

05

Функция распределения ультрадисперсных алмазов по размерам

© С.Г. Ястребов, В.И. Иванов-Омский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: yastrebov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 3 мая 2007 г.

Методы кинематической теории рентгеновской дифракции применяются для определения функции распределения ультрадисперсных алмазов по размерам. Показано, что наилучшее согласие с экспериментальными данными в области наиболее интенсивного брэгговского рефлекса достигается при асимметричной функции распределения нанокристаллов по размерам. Средневзвешенные размеры по площади и объему равны соответственно ~ 6 и ~ 7 нм; оценка латерального размера методом Шеррера равна ~ 4 нм. Анализ показывает, что логарифмически нормальное распределение удовлетворительно аппроксимирует полученную функцию распределения; это дает возможность судить о наиболее вероятных механизмах образования наноалмазов в условиях детонационного синтеза.

PACS: 82.60.Qr, 82.20.-w, 05.70.-a

Анализ формы функции распределения наночастиц по размерам открывает возможности получения важной дополнительной информации об условиях и механизмах их образования. Известно, что по крайней мере в двух случаях образования наночастиц в условиях, близких к термодинамическому равновесию, их функция распределения асимметрична и близка по форме к логарифмически нормальному закону распределения. В первом случае асимметрия свидетельствует о процессах коалесценции частиц в процессе роста, как это бывает, например, при броуновском движении частиц в аэрозолях [1]. В другом случае образование асимметричной функции распределения объясняется модификацией нормального закона распределения, характеризующего гомогенное зародышеобразование, неоднородным ростом частиц разных размеров, сопровождаемым флуктуацией времен роста [2]. В связи с недавно возникшим интересом к таким наноразмерным формам углерода, как ультрадисперсные алмазы, в настоящей работе проводится

анализ их функции распределения по размерам для углубления наших представлений о механизмах их образования. Поучительными для этих целей представляются данные рентгеновской дифракции в работе [3], которые нами анализируются ниже для области наиболее интенсивного брэгговского рефлекса.

Воспользуемся кинематической теорией дифракции рентгеновских лучей. В соответствии с этой теорией контур брэгговского рефлекса $i(x)$ определяется сверткой контуров: $S(x)$, зависящего от размера частицы, и $D(x)$, чувствительного к искажениям решетки [4]:

$$i(x) = \int_{-\infty}^{\infty} S(z)D(x-z)dz, \quad (1)$$

где $x = 2\theta$ — дифракционный угол.

Для учета искажений решетки, происходящих под действием упругих напряжений, воспользуемся гауссовой функцией, описывающей влияние упругих напряжений [4], которую приведем в обобщенном виде:

$$G(x) = \sqrt{A} \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi w_G}} \exp\left(-\frac{4 \ln 2}{w_G^2} (x - x_0)^2\right). \quad (2)$$

Здесь A — нормировочная константа, w_G — ширина гауссова пика на половине высоты, $x_0 = 2\theta_0$ — угол Брэгга.

Контур, уширенный вследствие размерного эффекта, есть лоренциан, запишем его здесь в обобщенном виде:

$$L(x) = \frac{2\sqrt{A}}{\pi} \frac{w_L}{4(x - x_0)^2 + w_L^2}. \quad (3)$$

Здесь w_L — ширина лоренцева пика на половине высоты. Подставляя (2) и (3) в (1), получаем так называемый контур Фойгта [4]:

$$i(x) = \int_{-\infty}^{\infty} L(z)G(x-z+x_0)dz. \quad (4)$$

На рис. 1 представлен фрагмент дифрактограммы исходного образца наноалмазов, выделенный в области наиболее интенсивного брэгговского рефлекса от кристаллографических плоскостей решетки алмаза,

