

Структура алмазного нанокластера

© А.Е. Алексенский, М.В. Байдакова, А.Я. Вуль, В.И. Сиклицкий

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

(Поступила в Редакцию 7 сентября 1998 г.)

Предложена модель, описывающая структуру алмазного нанокластера, полученного методом детонационного синтеза. Модель основана на анализе экспериментальных данных рентгеновской дифракции и малоуглового (рентгеновского) рассеяния. В соответствии с предложенной моделью алмазный нанокластер представляет собой кристаллическое алмазное ядро, покрытое углеродной оболочкой, имеющей фрактальную структуру. Структура оболочки зависит как от кинетики охлаждения продуктов детонации, так и от метода выделения алмазной фракции из него.

В [1] было установлено, что размер алмазных ядер в кластерах ультрадисперсного алмаза (УДА), полученных методом детонационного синтеза, составляет 43 Å, причем на поверхности алмазных ядер присутствует малое количество аморфной фазы с sp^2 и sp^3 типом гибридизации связей. В [2] было показано, что кластеры ультрадисперсного алмаза являются фрактальными объектами, и изучен характер изменения фрактальной размерности в процессе изотермического отжига в инертной атмосфере.

В данной работе излагаются результаты исследования структуры кластера ультрадисперсного алмаза, полученные путем исследования рентгеновской дифракции и малоуглового рентгеновского рассеяния на образцах УДА при последовательном вскрытии оболочки кластера высокоактивным окислителем.

1. Образцы и методика эксперимента

Исследования были выполнены на образцах УДА, полученных из детонационного углерода, образующегося при детонации содержащих избыточный углерод взрывчатых веществ, аналогично [3, 4]. Использованы образцы УДА так называемого "сухого" синтеза [4], когда для охлаждения продукта детонации применяется газовый охладитель; в этом случае содержание алмазной фазы в детонационном углероде не превышает, как правило, 35 весовых процентов.

Для выделения алмазной фазы исходный детонационный углерод обрабатывали в автоклаве азотной кислотой. Степень удаления неалмазной фазы задавалась температурой обработки. По окончании реакции и извлечении из автоклава осуществлялась промывка в дистиллированной воде до $pH = 7$. В результате полученные образцы УДА были идентичны по всем параметрам, кроме количества аморфной фазы, покрывающей алмазное ядро. Образец с максимальной степенью очистки был получен путем обработки детонационного углерода озоном. Параметры процессов окисления приведены в таблице.

Фрактальная структура нанокластеров изучалась традиционным методом [5] путем 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 $0.5 < 2\Theta_{Br} < 10^\circ$. Регистрация рассеяния проводилась в однокристалльной схеме в $(\Theta, 2\Theta)$ -геометрии на дифрактометре Dmax-B/RC фирмы "Rigaku Cor". Использовалось медное излучение ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Одновременно с МУРР на тех же образцах проводились рентгенодифракционные измерения в широком диапазоне углов. Методика обработки экспериментальных данных аналогична приведенной в [2].

Условия выделения УДА из детонационного углерода и параметры рассеивателей

№ образца	Травитель. Температура травления, T ($^\circ\text{C}$)	Размерность D и тип фрактала	Размер рассеивателя, L (\AA)
1		2.51, Surf.	52
2	HNO_3 , 50%, 180 $^\circ\text{C}$	2.21, Surf.	≥ 60
3	HNO_3 , 50%, 190 $^\circ\text{C}$	2.93, Surf.	≥ 60
4	HNO_3 , 50%, 200 $^\circ\text{C}$	2.85, Surf.	≥ 90
5	HNO_3 , 50%, 230 $^\circ\text{C}$	2.34, Surf.	> 90
6	HNO_3 , 70%, 250 $^\circ\text{C}$	2.92, Surf.	45
7	HNO_3 , 50%, 240–260 $^\circ\text{C}$ (проточная)	2.97, Vol.	52
8	озон	2.93, Vol.	32

Примечание: Определенные из зависимостей $I(q)$ тип рассеивателя, фрактальная размерность и его размер (первые три строки колонок 3 и 4) являются результатом усреднения рассеяния от графитовых наноструктур различного размера.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Экспериментальные кривые рентгеновской дифракции и рассеяния приведены на рис. 1 и 2. Наблюдаемые на кривых для всех образцов широкие симметричные дифракционные максимумы при угле $2\Theta_{Br} = 43.9^\circ$ и 75.3° соответствуют (111)- и (220)-отражениям от решетки типа алмаза. Полуширины максимумов отвечают дифракции на сферических частицах с размером области когерентного рассеяния (ОКР) около 40 \AA .

