  $T$ , не превышающей 4000 К, и давление  $p$  порядка 1 бар. Согласно данным работ [6–8], плавление имело

<sup>1</sup>Объединенный институт высоких температур РАН.

<sup>2</sup>Владимирский государственный университет.



место на дне каверны. Часть жидкого углерода вытекла за пределы каверны, образовав так называемую зону выноса. Очевидно, что приведенные выше параметры близки к параметрам карбиновой тройной точки. Однако прямых доказательств, что в эксперименте [6–8] имело место плавление карбина, получено не было. Цель данной работы заключалась в более тщательном изучении зоны взаимодействия лазерного излучения с поверхностью графитовых образцов (в дальнейшем – просто “зоны взаимодействия”) с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) с целью обнаружения признаков образования карбина в каверне и прилежащих к ней областях при нагревании поверхности графитовых образцов до температур около 4000 К.

На рис. 1 представлено изображение зоны взаимодействия в условиях эксперимента [6–8] после окончания воздействия и обозначены участки, для которых проводились исследования спектров комбинационного рассеяния в работах [7, 8]. Названные исследования не обнаружили на дне каверны (области 1, 2 на рис. 1) и в зоне выноса жидкого углерода (точка 3) карбина. Они установили рост степени графитизации (упорядоченности) графита относительно исходного материала, не подвергавшегося лазерному воздействию (точка 4).

В работах [8, 9] образец, поверхность которого изображена на рис. 1, использовался для исследования структуры графита внутри каверны и в зоне выноса жидкого углерода с помощью атомно-силового микроскопа. При этом поверхность образца полировалась, что привело при сохранении каверны к исчезновению рельефа, видимого на рис. 1 и образовавшегося вокруг каверны в результате лазерного воздействия. Проведенные в [8, 9] исследования полированной поверхности графита в зоне выноса жидкого углерода и внутри каверны показали значительную перестройку структуры графита относительно структуры графита, не подвергавшегося лазерному воздействию.

В настоящей работе на том же полированном образце, который исследован в работе [8, 9], с целью поиска признаков присутствия карбина в зоне взаимодействия лазерного излучения с графитом [6–8] проведены более тщательные исследования этой зоны методом КР-спектроскопии. Анализ представленных на рис. 2 КР-спектров, снятых на четырех участках зоны взаимодействия и на участке, расположенном вне этой зоны (см. рис. 1), показывает следующее.

1. На всех спектрах, кроме третьего, присутствует  $G$ -линия графита  $1581\text{ см}^{-1}$ , обозначенная как “Гр”. Согласно выводам работ [7, 8], вне зоны взаимодействия интенсивность  $D$ -линии ( $1333\text{ см}^{-1}$ ) заметно превышает интенсивность  $G$ -линии, что свидетельствует о невысокой степени упорядоченности исходного графита. В зоне взаимодействия