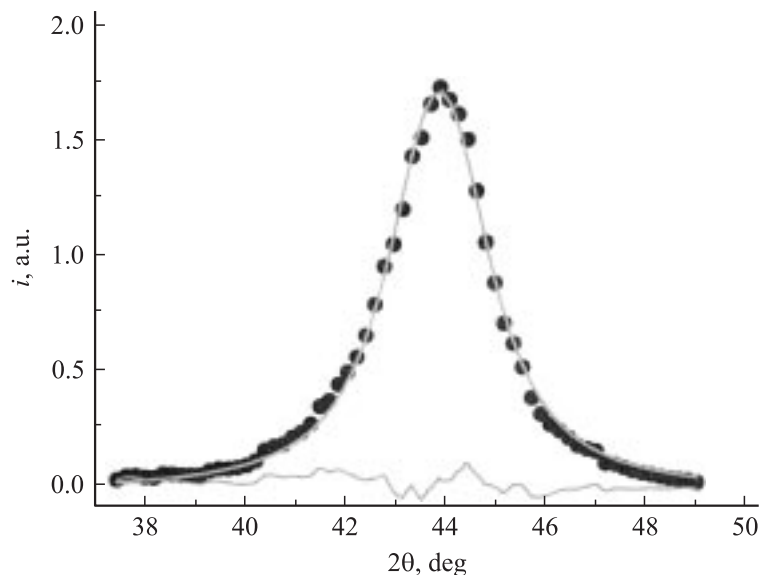


Рис. 1. Фрагмент дифрактограммы исходного образца наноалмазов, выделенный в области брэгговского отражения от кристаллографических плоскостей решетки алмаза, ориентированных в направлении (111). Темные точки — данные работы [3], сплошная кривая — подгонка параметров выражения (4) к экспериментальной зависимости методом наименьших квадратов. Наилучшее согласие достигнуто при $x_0 = 43.87$, $A = 6.19$, $w_G = 0.918$, $w_L = 1.99$. Представлена также разность экспериментальной и модельной зависимостей.

ориентированных в направлении (111) [3]. Через экспериментальные точки методом наилучшей подгонки проведена кривая, рассчитанная с использованием выражения (4); подгоночные параметры приведены в подписи к рисунку. Там же приведена разность обоих наборов данных.

Покажем, что можно оценить функцию распределения ультрадисперсных алмазов по размерам, используя полученные нами данные. Здесь уместно отметить, что, согласно [5], функция распределения частиц по диаметрам ξ , $g(\xi)$ есть:

$$g(\xi) = \xi \left(\frac{d^2V(y)}{dy^2} \right)_{y=\xi}, \quad y \geq 0. \quad (5)$$

Здесь

$$V(y) = C \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{v}(\tau) \exp(2\pi i \tau y) d\tau, \quad (6)$$

где $\tilde{v}(\tau)$ — профиль линии в функции переменной:

$$\tau = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} - \frac{2 \sin \theta_0}{\lambda}. \quad (6a)$$

В рассматриваемом нами случае справедливо условие малости углов дифракции. Тогда можно записать (6a) в виде

$$\tau_j \approx \frac{p}{\lambda} (2\theta - 2\theta_{0j}), \quad (7)$$

здесь $p = \pi/180$.

Запишем (3) учетом (7)

$$v(\tau) \equiv L(\tau) = \frac{2A^{1/2}}{\pi} \frac{\tilde{w}_L}{4\tau^2 + \tilde{w}_L^2}, \quad (8)$$

где $\tilde{w}_L = (p/\lambda)w_L$. Подставляя (8) в (6), имеем

$$V(y) = \sqrt{A} \exp(-\pi y \tilde{w}_L). \quad (9)$$

Тогда для (5) имеем

$$g(\xi) = \sqrt{A} \pi^2 w_L^2 \xi \exp(-\pi \tilde{w}_L \xi). \quad (10)$$

Для оценки средних значений диаметра частиц удобно воспользоваться моментами функции распределения [6]. Напомним, что j -тый момент распределения (10) равен:

$$\langle \xi^j \rangle \equiv \int_0^{\infty} \xi^j g(\xi) d\xi = \sqrt{A} \Gamma(2+j) \pi^{-j} \tilde{w}_L^{-j}. \quad (11)$$

Тогда распределение средних взвешенных диаметров дается выражением

$$\chi_j(\xi) = \frac{\xi^{j+1} g(\xi)}{\langle \xi^j \rangle} = \frac{1}{(j+1)!} (\pi \tilde{w}_L \xi)^{j+2} \exp(-\pi \tilde{w}_L \xi). \quad (12)$$

При $j = 1, 2$ и 3 имеем распределение средних взвешенных размеров по хордам, площади и объему соответственно.

$\tilde{w}_L, 1/\text{Å}$	$\langle L \rangle_2, \text{Å}$	$\langle L \rangle_3, \text{Å}$	$\langle L \rangle_{Scher}, \text{Å}$
0.022	58	72	44

Сами средние значения записанных распределений $\langle L_j \rangle$ даются выражением

$$\langle L_j \rangle = \frac{\langle \xi^{j+1} \rangle}{\xi^j} = \frac{\delta_j}{\pi \tilde{w}_L}, \quad (13)$$