На кривой 1, рис. 1, (исходный образец детонационного углерода до окислительной обработки) также присутствует широкий дифракционный максимум при $2\Theta_{Br} \approx 26^\circ$, отвечающий отражению от (0002) плоскостей решетки типа графита. Полуширина максимума соответствует случаю рассеяния на сферических частицах размером не более 20 \AA . Соотношение интегральных интенсивностей максимумов алмаза (111) и графита (0002) для данного образца составляет $I_D/I_G = 5/8$, что соответствует ожидаемой величине — 35 весовых процента алмазной фазы. Кроме того, наблюдаются узкие максимумы, отвечающие дифракции на крупных включениях окиси железа Fe_3O_4 (помечены * на рис. 1).

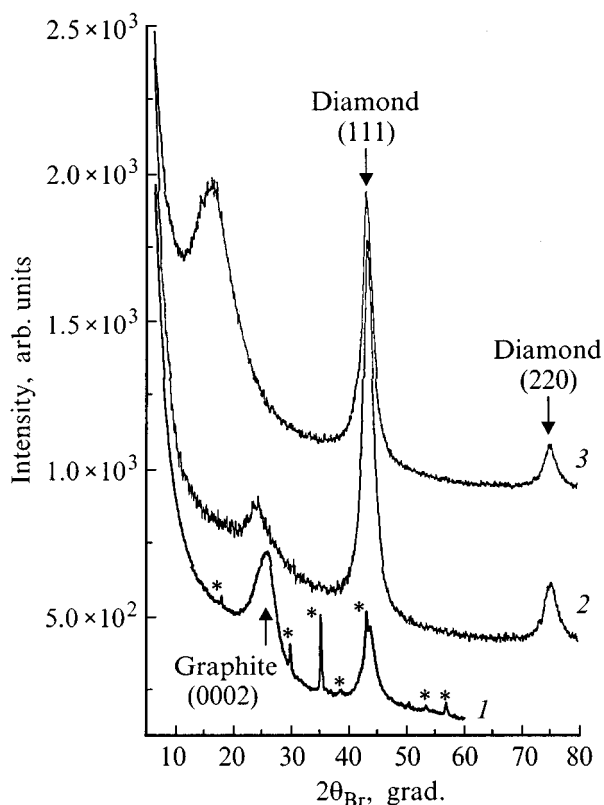


Рис. 1. Дифрактограмма образцов УДА, отличающихся степенью очистки. Параметры процесса травления указаны в таблице (номера образцов совпадают с номерами в таблице). * — дифракционные максимумы, соответствующие окиси железа Fe_3O_4 .

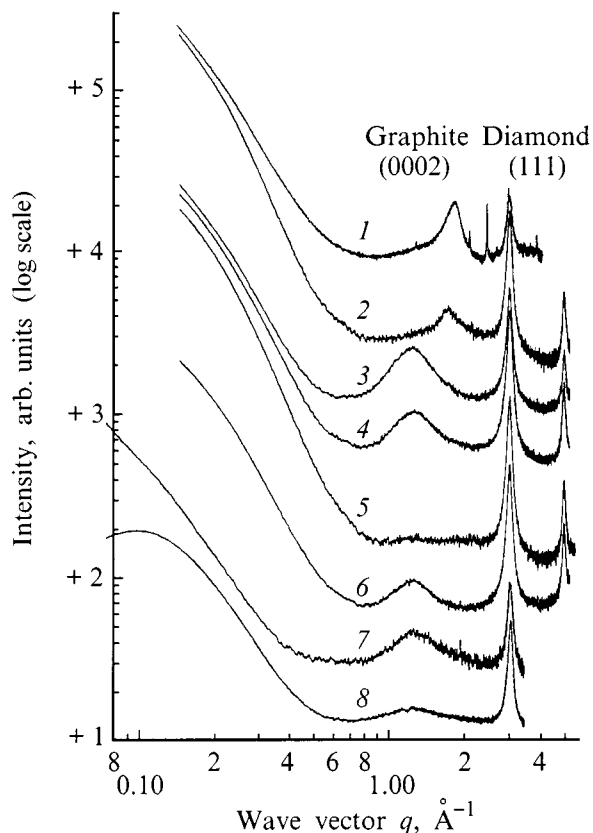


Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния для образцов УДА при последовательном окислении. Параметры окислительного процесса указаны в таблице (номера образцов совпадают с номерами в таблице).

