

## Фрактальная структура кластеров ультрадисперсного алмаза

© М.В. Байдакова, А.Я. Вуль, В.И. Сиклицкий, Н.Н. Фалеев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 15 октября 1997 г.)

Показано, что кластеры ультрадисперсного алмаза являются фрактальными объектами, и изучен характер изменения фрактальной размерности в процессе фазового перехода алмаз–графит при отжиге в инертной атмосфере.

В работе [1] сообщалось об исследовании процесса структурного фазового перехода алмаз–графит в кластерах ультрадисперсного алмаза (УДА), полученного методом детонационного синтеза.

Было показано, что размер области когерентного рассеяния (ОКР), по данным рентгеновской дифракции, составляет  $L \cong 43 \text{ \AA}$ , что хорошо согласуется с данными, полученными из анализа спектров комбинационного рассеяния света. Оказалось, что наряду с алмазным кристаллическим ядром в кластерах УДА присутствуют аморфная алмазная ( $sp^3$ ) и аморфная графитовая ( $sp^2$ ) фазы, и было установлено, что структурный фазовый переход алмаз–графит в УДА начинается с поверхности кластеров при существенно более низких температурах, чем в объемных монокристаллах алмаза.

Целью данной работы являлось выяснение особенностей изменения структуры кластера УДА в ходе фазового перехода.

Интерес к изменению структуры определяется несколькими причинами. Во-первых, как было показано в [2], кластеры УДА представляют собой фрактальные объекты. Во-вторых, представлялось интересным изучить изменение топологии поверхности кластеров в ходе фазового перехода. В-третьих, поскольку нанокластеры УДА объединяются во фрактальные агрегаты [3], возникал вопрос об изменении структуры агрегатов (т. е. изменении фрактальной размерности) в ходе фазового перехода.

### 1. Образцы и методика измерения

Исследования были выполнены на образцах УДА, полученных из продукта так называемого детонационного синтеза, образуемого при взрыве углеродсодержащих материалов — смеси тринитротолуола и гексогена (TNT/гексоген 60/40), аналогично [4,5]. Давление и температура в детонационной волне ( $P$ – $T$ -параметры) соответствовали области термодинамической стабильности алмаза ( $P \geq 10 \text{ GPa}$ ,  $T \geq 3000 \text{ K}$  [6]).

Исследовались образцы двух типов, различающихся кинетикой охлаждения продукта детонации: в образцах первого типа — ”сухой синтез” — использовался газовый охладитель (углекислый газ) [5], в образцах второго типа — ”водный синтез” — водяной охладитель [7].

Как было показано в [1], образцы УДА ”сухого” синтеза отличаются существенно более высоким содержанием аморфной  $sp^2$ -фазы, что связано с большим временем прохождения в процессе синтеза УДА области кинетической нестабильности алмаза ( $T \geq 2000 \text{ K}$ ). Действительно, после прохождения детонационной волны давление резко падает, при этом  $P$ – $T$ -параметры оказываются в области, где алмаз термодинамически нестабилен, а температура еще достаточно высока для сохранения высокой подвижности атомов углерода, обеспечивающей процесс перехода полученного алмаза в графит. При дальнейшем охлаждении продуктов синтеза температура снижается до величины, соответствующей области кинетической стабильности алмаза. Чем ниже скорость охлаждения, тем больше время продукт детонационного синтеза находится в области кинетической нестабильности алмаза и соответственно тем больше вероятность обратного фазового перехода алмаз–графит в процессе синтеза. На рис. 1 показаны фазовая диаграмма и кинетика охлаждения для двух идеализированных предельных случаев

