

16,17

## Характеризация структуры ультрадисперсного алмаза с помощью методов рентгеновской дифрактометрии и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей

© М.Д. Шарков<sup>1</sup>, М.Е. Бойко<sup>1</sup>, С.Н. Ивашевская<sup>2</sup>, С.Г. Конников<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт геологии Карельского научного центра РАН, Петрозаводск, Россия

E-mail: mischar@mail.ioffe.ru, m.e.boiko@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 14 мая 2014 г.)

Методами рентгеновской дифрактометрии и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей изучены два образца ультрадисперсного алмаза детонационного синтеза. Исходя из данных рентгеновской дифрактометрии показано, что оба образца содержат области как с алмазной, так и с графитоподобной решеткой. Из данных малоуглового рассеяния получена оценка радиусов зерен 30–50 нм внутри обоих образцов. Также оказалось, что образцы содержат низкоразмерные компоненты. На кривой малоуглового рассеяния от образца № 1 обнаружен широкий брэгговский пик, соответствующий набору межплоскостных расстояний с величинами от 5 до 15 нм. Подтверждена структурная модель частиц ультрадисперсного алмаза, представляющая собой алмазное ядро, окруженное концентрическими графитными оболочками наподобие луковой шелухи.

### 1. Введение

Ультрадисперсные алмазы (УДА), или наноалмазы, представляют в настоящее время большой интерес для науки и технологий. Согласно существующей структурной модели [1], зерна УДА состоят из алмазного ядра размером несколько нанометров, которое окружено многогранными оболочками (наподобие луковой шелухи), образуемыми атомами углерода преимущественно в состоянии  $sp^2$ -гибридизации (как в графите или фуллеренах). Пространственный размер этого фуллеренового покрытия может достигать сотен нанометров [1,2].

Широко распространен детонационный метод получения материала, содержащего УДА. Первичный продукт детонационного синтеза — алмазная шихта — состоит, как известно [3], из 25–55% собственно наноалмазов, 40–60% неалмазного углерода, а также 5–15% металлосодержащих примесей. Разнообразие состояний атомов С в образцах алмазной шихты ( $sp^3$ ,  $sp^2$  и даже  $sp$  в небольшом количестве) существенно ограничивает область ее практического применения. Поэтому в целях улучшения химических свойств алмазной шихты к ней применяют процедуры очистки, включающие обработку кислотами и термообработку.

Ранее было показано [4], что процедура термообработки в мягких условиях значительно уменьшила долю неалмазных форм углерода в образце, полученном от компании Gansu Liru Lingyun NanoMaterial Co, Ltd. (Китай) и может являться перспективным подходом для очистки наноалмазов с точки зрения экономики, безопасности и охраны окружающей среды. Однако в применении к образцу, полученному от компании Nano Carbon Research Institute Co, Ltd. (Нагано, Япония),

практически не содержащему аморфной составляющей, аналогичная термообработка привела к спеканию мелких частиц УДА в плотные сферические агрегаты размером примерно 10–15  $\mu\text{m}$  [4].

Методы рентгеновской дифрактометрии (РД) и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР) дают возможность эффективного исследования доменной структуры материалов, содержащих микро- и наномасштабные однородные фрагменты, в частности, алмазной шихты.

### 2. Эксперимент

Был проведен рентгеновский анализ для двух образцов алмазной шихты, обозначаемых здесь и далее как АШ-1 и АШ-2, с целью оценки перспективности использования термообработки для очистки наноалмазов от аморфного углерода.

Образец АШ-1, представляющий собой черный мелкодисперсный порошок, был получен НП ЗАО „СИНТА“ (Минск, Белоруссия, марка образца АШ-А). Он имеет следующие технические характеристики (стандартизировано по ТУ РБ 28619110.003-03): общий углерод более 80 wt.%, алмазный углерод 32–55 wt.%, окисляемый углерод не более 55 wt.%, зольность 3 wt.%, влажность сухого порошка 2%, рН водных суспензий и паст 7.5–9. Основное назначение данного материала — получение антифрикционных смазочных и полимералмазных композиций, а также модифицированных УДА [5].