При малых углах ($2\Theta_{Br} < 10^\circ$) видно характерное возрастание рассеянного излучения.

После первого этапа окисления (кривая 2 на рис. 1) из детонационного углерода удаляются примеси окиси железа. Также появляется явно выраженная асимметрия дифракционных максимумов при $2\Theta_{Br} \approx 26^\circ$ и 75.5° , максимумы приобретают характерную для случая дифракции на двумерной решетке "пилообразную" форму [6]. При этом соотношение интегральных интенсивностей максимумов алмаза и графита изменяется в сторону увеличения доли алмаза. Отношение интенсивностей, равное $I_D/I_G = 3/1$, примерно соответствует 75 весовым процентам алмазной фазы в этом образце.

Качественные изменения наблюдаются на экспериментальных кривых, полученных на образцах с большей степенью очистки (кривые 3, 4 на рис. 2): дифракционный максимум, соответствующий графитовой фазе, исчезает, и появляется диффузное рассеяние (гало) при $2\Theta_{Br} \approx 17^\circ$. Кроме того, заметно и качественное изменение МУРР: в системе двойных логарифмических координат в диапазоне $0.2 < q < 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ зависимости хорошо аппроксимируются степенной функцией (см. рис. 2).

Дальнейшее увеличение степени очистки приводит практически к полному исчезновению гало (кривая 5); в области рассеяния в малых углах проявляется ясно выраженный максимум (кривая 8).

При анализе кривых дифракции и рассеяния будем исходить из предложенной в [1, 2] модели, согласно которой кластер УДА состоит из алмазного ядра, окруженного аморфной углеродной оболочкой со сложной структурой, и опираться на данные о фрактальной размерности и характерном размере рассеивателя. Указанные параметры, определенные по методике [2], также приведены в таблице.

Ясно, что при максимальной степени очистки (после обработки озоном) рассеивателем является алмазное ядро. Тот факт, что размер рассеивателя составляет 32 Å, что меньше типичного размера ОКР [1, 7], говорит о частичном подтравливании алмазного ядра. Уширение (111), (220) и (311) максимумов алмаза также свидетельствует в пользу этого. Величина фрактальной размерности ядра при этом $D = 2.93$, что соответствует массовому ("объемному") фракталу. Гало слабой интенсивности соответствует рассеянию на элементарном структурном элементе с характерным размером ~ 2.5 Å. Отличие фрактальной размерности от $D = 3$ (гладкий шарик) свидетельствует о слабо развитом рельефе поверхности. Подобные параметры достигаются и при окислении аморфной фазы в "проточной" азотной кислоте при $T \sim 240\text{--}260^\circ\text{C}$ (кривая 7). Слабое отличие наблюдается только в размере рассеивателя ядра кластера УДА.

При меньшей степени очистки (кривая 6) размер рассеивателя $L = 45$ Å, что соответствует ОКР алмазного ядра, а рельеф поверхности проявляется более резко (гало при 17° стало интенсивнее). Мы связываем наблюдаемое гало с рассеянием на покрывающих алмазное ядро углеродных оболочках в так называемой "луковичной" форме ("onion-like" carbon). Можно привести несколько доводов в пользу такого предположения. Во-первых, как было показано в [1], гало может быть объяснено рассеянием на структурных элементах размером 2.46 и 2.84 Å (что соответствует волновым векторам $q = 1.28$ и 1.11 Å⁻¹ соответственно). Наличие перелома на кривых МУРР при значениях волнового вектора $q \approx 0.55$ Å⁻¹ указывает на наличие и больших характерных размеров. Подобными характерными размерами обладает "ароматический" кластер [8], структура которого изображена на рис. 3, *b*. Во-вторых, фрактальная размерность $D \approx 3$ для кривых 6 и 7 свидетельствует о том, что рассеиватель — фрактал с "гладкой" поверхностью. И наконец, как было показано ранее [2], толщина оболочки не превышает 5 Å, что соответствует наблюдаемой разности диаметров рассеивателей, определенных для образцов 6 и 7. Этот размер характерен для толщины "луковичной" формы углерода, покрывающей ядро на начальных стадиях фазового перехода алмаз-графит в процессе отжига УДА [9, 10]. Отсутствие при меньшей степени очистки указанных гало и перелома на кривой 5 при существенно

более выраженном рельефе ($D = 2.34$) можно объяснить интерференцией на отдельных структурных элементах, хаотически расположенных на поверхности "onion-like" оболочки кластера УДА.