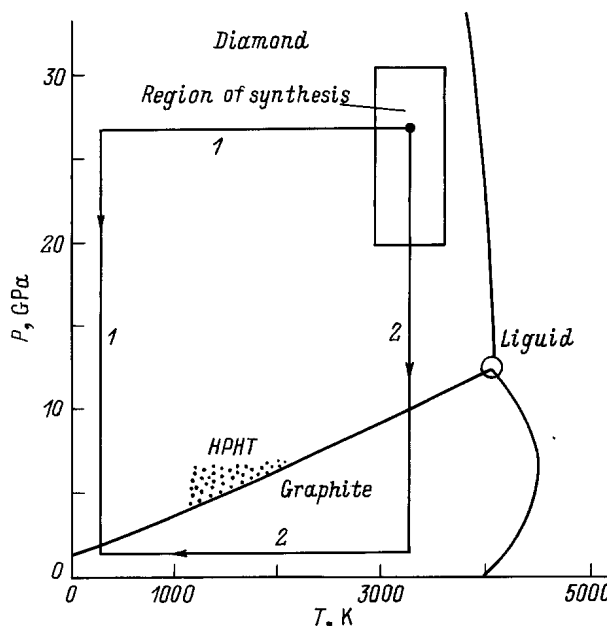


Рис. 1. Фазовая диаграмма углерода и кинетика охлаждения продуктов детонационного синтеза для двух идеализированных случаев: скорость охлаждения много больше (1) и много меньше (2) скорости падения давления.

охлаждения: скорость снижения температуры существенно больше и существенно меньше скорости снижения давления. В первом случае в процессе синтеза исключается область кинетической нестабильности алмаза, во втором — синтезированный материал максимально долгое время находится в этой области. "Водный" синтез ближе к первому, "сухой" — ко второму предельному случаю.

Оба типа образцов УДА были одинаковым способом выделены из продукта детонационного синтеза путем высокотемпературной обработки водной азотной кислотой под давлением для удаления неалмазных форм углерода. Естественно, что количество алмазной фазы, выделяемой из углерода детонационного синтеза, выше для случая "водного" синтеза.

Структурный фазовый переход осуществлялся при отжиге образцов УДА в потоке аргона при различных температурах в интервале 720–1400 К. Кварцевые стаканчики с порошком УДА размещались в графитовой кассете, расположенной в кварцевом реакторе. После вакуумирования и продувки реактора аргоном производились нагрев и выдержка при заданной температуре отжига в течение 3 h. Точность поддержания температуры была не хуже 0.5 К. Охлаждение образцов после отжига производилось в режиме выключенной печи.

Фрактальная структура нанокластеров изучалась традиционным методом [8] из анализа зависимости интенсивности  $I$  малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) от волнового вектора  $q$  в диапазоне  $0.036 < q < 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ , что соответствует углам рассеяния  $0.5 < 4\theta_{\text{Br}} < 10^\circ$  (в [3] эксперимент проводился в диапазоне  $5 \cdot 10^{-3} < q < 3 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ ). Как показано далее, положение максимума на кривой  $I(q)$  позволяет определить характерный зондируемый размер рассеивающего кластера  $L$ , наклон кривой — фрактальную размерность  $D$ . Регистрация рассеяния проводилась в однокристалльной схеме в  $(\theta, 2\theta)$ -геометрии на дифрактометре системы Dmax-B/RC фирмы "RIGAKU Cor" со специальной схемой коллимации, уменьшающей расходимость первичного пучка. Использовалось медное излучение ( $\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$ ). Одновременно с МУРР на тех же образцах проводились рентгенодифракционные измерения в широком диапазоне углов.

## 2. Экспериментальные результаты

Характерный вид кривых рентгеновской дифракции и рассеяния приведен на рис. 2, 3. Широкие симметричные дифракционные максимумы (рис. 2) при угле  $2\theta_{\text{Br}} = 43.9^\circ$  соответствуют (111)-отражению от решетки типа алмаза. При  $2\theta_{\text{Br}} \approx 17^\circ$  наблюдается диффузное рассеяние (гало), и далее с приближением к первичному пучку фиксируется рост интенсивности рассеянного излучения. Нами в [1] (по аналогии с природой гало, наблюдаемого в стеклах [9]) было высказано предположение, что это гало вызвано рассеянием на элементарных структурных элементах, подобных бензолным кольцам.