Образец АШ-2 был получен из АШ-1 путем термической обработки (процесс проходил в вакууме при температуре 300°C в течение 5 h). Эксперименты, проведенные на масс-спектрометре с индуктивно связанной

плазмой ICP–MS Xseries2 (ThermoFisher Scientific), показали, что образец АШ-1 состоит преимущественно из углерода (более 80%). Анализ микропримесей показал повышенное содержание меди (около 0.60% по массе); кроме того, в образцах были обнаружены в незначительном количестве Zn, Pb, Ti, Cr, Ni, Mn, La, Fe, P, Mg, Al, Si, Ca, Na, K, Cl, S.

Для описанных образцов был проведен ряд измерений на основе рентгенодифракционных методов по стандартной схеме [6]. На установке „Thermo Scientific ARL X<sup>3</sup>TRA Powder X-ray Diffraction System“ (Институт геологии, Петрозаводск) были получены данные РД при длине волны анализирующего пучка  $\text{CuK}\alpha_1$  (1.54 Å). Данные МУРР от обоих образцов были зарегистрированы на лабораторном устройстве ДРОН-8 в НПО „Буревестник“ (Санкт-Петербург) в просвечивающем режиме тоже при длине волны пучка  $\text{CuK}\alpha_1$ . Для образца АШ-1 кривая МУРР была повторно измерена после того, как образец был подвергнут механической деформации (сжатию) с целью придания ему формы таблетки. Данная измерительная процедура, так же как и предыдущие эксперименты, проводилась при длине пучка 1.54 Å в просвечивающем режиме. Все перечисленные кривые МУРР были зарегистрированы в двух противоположных направлениях относительно падающего пучка (т.е. левее и правее направления прямого пучка) без применения ловушки при углах, близких к нулю. Значения волнового вектора  $q$  определялись с помощью стандартного уравнения  $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$ , где  $2\theta$  — угол рассеяния.

Обработка данных МУРР проводилась с использованием стандартной методики [7], рассматривающей три разных диапазона анализа кривой МУРР. Центральная часть уширенного пика вокруг прямого пучка (при углах рассеяния, близких к  $\theta = 0$ ) была обработана с помощью модели Гинье [8], дающей оценку размеров неоднородностей (зерен, пор) внутри образца. Склоны (периферийные участки) упомянутого пика были проанализированы согласно модели Порода [7,8], позволяющей определять наличие низкоразмерных компонент в атомной структуре образца. Наконец, были проанализированы наблюдаемые на полученных кривых МУРР брэгговские пики (на основе закона Брэгга–Вульфа), чтобы определить пространственные периоды в сверхструктурах, сформированных внутри образцов.

### 3. Результаты и обсуждение

3.1. Результаты РД. На рис. 1 показаны результаты измерений РД от образцов АШ-1 и АШ-2. Из этих данных следует, что в обоих образцах содержатся как алмазная решетка (№ 00-006-0675 в базе данных ICDD), так и графитоподобная (№ 00-041-4187 в базе данных ICDD).

Дифракционные пики, присутствующие на рис. 1, и справочная информация из базы данных ICDD по

Рентгенофазовый анализ алмазной шихты: положения и интенсивности дифракционных пиков от образцов АШ-1 и АШ-2 в сравнении со справочными данными для решеток алмаза и графита

Шихта (образцы АШ-1 и АШ-2)		Соответствие в базе данных ICDD			
		00-006-0675 (алмаз)		00-041-4187 (графит)	
Номер отражения	$2\theta$ , deg	$2\theta$ , deg	$I_{rel}$ , arb.units	$2\theta$ , deg	$I_{rel}$ , arb.units
1	26.6(1)			26.382	100
2	43.7(1)	43.9154	100	42.223	2
				44.393	6
				54.543	4
3	75.5(2)	75.3016	25		
4	91.4(2)	91.4951	16		
5	120.5(2)	119.521	8		
6	141.1(2)	140.587	16		

решеткам алмаза и графита приведены в таблице. Величины  $I_{rel}$  в таблице отвечают взятым из базы ICDD значениям относительных интенсивностей дифракционных рефлексов от решеток алмаза и графита. Следует также отметить, что, поскольку положения дифракционных пиков у образцов АШ-1 и АШ-2 практически совпадают, они приведены в одном столбце таблицы.