Тот факт, что при меньшей степени очистки (кривые 3, 4) гало и перелом на кривой МУРР наблюдаются при $q \approx 1.2$ и 0.5 Å⁻¹, указывает на то, что структурный элемент рассеивателя не изменился и, по-прежнему, является "ароматическим" кластером. В то же время изменение типа фрактала с массового на поверхностный при увеличении фрактальной размерности и одновременно возрастание размера рассеивателя ($L \geq 90$ Å) указывает на то, что рассеиватель представляет собой алмазное ядро с "луковичной" оболочкой, на поверхности которой хаотически расположены наборы эквидистантных графитовых нанопластинок. В этой модели уменьшение фрактальной размерности с $D = 2.93$ до $D = 2.85$ при увеличении температуры травления с 190 до 200°C связано с образованием каналов между этими наборами нанопластинок (за счет окисления слабо связанных углеводородных цепочек).

Косвенным подтверждением предложенной интерпретации процесса окисления является то, что при более низких температурах окисления (кривая 2) наблюдается дифракция на частицах графита, не обладающих трехмерной симметрией. Подобная дифракция наблюдалась нами ранее при отжиге кластеров УДА в аргоновой атмосфере при температуре около 1400 К [1]. Структуры, дающие такую дифракцию, были подробно описаны в [11]. Они представляют собой набор эквидистантных графитоподобных нанопластинок. Эти графитоподобные нанопластинки демонстрируют структурное совершенство в двух направлениях в плоскости при слабой тенденции к параллельной упаковке и, подчеркнем, не имеют трехмерного кристаллографического порядка. Понятно, что отсутствие трехмерного кристаллографического порядка при высоком структурном совершенстве конструкции как целого, может реализовываться при образовании замкнутых и квазизамкнутых структур. Именно такие структуры и получили название "луковичной" формы углерода [12].

Изменение формы и сдвиг дифракционного максимума графита на кривой 2 по сравнению с исходным образцом (кривая 1), где доля частиц объемного графита значительно больше, связывается, таким образом, с изменением трехмерной дифракции, обусловленной рассеянием на объемном графите, на двумерную дифракцию от квазизамкнутых "onion-like" структур. Отметим, что факт присутствия в детонационном углероде частиц графита с низкой степенью трехмерного порядка вдоль направления (001) отмечался и в [9]. Там же было показано, что в детонационном углероде частицы УДА имеют размеры (70–100) Å, а графитоподобные включения — не более 15 Å. Эти данные хорошо коррелируют с полученными нами размерами рассеивателей после окислительной обработки образцов и поэтому использовались при построении схематического изображения структуры кластера УДА, приведенного на рис. 3.

