

# Многообразие слабоупорядоченных состояний углерода. Алмазоподобное стекло

Т. Г. Шумилова<sup>1</sup>, А. Ф. Гончаров<sup>2</sup>, С. С. Лобанов<sup>2</sup>, С. И. Исаенко<sup>1</sup>, С. С. Шевчук<sup>1</sup>,  
М. А. Раппенглюк<sup>3</sup>, С. Н. Ткачев<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, Сыктывкар

<sup>2</sup>Геофизическая лаборатория Института Карнеги Вашингтонского университета, Вашингтон, США

<sup>3</sup>Институт междисциплинарных наук Гильхинга, Гильхинг, Германия

<sup>4</sup>Аргоннская национальная лаборатория, США

Углеродные вещества характеризуются широким разнообразием углеродных фаз с монокристаллическим состоянием и смесями, многие из которых имеют важное практическое значение, и интерес к открытию новых углеродных материалов постоянно растет. Выявление новых углеродных фаз и их полигенности в природе имеет фундаментальную значимость и прикладное значение для решения вопросов генетического моделирования геологических объектов, в том числе месторождений полезных ископаемых, а также.

Хорошо изучены на данный момент кристаллические углеродные фазы, в то время как понимание специфики состояния углерода в слабоупорядоченных веществах и механизмах их формирования еще далеко от совершенства. Надо сказать, что в последнее время существенное внимание уделяется именно аморфным углеродным материалам таким как аморфный алмазоподобный углерод (смесь  $sp^3$  и  $sp^2$  состояний), получаемый методом поликонденсации из газовой фазы при низком давлении, а также относительно широко изучается стеклоподобный и шунгитоподобный углерод (преимущественно с графитоподобным состоянием углерода —  $sp^2$ -состоянием). В то же время существенно возрос интерес к изучению аморфного углерода при экстремально высоких давлениях и температурах в связи с предполагаемыми уникальными свойствами, возникающими при экстремальных условиях, в том числе очень высокой твердостью.

Теоретически, одним из способов получения аморфного углерода может быть консолидация жидкого состояния с образованием стекла. Однако, при изучении жидкого состояния углерода и продуктов его консолидирования возникает множество технических проблем в связи с очень высокими температурами плавления углерода — порядка 4500 К. Несмотря на это жидкий углерод исследуется уже достаточно давно, включая область плавления алмаза, диаграмма фазового состояния углерода постоянно развивается, теоретически она проанализирована уже до 12000 К и 400 ГПа. Наиболее интенсивное изучение жидкого углерода проводится в Объединенном институте высоких температур РАН. Особенно трудно достижимыми являются эксперимен-

тально контролируемые измерения экстремально высоких температур, которые производятся только в нескольких лабораториях в мире. В связи с этим экспериментальный синтез новых углеродных материалов с контролем измерения экстремально высоких температур, выдерживаемых относительно длительное время, является уникальным и может позволить получить принципиально новые углеродные материалы и новые механизмы их синтеза. В отношении природных объектов температуры, соответствующие области существования жидкого углерода, могут быть теоретически связаны с импактитами, фульгуритами, глубинными оболочками Земли, других планет и звезд. В связи с этим, представляет интерес оценить возможность находок углеродных стекол и в природе.

Нами проведены экспериментальные исследования с применением алмазных наковален с двухсторонним лазерным нагревом [1, 2] и возможностью проведения спектрометрических измерений температур непосредственно при проведении эксперимента “in situ” при условии изолирования системы от алмаза наковален инертным газом [3]. В результате экспериментов нами в ходе синтеза свободного углерода были достигнуты температуры 7000–13000 К и повышение давления в системе от стартового 11.5 ГПа до 50–100 ГПа. Следует особо отметить, что выдерживание системы в экстремальных условиях [3] было осуществлено в течение полтора минут, что является исключительно длительным по сравнению со всеми ранее проводившимися экспериментальными исследованиями, после чего система охлаждалась со скоростью не менее 50000–100000 К/с до температуры 2000 К. Достигнутые сверхвысокие температуры помимо спектрометрических измерений в проведенных экспериментах также доказываются наличием признаков плавления и кипения иридия, которая при условии высокого давления должна быть близка к зафиксированным нами температурам порядка 7000 К и более.

Согласно РТ-условиям эксперимента и диаграмме фазового состояния в произведенных экспериментах свободный углерод находился в жидком состоянии. Учитывая скорость остывания 50000–100000 К/с и состояние близкое к аморфному, со-

держашее в аморфной матрице алмазные нанокрастеры размером порядка 10 нм, синтезированное вещество представляет собой при нормальных условиях оптически прозрачное алмазоподобное углеродное стекло.

Для диагностики продуктов синтеза был применен комплекс методов, включающий высокоразрешающую рамановскую спектроскопию, рентгеновские синхротронные исследования, сканирующую электронную микроскопию и поэлементное картирование с помощью микрозондового анализа. Полученный алмазоподобный углерод ведет себя стабильно при нормальных условиях, видимых изменений визуально и инструментально зафиксировано не было на протяжении нескольких месяцев. Мы предполагаем, что синтезированное углеродное вещество обладает специфическими свойствами, учитывая существенно уменьшенный параметр кристаллической структуры алмазных кристаллитов ( $a=3.519 \text{ \AA}$ , при стандартном значении  $- 3.57 \text{ \AA}$ ), находящихся внутри аморфной матрицы под остаточным давлением порядка 12 ГПа, следовательно, синтезированное вещество должно иметь очень высокую твердость, существенно превышающую стандартную твердость кристаллического алмаза.

Таким образом, в ходе проведенных нами экспериментов впервые было получено углеродное алмазоподобное стекло в экстремальных условиях температуры и давления. Стабильное поведение веще-

ства при нормальных условиях позволяет оценивать его в качестве потенциально нового материала. Проведенные эксперименты позволили экспериментально показать возможное фазовое состояние углерода в составе богатых углеродом звезд, в том числе совместное нахождение углерода алмазного типа и кислорода. В то же время, учитывая результаты проведенных экспериментов, сверхвысокую скорость кристаллизации жидкого углерода, мы приходим к выводу о том, что углеродное стекло не может образоваться в природных условиях, так как уже при скорости остывания 50000–100000 К/с, достигаемой только в алмазных наковальнях, углеродный расплав начинает кристаллизоваться. Для природы такие быстрые условия остывания невозможны, в том числе в импактных процессах.

### Литература

1. *Bayarjargal L., Shumilova T. G., Freidrich A., Winkler B.* Diamond formation from  $\text{CaCO}_3$  at high pressure and temperature // *European Journal of Mineralogy*. Volume 22, № 1, 2010, pp. 29–34.
2. *Шумилова Т. Г., Исаенко С. И.* Термическая эмиссия в процессе формирования углеродных фаз из расплава кальцита // *Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН*. 2011. № 2. С. 2–5.
3. *Shumilova T. G., Goncharov A. F., Lobanov S.* at al. Manmade «carbon star»: extremely produced diamond-like glass // *Nature*. 2014. (submitted).