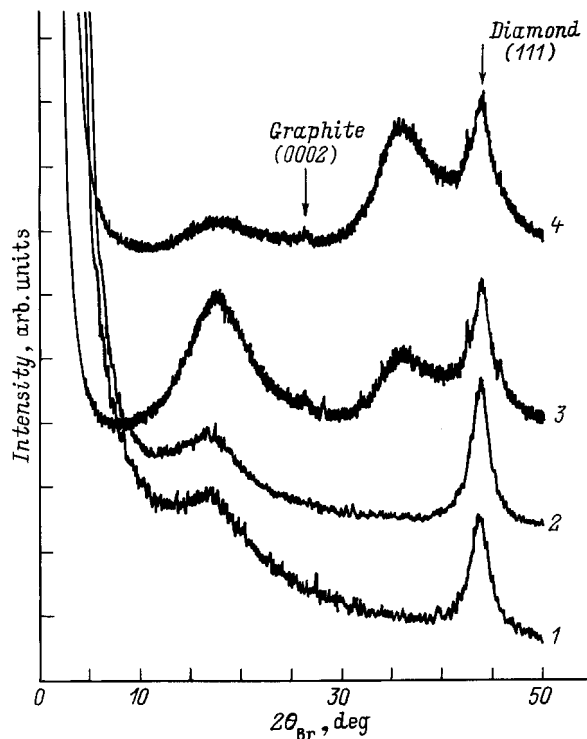


Рис. 2. Рентгеновская дифракция для образцов УДА. 1 — образец "сухого" синтеза до отжига, 2 — образец "водного" синтеза до отжига, 3 — образец "сухого" синтеза после отжига при 1400 К в атмосфере Ar, 4 — образец "водного" синтеза после отжига при 1400 К.

На кривых рентгеновской дифракции для образцов после отжига при 1400 К появляются сателлиты на (111)-максимуме алмаза, гало при  $2\theta_{\text{Br}} \approx 39^\circ$  [1] и особенности, соответствующие картине дифракции от "луковичной" формы углерода [10].

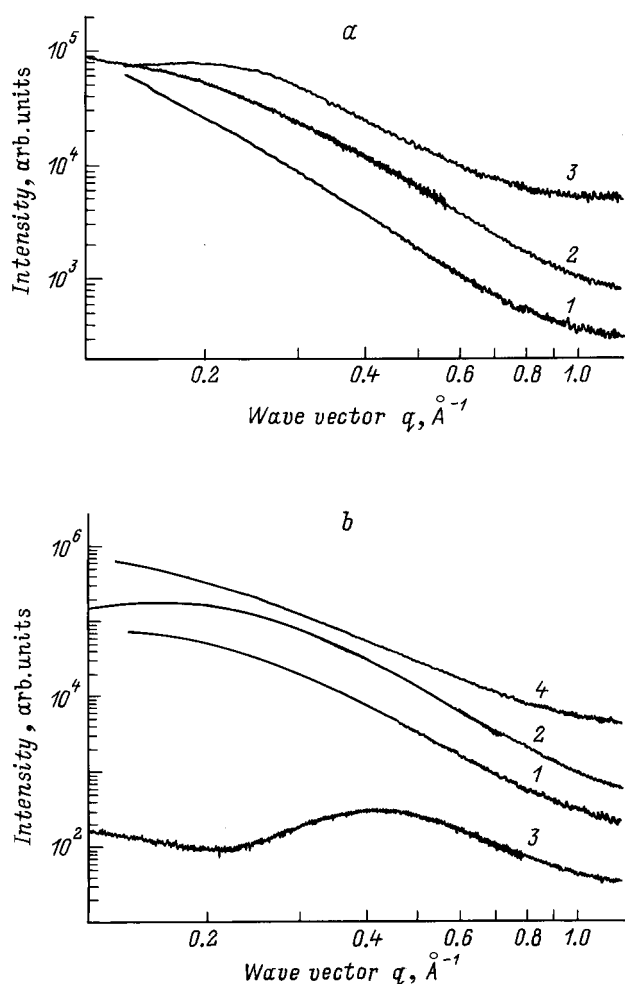
## 3. Методика обработки экспериментальных данных и обсуждение результатов