На рис. 1 наблюдается ряд интенсивных пиков ( $2\theta = 43.7, 75.5, 91.4, 120.5, 141.1^\circ$ ), соответствующих рефлексам алмазной решетки при  $\text{CuK}\alpha_1$ -излучении, а также отдельный пик  $2\theta = 26.6^\circ$ , соответствующий пику графита (002) (согласно справочным данным о положении,  $26.4^\circ$ ). Пики (100) ( $42.2^\circ$ ) и (101) ( $44.4^\circ$ ), вероятно, накладываются на пик (111) решетки алмаза. Кроме того, данные РД на рис. 1 содержат набор из пяти пиков, отвечающих отражениям от решетки купрошпинели ( $2\theta = 30.2, 35.5, 54, 56.5, 62^\circ$ ), возможность существования которой в образцах согласуется с результатами анализа их химического состава. Из рис. 1 следует, что исходный образец изначально содержал малое

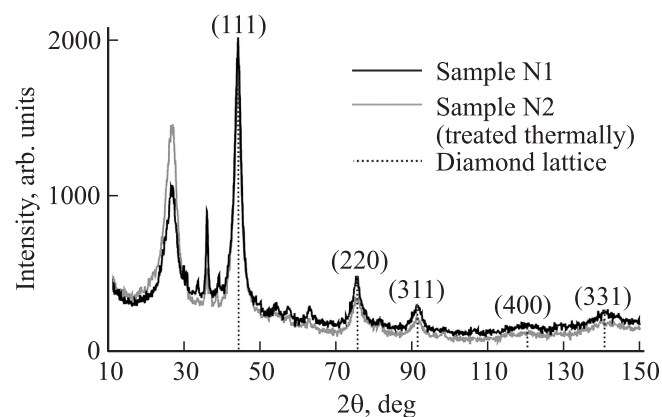


Рис. 1. Данные РД ( $\text{CuK}\alpha_1$ ) от образцов АШ-1 и АШ-2.

количество неалмазного углерода (аморфный, графит и т.д.) и термообработка не привела к существенному уменьшению его доли. Размер области когерентного рассеяния, определенный на основе модели Селякова–Шеррера (исходя из полуширины наиболее интенсивного пика, соответствующего в данном случае рефлексу (111) алмазной решетки), оказался около  $5 \pm 2$  nm. Эта величина, полученная в результате обработки дифракционного рефлекса алмазной решетки, позволяет оценить размер кристаллического ядра зерна наноалмаза. Приведенный результат согласуется с литературными данными [9].

3.2. Результаты МУРР. На рис. 2–4 представлены данные МУРР, полученные от образца АШ-1 до деформации, от того же образца после деформации и от образца АШ-2 соответственно.

Анализ данных кривых МУРР, проведенный в соответствии с моделью Гинье, показал, что во всех образцах содержатся зерна с пространственными размерами (радиусами) 30–50 nm. В частности, на кривой МУРР от образца АШ-1, показанной на рис. 2, пик прямого пучка отвечает размерам частиц около 30 nm. Обработка данных МУРР, полученных от образца АШ-1 после его деформации (рис. 3), привела к значению 50 nm для размеров зерен. В свою очередь из данных МУРР от образца АШ-2 (рис. 4) была получена оценка радиуса зерен приблизительно 40 nm.

Применение модели Порода к кривой МУРР, полученной от образца АШ-1 после его деформации (рис. 3), дало оценку периферийных фрагментов кривой МУРР как степенных функций с показателями, примерно равными (по модулю) 1.5 и 1.8. Также оказалось, что кривая МУРР от образца АШ-2 включает в себя участки, имеющие вид убывающей степенной функции и характеризуемые модулями показателей около 1.8 и 4. Значение 4 является типичным для плотного трехмерного порошка (закон Порода [8,10]), в то время как показатели около 2, как правило, описывают 2D-компонент, присутствующий в исследуемом образце. Таким образом, внутри образцов АШ-1 и АШ-2 были обнаружены низкоразмерные составляющие. Этот результат согласуется с гипотезой о луковичном покрытии зерен УДА.