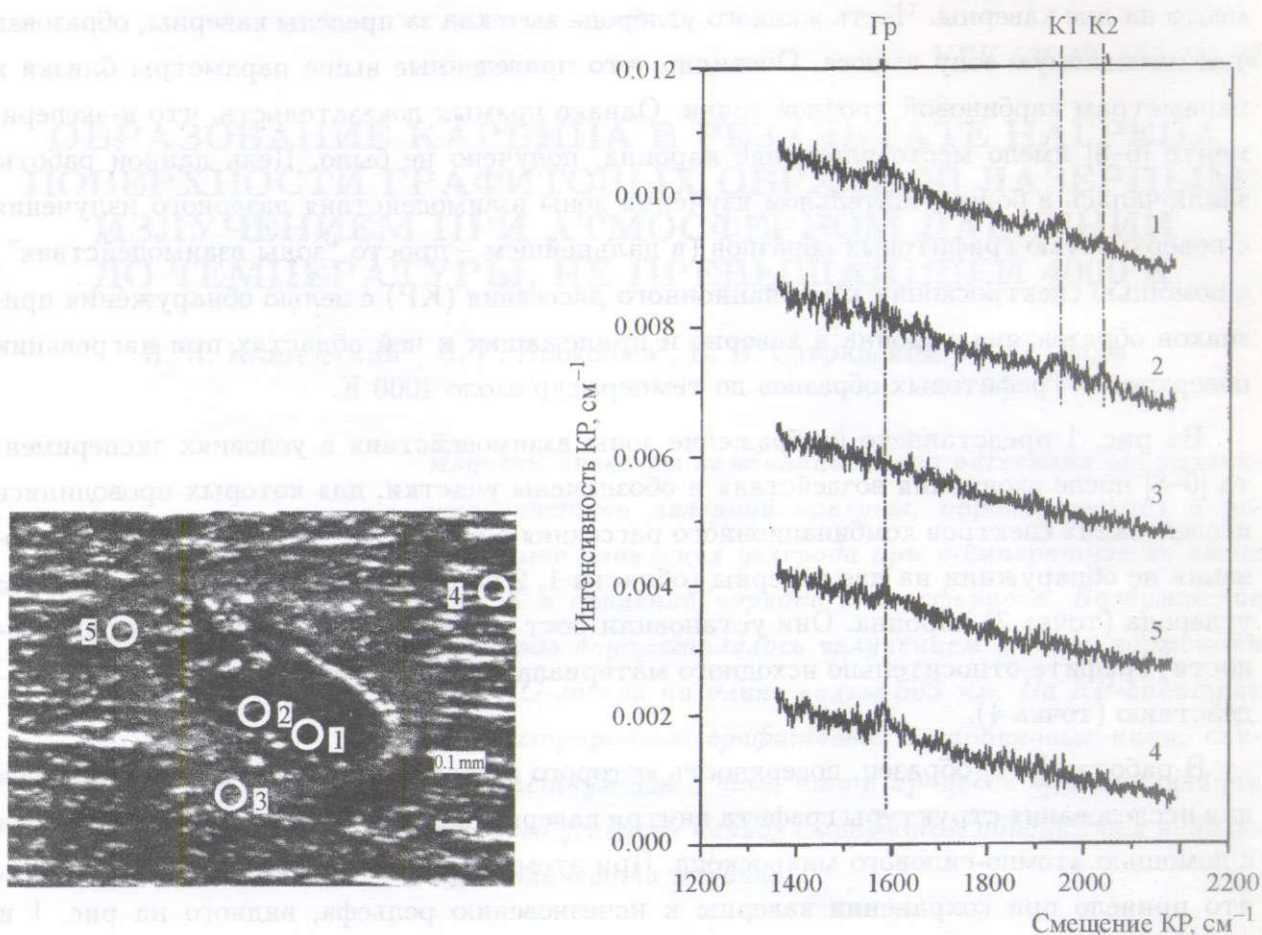


Рис. 1. Область взаимодействия сконцентрированного лазерного излучения с поверхностью графита после окончания воздействия.

Рис. 2. КР-спектры от областей, обозначенных цифрами от 1 до 5 на рис. 1.

степень упорядоченности графита значительно возрастает, о чем свидетельствует существенное превышение интенсивности  $G$ -линии над интенсивностью  $D$ -линии. Очевидно, что отмеченное соотношение интенсивностей названных линий будет сохраняться только на толщине модификации графита (трансформации его в карбин). Поэтому отсутствие  $G$ -линии на третьем спектре, скорее всего, является следствием того, что в результате полировки образца, предшествующей работе с атомно-силовым микроскопом, удален слой структуры графита, модифицированный вследствие лазерного воздействия. Это обстоятельство служит косвенным признаком того, что модификация графита происходит в достаточно тонком приповерхностном слое.



2. На двух спектрах, соответствующих двум областям дна каверны, наблюдаются две линии карбина (обозначенные как "К1" и "К2") 1950 и 2040  $\text{см}^{-1}$ , лежащие в области частот 1900–2500  $\text{см}^{-1}$  [10], соответствующей, по данным [10], валентным колебаниям линейных участков  $sp^1$ -цепочек углерода. Большая ширина спектра объясняется в [10] короткой длиной названных участков. Учитывая, что кумуленовая линия ( $\beta$ -карбин) лежит вблизи 1980  $\text{см}^{-1}$ , результаты, представленные на рис. 2, можно интерпретировать как следствие наличия на дне каверны протяженных карбиновых цепочек кумуленового типа ( $\beta$ -карбин) с двумя достаточно большими характерными размерами линейных участков  $sp^1$ -цепочек углерода, определяющими приведенные выше значения частот 1950 и 2040  $\text{см}^{-1}$ .