$\delta_j = 4$ и 5 для $j = 2$ и 3 соответственно. Уместно сравнить эти средневзвешенные значения с оценкой размера, выполненной с помощью выражения Шеррера, которое мы запишем здесь, используя условие малости углов (6а) в виде

$$\langle L \rangle_{Scher} \approx \frac{1}{\tilde{w}_L}. \quad (14)$$

Значения средних размеров (13) и (14) приведены в таблице, а соответствующие выражению (12) функции распределения для $j = 2, 3$ изображены на рис. 2. Там же штриховой и штрихпунктирной линиями приведена аппроксимация полученных функций логарифмически нормальным законом, который мы здесь запишем в виде [2]:

$$\chi_j(\xi) = \frac{B_j}{\sqrt{2\pi} \ln(\sigma_j)} \exp\left(-\frac{(\ln \frac{\xi}{\xi_{0j}})^2}{2(\ln(\sigma_j))^2}\right). \quad (15)$$

Здесь B_j — нормировочная константа, σ_j — стандартное отклонение, ξ_{0j} — значение средневзвешенного диаметра, для которого функция $\chi_j(\xi)$ достигает своего максимального значения. Из рис. 2 видно, что логарифмически нормальный закон удовлетворительно описывает основные особенности функции распределения, такие как ее асимметрия, положение максимума и хвост, наблюдаемый в области больших размеров. Сказанное, по-видимому, означает, что условия образования нанокластеров алмаза близки к квазиравновесным условиям, реализующимся в масштабе времен релаксации энергии отдельных кластеров при их синтезе детонационным методом.

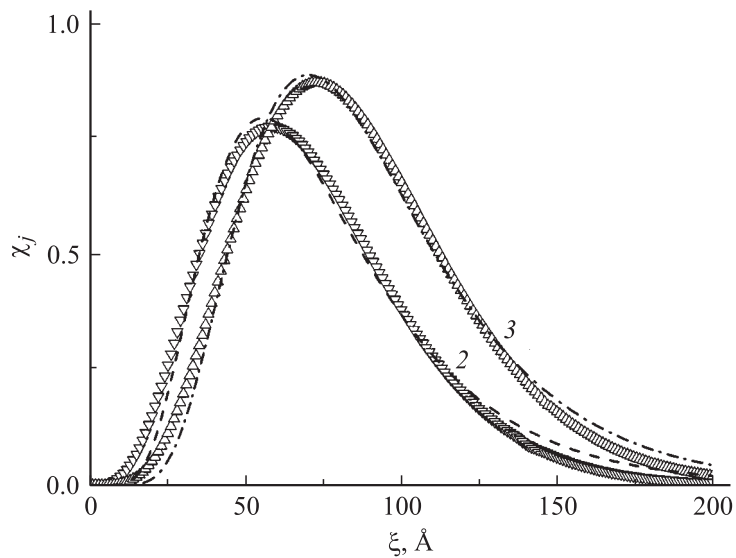


Рис. 2. Функция распределения среднего взвешенного размера ультрадисперсных алмазов; $j = 2$ — распределение средних диаметров, взвешенных по площади, $j = 3$ — взвешенных по объему. Штриховой и штрихпунктирной линией показана наилучшая подгонка логарифмически нормального распределения (выражение (15)), выполненная при следующих параметрах: $B_2 \approx 0.958$, $\ln \sigma_2 \approx 0.48 \text{ \AA}$, $\xi_{02} \approx 54 \text{ \AA}$; $B_3 \approx 0.97$, $\ln \sigma_3 \approx 0.43 \text{ \AA}$, $\xi_{03} \approx 70 \text{ \AA}$.

Итак, проведенный анализ функции распределения нанокристаллов алмаза по размерам свидетельствует о том, что она является несимметричной и удовлетворительно аппроксимируется логарифмически нормальным законом. Замеченную асимметрию функции распределения можно объяснить протеканием процессов коалесценции частиц ультрадисперсных наноалмазов при их образовании. Нельзя также исключить влияние неоднородного роста частиц разных размеров, приводящее к более интенсивному обрастанию крупных частиц и подавлению разрастания мелких; оба этих процесса могут усиливаться флуктуационным механизмом вариации времен роста, описанным в работе [2].

Работа выполнена в рамках Подпрограммы № 2 Программы президиума РАН П-03 „Квантовая макрофизика“, грант 2.15.

Список литературы

- [1] *Friedlander S.K., Wang C.S.* // J. Colloid Interface Sci. 1966. V. 22. P. 126.
- [2] *Söderlund J., Kiss L.B., Niklasson G.A., Granqvist C.G.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 2386.
- [3] *Mykhaylyk O.O., Solonin Yu.M., Batchelder D.N., Brydson R.* // Journ. of Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 074302.
- [4] *Langford J.I., Louër D.* // Rep. Prog. Phys. 1996. V. 59. P. 131.
- [5] *Guinier A.* Theorie et Technique de la Radiocristallographie. Paris: Dunod, 1956.
- [6] *Ida T., Shimazaki S., Hibino H., Toraya H.* // J. Appl. Cryst. 2003. V. 36. P. 1107.