Согласно традиционной теории [11], в которой предполагается, что рассеиватель имеет гладкую поверхность, интенсивность рассеянного излучения  $I(q)$  определяется степенной зависимостью от волнового вектора  $q$  с целым отрицательным показателем

$$I(q) \sim q^{-\alpha},$$

где  $q = (4\pi/\lambda) \sin \theta_{\text{Br}}$ ,  $\lambda$  — длина волны рассеянного излучения. Для рассеивателя в виде сферической гладкой поверхности индекс  $\alpha$  равен точно четырем, а для рассеивающего шара — трем [11,12].

Известно, что для фрактальных кластеров индекс  $\alpha$  характеризует тип рассеивающего объекта [12,13]. Если  $\alpha$  находится в диапазоне 3–4, то рассеивающим объектом является кластер с фрактальной поверхностью, а при



**Рис. 3.** Малоугловое рентгеновское рассеяние для образцов УДА при различных температурах отжига. *a*) Образец "сухого" синтеза до (1) и после отжига при 720 (2) и 1400 К (3). *b*) Образец "водного" синтеза до (1) и после отжига при 720 (2), 850 (3) и 1400 К (4).

$\alpha = 0-3$  — массовый ("объемный") фрактал. При этом для фрактальной поверхности фрактальная размерность определяется соотношением  $D = 6 - \alpha$ , а для массового фрактала  $D = \alpha$ . В то же время положение максимума на зависимости  $I(q)$  определяет характерный размер рассеивателя  $L \approx 2\pi/q_{\max}$  [14].

Из рис. 3, на котором приведены кривые МУРР в системе двойных логарифмических координат, видно, что в диапазоне  $0.2 < q < 0.8 \text{ \AA}^{-1}$  зависимости хорошо аппроксимируются степенной функцией для образцов "сухого" синтеза, и при  $q \leq 0.2 \text{ \AA}^{-1}$  наблюдается максимум. Для образцов "водного" синтеза хорошая аппроксимация также наблюдается, кроме одной температуры отжига. Оказалось, что величина  $\alpha$ , определенная описанным выше способом, не является целочисленной, при этом в зависимости от типа синтеза и температуры отжига значение  $\alpha$  свидетельствует о фрактальности рассеивающего кластера [3,12].

Вообще говоря, нецелочисленная величина  $\alpha$  может быть связана с определенным распределением кластеров УДА по размерам [13]. Однако поскольку, как неоднократно отмечалось [3,15], кластеры УДА имеют  $\delta$ -образную функцию распределения по размерам с максимумом вблизи  $43 \text{ \AA}$ , нецелочисленная величина  $\alpha$ , по нашему мнению, однозначно свидетельствует о фрактальной природе кластеров УДА.

В таблице приведены параметры  $D$  и  $L$ , определенные из зависимостей, показанных на рис. 3.

Как видно из таблицы, кластеры УДА представляют собой фрактальные объекты, причем тип фрактала и его размерность зависят от способа синтеза.

В исходном материале в результате "водного" синтеза образуются кластеры, обладающие фрактальной рассеивающей поверхностью ( $D = 2.53$ ), натянутой на ядро размером  $44 \text{ \AA}$ , что соответствует ОКР для УДА. Эти рассеиватели в образцах "водного" синтеза обладают формой, наиболее близкой к той, которую имели исследовавшиеся в [3] нанокластеры УДА — сферические частицы с явно выраженными границами. В нашем случае, однако, частицы не имеют форму точной сферы: фрактальная размерность  $D$  не целое число и  $D \neq 2$ . Это означает, что рассеивающая поверхность кластеров УДА "водного" синтеза сильно изрезана, и эта поверхность является резкой границей раздела между алмазным ядром и аморфной фазой.