3. Отсутствие карбиновых линий на третьем и пятом спектрах легко может быть объяснено тем, что тонкий слой конверсии графита в карбин удален при полировке, предшествующей работе с атомно-силовым микроскопом.

4. Повторная попытка зарегистрировать КР-спектры карбина в первой и второй областях каверны, результатов не дала. Этот результат является чрезвычайно значимым, так как, согласно данным [11], *"диагностика карбина имеет ряд технических сложностей, связанных с использованием высокоэнергетических методов, применение которых часто приводит к трансформации карбина в другие формы углерода... наиболее щадящими при обнаружении карбина и карбиноподобных... веществ являются низкоэнергетические спектроскопические методы, такие как ИК- и низкоэнергетическая рентгенофлуоресцентная электронная спектроскопия, оже-спектроскопия, используемые в совокупности с другими традиционными методами исследования углеродных веществ"*. Известно, что КР-спектроскопия относится к диагностическим методам, разрушающим карбин. С учетом этого обстоятельства приходится повторить вывод о тонком слое конверсии графита в карбин.

5. Исчезновение линий карбина при повторной попытке их регистрации свидетельствует о том, что приведенные на рис. 2 линии карбина выше порога шумов и, следовательно, зафиксированы надежно.

Итак, обнаружение карбина на дне лазерной каверны, в которой осуществлено плавление углерода при указанных ранее параметрах карбиновой тройной точки, во-первых, хорошо вписывается в общую картину фазовых переходов графит-карбин и карбин-графит, происходящих соответственно при нагревании графитовых образцов до температур плавления карбина и последующем охлаждении и свидетельствует о наличии области карбина на фазовой диаграмме углерода. Во-вторых, для проведения



дальнейших исследований требуется найти такие углеродные материалы, которые обеспечивают большую, по сравнению с графитом, толщину слоя конверсии в карбин такого материала при его нагревании сконцентрированным лазерным излучением.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ N 05-08-33410а и частичной поддержке гранта РФФИ N 07-08-12207-офи.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] A. G. Whittaker, *Science*, **200**(4343), 763 (1978).
- [2] A. G. Whittaker, *Nature*, **276**(5689), 695 (1978).
- [3] F. P. Bundy, W. A. Basset, M. S. Weathers, et al., *Carbon*, **34**(2), 141 (1996).
- [4] I. I. Klimovskii and V. V. Markovets, *Альтернативная энергетика и экология*, **6**(50), 111 (2007).
- [5] И. И. Климовский, *Фазовая диаграмма углерода в окрестности тройной точки твердое тело–жидкость–пар*. В: Исследования углерода – успехи и проблемы, сост. Т.А. Сладкова; отв. ред. Ю. Н. Бубнов; (Ин-т элементорган. соединений им. А. Н. Несмеянова РАН. Наука, М., 2007), с. 75.
- [6] Д. В. Абрамов, С. М. Аракелян, А. Ф. Галкин и др., *Лазерная диагностика эволюции поверхности углерода, происходящей под воздействием сконцентрированных потоков энергии углерода*. В: Тезисы докладов X Всероссийской конференции “Диагностика высокотемпературной плазмы”. 13-18 июня 2005 г. Троицк Московской области, с. 73.
- [7] И. И. Климовский, Д. В. Абрамов, С. М. Аракелян, и др., *Плавление углерода при давлении порядка атмосферы и температуре, не превышающей 4000 К*. В: Тезисы докладов 4-й Международной конференции “Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология”, г. Москва, Россия, 26-28 октября 2005 г. (изд-во МГУ, Москва, 2005), с. 120.
- [8] Д. В. Абрамов, С. М. Аракелян, А. Ф. Галкин, и др., *Письма в ЖЭТФ*, **84**(5), 315 (2006).
- [9] Д. В. Абрамов, С. М. Аракелян, И. И. Климовский, и др., *Краткие сообщения по физике*, N 10, 28 (2006).
- [10] В. Г. Бабаев, М. Б. Гусева, Н. Ф. Савченко, и др., *Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования*, N 3, 16 (2004).
- [11] Т. Г. Шумилова, *Алмаз, графит, карбин, фуллерен и другие модификации углерода*. (УрО РАН, Екатеринбург, 2002).

Институт общей физики  
им. А. М. Прохорова РАН

Поступила в редакцию 29 ноября 2007 г.