На кривой МУРР, соответствующей образцу АШ-1 после деформации, присутствует широкий брэгговский пик (рис. 3). Для того чтобы конкретизировать данные МУРР от деформированного образца АШ-1, стандартный метод анализа МУРР был дополнен процедурой Фурье-фильтрации брэгговского пика. Предложенная процедура состоит из нескольких шагов. Вначале к исходным (фильтруемым) данным применялось Фурье-преобразование. Полученный Фурье-образ делился на функцию, отвечающую Фурье-трансформанте типовой формы сигнала (гауссиан с шириной, зависящей от предполагаемого размера частиц), после чего к обрабатываемым данным применялось обратное преобразование Фурье. В результате широкий брэгговский пик оказывается разделенным на ряд отдельных составляющих (рис. 5),

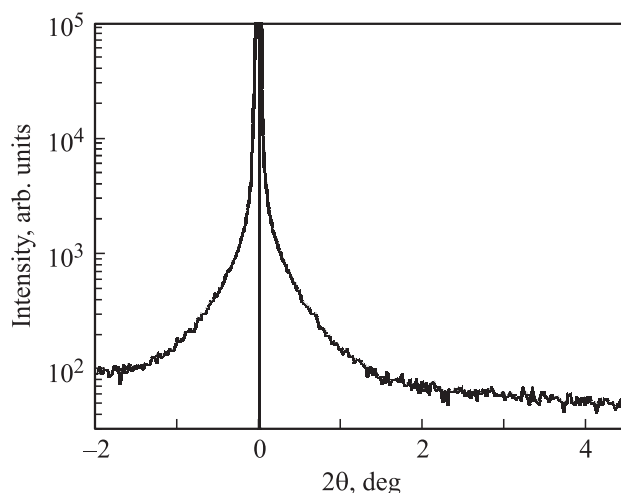


Рис. 2. Данные МУРР ( $\text{CuK}\alpha_1$ ) от образца АШ-1 до деформации.

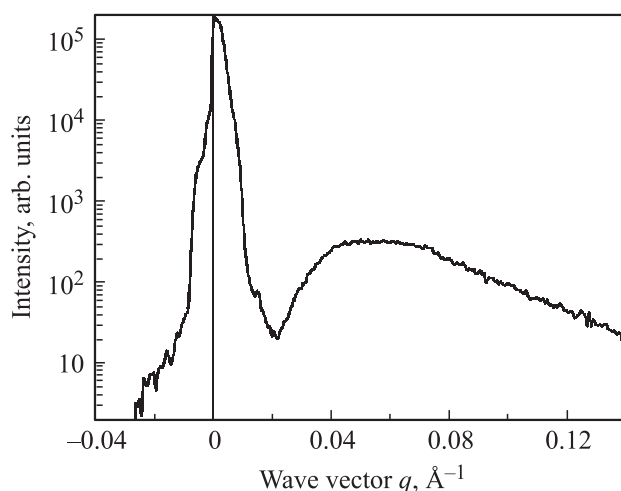


Рис. 3. Данные МУРР от образца АШ-1 после деформации. Асимметрия кривой МУРР относительно угла  $\theta = 0$  связана с применением щелей Кратки.

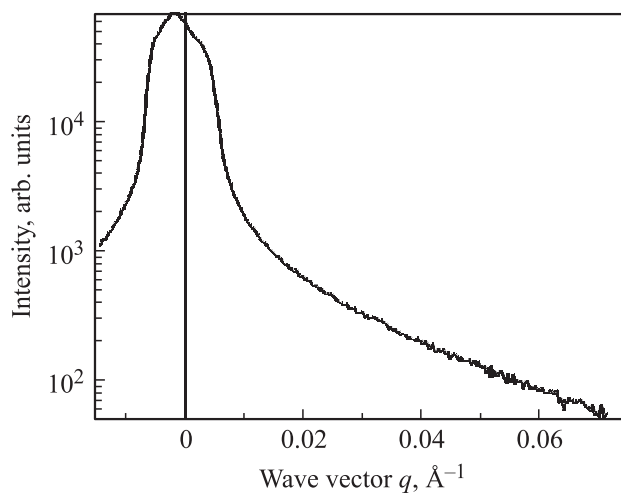
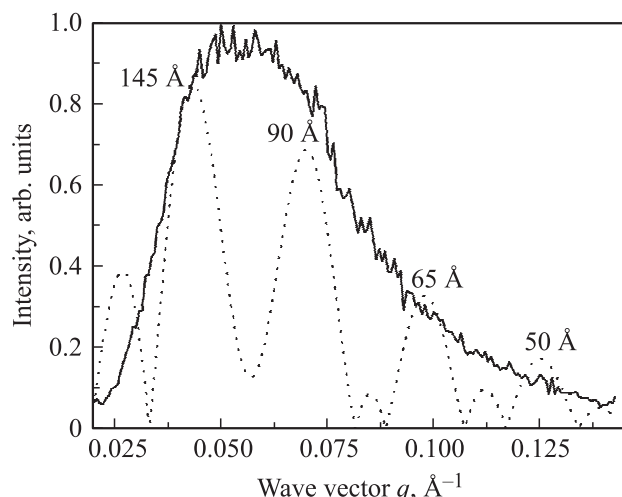


Рис. 4. Данные МУРР от образца АШ-2, ранее подвергнутого термообработке.