В то же время в УДА "сухого" синтеза рассеивающим объектом являются объемные фрактальные кластеры с  $D = 2.8$  и  $L = 52 \text{ \AA}$ . То, что размер фрактального объекта превышает ОКР для УДА, является следствием фрактальной природы рассеивателя. В данном случае рассеяние происходит на флуктуациях электронной плотности в объеме фрактального кластера. Наблюдение такого рассеяния означает, что в образцах "сухого" синтеза отсутствует резкая межфазная граница между алмазным ядром и аморфной фазой.

Причиной возникновения разного типа рассеивателей в образцах, полученных в различных условиях, является разное количество аморфной фазы, образовавшейся на алмазных ядрах, в результате обратного перехода алмаз-графит во время охлаждения продуктов детонации. Сами же алмазные ядра не различаются ни по структурным параметрам, ни по размерам. Следовательно, рассеяние излучения происходит на оболочке, покрывающей алмазное ядро и состоящей из аморфизованной фазы. Из сравнения диаметров фрактального рассеивателя с размером алмазного ядра видно, что для образцов разного типа синтеза толщина оболочки различна. Оценки толщины оболочки дают около  $5 \text{ \AA}$  для образца "сухого" синтеза и порядка атомного расстояния для образца "водного" синтеза.

Отжиг изменяет не только размер фрактала, но и его тип; более того, в результате отжига при определенных температурах рассеяния в образцах определяется не кластерами УДА.

Параметры  $D$  и  $L$  кластеров

№ п/п	Атмосфера отжига	Температура отжига $T$ , К	Тип фрактала	Фрактальная размерность $D$	Размер кластера $L$ , Å
1	2	3	4	5	6
"Сухой" синтез					
1	До отжига		Vol	2.84	52
2	Ar	720	Vol	2.57	52
3	Ar	1400	Vol	2.2	30
"Водный" синтез					
1	До отжига		Surf	2.53	44
2	Ar	720	Surf	2.2	35–40
3	Ar	850	Vol-Surf	2.94	15
4	Ar	1400	Vol	2.8	$\geq 50$

При отжиге в УДА "сухого" синтеза фрактал становится более рыхлым (фрактальная размерность уменьшается) при сохранении размера рассеивателя. Когда в процесс графитизации включаются (111)-плоскости алмазного ядра, естественно, уменьшается и размер рассеивателя ( $L = 30 \text{ Å}$  при 1400 К).

Более сложная картина наблюдается для УДА "водного" синтеза. В результате отжига размерность фрактальной поверхности падает, и при температуре 850 К меняется тип рассеивающего фрактального кластера. Рассеяние после отжига при этой температуре в основном происходит уже на другом объекте — сферических частицах с явно выраженными границами (фрактал с  $D = 2.94$ ) размером около  $15 \text{ Å}$ . Можно полагать, что эти частицы объединены в крупные агрегаты, поскольку рассеяние наблюдается и при значениях волнового вектора, меньших  $q_{\max} = 0.4$  (т.е. для  $L > 15 \text{ Å}$ ). Это дает основание считать, что возникает сеть из плотных углеродных сферических частиц, внутри которой располагаются разрозненные кластеры УДА.

При температурах более 1400 К фрактальная  $sp^2$ -оболочка начинает активно участвовать в процессе графитизации УДА, приводя к образованию объемных фрактальных кластеров ( $D = 2.8$ ,  $L \geq 44 \text{ Å}$  при  $T = 1400 \text{ К}$ ).