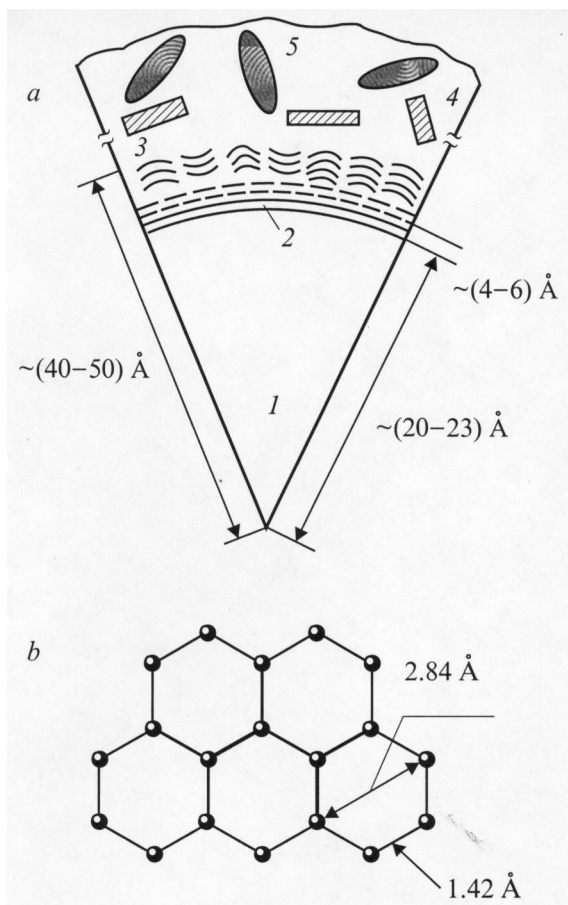


Рис. 3. Модель структуры углерода детонационного синтеза (*a*) и структура "ароматического" кластера (*б*). 1 — алмазное ядро кластера УДА, 2 — слой "onion-like" углерода, 3 — графитовые нанопластины, 4 — частицы графита, 5 — включения оксидов металлов. При окислении детонационного углерода (образец *б*) кластер УДА состоит из алмазного ядра (1) и "onion-like" слоя. Частицы графита и оксидов металлов имеют большую дисперсию распределения по размерам при средних размерах 15 и 100 Å соответственно.

Таким образом, последовательное вскрытие оболочек УДА позволило построить модель структуры кластера УДА (рис. 3). Можно утверждать, что углерод детонационного синтеза представляет собой алмазное ядро, покрытое оболочкой со структурой типа "onion-like" carbon, на которой располагаются вкрапления графитовой фазы. Различные примеси и различные типы углеводородов расположены на этой оболочке и содержатся в графитовой фазе. В процессе травления неалмазной фазы происходит последовательное удаление объемной графитовой фазы и примесей, последующее образование каналов, рассекающих оболочку, состоящую из разупорядоченных графитоподобных квазизамкнутых структур; удаление образующихся "стопочек" углеродных нанопластинок; и наконец сглаживание (на последнем этапе) рельефа поверхности за счет удаления "onion-like" структур вплоть до алмазного ядра. Отметим, что в

зависимости от степени очистки (50 % или 70 % HNO_3), происходит либо только удаление графитоподобных нанопластинок с поверхности замкнутой "onion-like" оболочки (образец 7), либо также и разрушение замкнутой "onion-like" оболочки (образец 6).

Теперь становится понятно, что различие между УДА "сухого" и "водного" [2] синтеза заключается в различной толщине "onion-like" оболочки. Действительно, поскольку при "сухом" синтезе образующийся детонационный углерод проходит область кинетической нестабильности алмаза с меньшей скоростью, то толщина замкнутой "onion-like" оболочки оказывается больше, чем при "водном" синтезе. При равной степени очистки для выделения алмазной фазы из детонационного углерода, получаемые образцы УДА "сухого" и "водного" синтеза будут, естественно, отличаться только величиной размера рассеивателя, что и было обнаружено нами ранее в [2].

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 96-02-19445 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, 1125 (1997).
- [2] М.В. Байдакова, А.Я. Вуль, В.И. Сиклицкий, Н.Н. Фалеев. ФТТ **40**, 4, 776 (1998).
- [3] А.М. Ставер, Н.В. Губарева, А.И. Лямкин, Е.А. Петров. Физика горения и взрыва **20**, 100 (1984).
- [4] А.И. Лямкин, Е.А. Петров, А.П. Ершов, Г.В. Сакович, А.М. Ставер, В.М. Титов. Докл. АН **302**, 611 (1988).
- [5] O. Glatter. J. Appl. Cryst. **12**, 166 (1979).
- [6] В.Е. Warren. Phys. Rev. **59**, 693 (1941).
- [7] А.П. Ершов, А.Л. Куперштох. Физика горения и взрыва **27**, 2, 111 (1991).
- [8] В.Г. Нагорный, Д.К. Хакимова, А.Н. Деев. Кристаллография **20**, 5, 900 (1975).
- [9] 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. Sakovitch. Carbon **29**, 665 (1991).
- [10] V.L. Kuznetsov, A.L. Chuvilin, Yu.V. Butenko, I.Yu. Malikov, V.M. Titov. Chem. Phys. Lett. **222**, 343 (1994).
- [11] R. Franklin. Acta Cryst. **3**, 107 (1950).
- [12] H.W. Kroto, J.P. Hare, A. Sarkar, K. Hsu, M. Terrones, J.R. Abeyasinghe. MRS Bulletin November, 51, (1994).