**Рис. 5.** Широкий брэгговский пик на кривой МУРР, полученной от образца АШ-1 (рис. 3), и выделенные в нем отдельные компоненты.

каждая из которых соответствует индивидуальной величине межплоскостного расстояния в матрице образца. Значения расстояний (расположенные в данном случае на промежутке от 5 до 15 nm), вероятно, отвечают расстояниям между отдельными парами концентрических луковичных оболочек.

Таким образом, анализ данных МУРР позволил оценить размеры зерен УДА в двух образцах алмазной шихты, полученных методом детонационного синтеза, причем один из образцов дополнительно подвергся деформации (сжатию). Также было подтверждено предположение о существовании концентрических оболочек луковичного вида у зерен УДА. В сочетании методы МУРР и РД позволили оценить как размеры алмазных ядер, так и полные размеры целых зерен, состоящих из ядра и луковичных оболочек преимущественно графитоподобного состава.

#### 4. Заключение

Был проведен комплексный анализ двух образцов алмазной шихты, содержащей относительно небольшое количество неалмазного углерода. Анализ показал, что термообработка в мягких условиях не привела к существенному уменьшению доли аморфного углерода.

Были получены и обработаны данные рентгеновской дифрактометрии от обоих образцов. Анализ данных РД показал наличие в обоих образцах (до и после термообработки) алмазной и графитоподобной составляющей. Рассчитанный размер области когерентного рассеяния для кристаллической алмазной фазы оказался порядка 5 nm, что приблизительно соответствует диаметру кристаллического ядра зерна наноалмаза.

Получены и обработаны данные МУРР от обоих образцов алмазной шихты. Анализ данных МУРР привел

к оценке радиусов зерен наноалмазов в исследуемых образцах в диапазоне от 30 до 50 nm. Модель, согласно которой зерна УДА окружены концентрическими оболочками луковичной формы, получила подтверждение. Получена оценка общей толщины оболочки (от 25 до 45 nm) и расстояний между отдельными парами концентрических луковичных оболочек (от 5 до 15 nm).

Авторы выражают благодарность Н.Н. Рожковой, И.С. Ининой, А.Н. Терновому, А.С. Парамонову (Институт геологии Карельского НЦ РАН, Петрозаводск), Т.И. Ивановой и А.В. Курскову (НПО „Буревестник“, Санкт-Петербург).

#### Список литературы

- [1] P. Redlich, F. Banhart, Y. Lyutovich, P.M. Ajayan. *Carbon* **36**, 5–6, 561 (1997).
- [2] A.E. Alexensky, M.V. Baidakova, M.E. Boiko, V.Yu. Davydov, A.Ya. Vul. *NIST: Special Publication* **885**, 457 (1995).
- [3] Г.И. Саввакин, В.И. Трефилов. *ДАН СССР* **321**, 1, 99 (1991).
- [4] S.N. Ivashevskaya, V.A. Lebedev, G.P. Kopitsa. *Acta Cryst. A* **67**, C557 (2011).
- [5] П.А. Витязь. *ФТТ* **46**, 4, 591 (2004).
- [6] M.D. Sharkov, K.Ju. Pogrebitsky, M.E. Boiko, S.G. Konnikov. *Precision Instrum. Mechanol.* **1**, 2, 32 (2012).
- [7] Т.Н. Василевская, Р.И. Захарченя. *ФТТ* **38**, 10, 3129 (1996).
- [8] M.V. Avdeev, V.L. Aksenov, L. Rosta. *Diam. Rel. Mater.* **16**, 2050 (2007).
- [9] И.И. Кулакова. *ФТТ* **46**, 4, 621 (2004).
- [10] *Small-angle X-ray scattering* / Eds by O. Glatter, O. Kratky. Academic Press, London. (1982). 516 p.