Независимо от типа исходного материала (типа рассеивателя) после отжига при 1400 К УДА приобретает объемный тип фрактального рассеивателя с развитой периферией (с нецелой размерностью). Этот факт коррелирует с утверждением [1], что при этой температуре фазовый переход идет уже за счет (111)-плоскостей алмазного ядра. Образующиеся структуры не имеют кристаллографической решетки с трехмерной симметрией и сильной химической связью с алмазными плоскостями ядра ("луковичная" форма углерода). Поэтому в терминах фрактальной геометрии эти структуры и описываются "рыхлыми" объемными фракталами. Кажущееся различие в размерах рассеивателей в образцах "сухого" и "водного" синтеза при 1400 К ( $L = 30 \text{ Å}$  и

$L \geq 50 \text{ Å}$ ) можно связать с различным распределением электронной плотности, т.е. различной "рыхлостью" фрактального кластера ( $D = 2.2$  и  $2.8$  соответственно). Действительно, исходя из определения фрактальной размерности, следует, что  $D_1/D_2 = \ln L_1 / \ln L_2$  (где индекс 1 относится к "сухому" синтезу, а 2 — к "водному"). Тогда рассеиватель в образце "водного" синтеза после отжига при 1400 К должен иметь размер  $75 \text{ Å}$ , что соответствует значению волнового вектора  $q < 5 \cdot 10^{-1} \text{ Å}^{-1}$  и коррелирует с данными таблицы.

Отметим, что на зависимостях, приведенных на рис. 3, наблюдается слабое отклонение от степенного закона для образцов с низкими фрактальными размерностями. Этот факт можно связать с отклонением в распределении рассеивателей по размерам от  $\delta$ -функции, возникающим в ходе фазового перехода.

Работа выполнена в рамках проекта Российского фонда фундаментальных исследований № 96-02-19445. Работа одного из авторов (В.И. Сиклицкого) поддержана грантом № 97003 в рамках Российской программы "Физика твердотельных наноструктур".

Работа выполнена с использованием оборудования Санкт-Петербургского объединенного исследовательского центра (Центра коллективного пользования).

## Список литературы

- [1] А.Е. Алексенский, М.В. Байдакова, А.Я. Вуль, В.Ю. Давыдов, Ю.А. Певцова. ФТТ **39**, 6, 158 (1997).
- [2] M.V. Baidakova, V.I. Siklitski, A.Ya. Vul'. In: Proc. Int. Symposium "Nanostructures: Physics and Technology". St. Petersburg (June 23–27, 1997). P. 227.
- [3] А.П. Ершов, А.Л. Куперштох. Физика горения и взрыва **27**, 2, 111 (1991).
- [4] А.М. Ставер, Н.В. Губарева, А.И. Лямкин, Е.А. Петров. Физика горения и взрыва **20**, 100 (1984).
- [5] А.И. Лямкин, Е.А. Петров, А.П. Ершов, Г.В. Сакович, А.М. Ставер, В.М. Титов. ДАН **302**, 611 (1988).

- [6] F.P. Baundy. *Physica* **A156**, 169 (1989).
- [7] В.В. Даниленко. Сб. докл. V Всесоюзн. совещ. по детонации. Красноярск (5–12 августа 1991). Т. 1. С. 145.
- [8] O. Glatter. *J. Appl. Cryst.* **12**, 166 (1979).
- [9] S.R. Elliott. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 711 (1991).
- [10] R. Frankin. *Acta. Cryst.* **3**, 107 (1950).
- [11] A. Guinier, G. Fournet, C.B. Walfer, K.L. Yudowitch. *Small-Angle Scattering of X-Ray*. Wiley, N. Y. (1955).
- [12] V.I. Siklitsky, V.I. Ivanov-Omskii, M.V. Baidakova. In: *Diamond Based Composite and Related Materials* / Ed. M. Prelas. Kluwer, London (1997). P. 197–202.
- [13] P. Pfeifer, A. Avnir. *J. Chem. Phys.* **79**, 3558 (1983).
- [14] C.F. Bohren, D.R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Chichester, N. Y. (1983).
- [15] V.L. Kuznetsov, M.N. Aleksandrov, I.V. Zagoruiko, A.L. Chuvilin, E.M. Moroz, V.N. Kolomiichuk, V.A. Likhobolov, P.M. Brylyakov, G.V. Sakovich. *Carbon* **29**, 665 (1991).