

УДК 539.26

Г.С. Юрьев¹, д-р хим. наук; В.Ю. Долматов², канд. техн. наук; А.В. Косов³¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия²Федеральное государственное унитарное предприятие «Специальное конструкторско-технологическое бюро «Технолог», г. Санкт-Петербург, Россия³Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, г. Новосибирск, Россия

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ, РАЗМЕРА НАНОКРИСТАЛЛОВ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ

The present work is devoted to the development of methods to study the structure of detonation nano-diamonds and to determine their size and parameters of their crystal lattice. These methods are based on the X-ray structure analysis using synchrotron radiation. Methods for creation of computer models of nano-diamonds of different shape and morphology, including hybrid models of the core@shell type, were developed.

Рентгеноструктурный анализ порошков детонационных наноалмазов (ДНА) используется для определения параметров решетки, что важно для метрологии, по положению дифракционных отражений, которые могут отличаться от аналогичных положений для натуральных алмазов [1]. По экспериментальным дифракционным картинам можно установить фазовое состояние примесей [2], совершенство кристаллической решетки [3], размер нанокристаллов (НК) и существование интерфейса [4]. Существуют публикации как о невозможности изучения наночастиц (НЧ) с помощью рентгеноструктурного анализа [5], так и работы в которых на примере ДНА показаны возможности изучения НЧ методом дифракции, включая их характеризацию [6–9].

Цель настоящей работы – создать методику изучения структуры ДНА с использованием синхротронного излучения (СИ) и компьютерного моделирования пространственного расположения атомов.

Для получения дифракционных картин от слабо рассеивающих рентгеновское излучение ДНА использовали высокоинтенсивное СИ ускорителя ВЭПП-3 (ИЯФ СО РАН, Новосибирск). Полученные экспериментальные картины сравнивали с теоретически рассчитанными на основе предложенных моделей.

Дифракционные картины регистрировали на дифрактометре высокого разрешения с монохроматизацией ($\lambda = 0,104$ нм) как падающего, так и дифрагированного излучения [10]. Дифракционное пространство сканировали автоматически в режиме времени. При регистрации положений отражений, что важно для точного определения параметров кристаллической решетки, и контура отражений от кристаллографических плоскостей обеспечена возможность регистрации дифракционного пространства с шагом $\Delta 2\theta = 0,001$

Как известно, параметры кристаллической решетки НК определяются по уравнению дифракции ($n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}$), выведенному для веществ, обладающих дальним порядком. Нами разработано альтернативное определение параметров решетки НК, основанное на теоретическом расчете дифракционных картин молекулярных образований, ограниченных в пространстве. Согласно их пространственной модели строится рассчитывается дифракционная картина, которая сравнивается с экспериментальной. Наночастица – это не просто частица, имеющая наноразмер, а такая, которая имеет характеристическое свойство, отличающее ее от аналогичного свойства поликристаллических частиц, обладающих дальним порядком.

Дифракционную картину НК частиц как взаимно независимо дифрагирующих молекулярных образований можно представить зависимостью от межатомных расстояний r_{ij} [11]:

$$I(s) = \sum_i^N \sum_j^N f_i(s)f_j(s) \sin sr_{ij} / sr_{ij} \quad (1),$$

где $f(s)$ – атомный фактор рассеяния, $s = (4\pi\lambda) \sin\theta$, Å^{-1} ;

N – количество атомов в НК.

Компьютерные модели (НА) создаются на основе известной структуры натурального алмаза: параметров элементарной ячейки, координат атомов, пространственной группы симметрии, положения атомов. Координаты атомов в НА конкретного радиуса R определяют после необходимого количества трансляций элементарной ячейки по каждой из осей x , y , z . На основании координат атомов определяют межатомные расстояния и согласно (1) рассчитывают теоретическую дифракционную картину. Компьютерная модель НА, включая различные проекции в 3D пространстве в соответствии с координатами атомов, просматривается на мониторе IBM-PC при непосредственном контроле межатомных расстояний в модели.

Модели в рассматриваемом случае создают различной протяженности и формы (несферической, сферической, цилиндрической). В модель можно ввести дефекты, заменять сорта атомов, включая атомы внешней координационной сферы (КС) сферических НА с учетом изменения ближайших межатомных расстояний согласно сумме их радиусов. Атомы при необходимости нумеруют и наблюдают на экране дисплея.

Экспериментальную и теоретически рассчитанную дифракционные картины НА сравнивают в целях соответствия положений и площадей дифракционных отражений. Положения отражений влияют на параметры кристаллической решетки и ее искажение, интенсивность и площади отражений – на наличие текстуры, морфологии и дефектности структуры. Уширение отражений, обусловленное сравнимостью размеров НК и дифрагируемой длины волны, влияет на размер НК, а также обуславливает дефекты решетки. При этом необходимо сравнивать профили отражений. В итоге определяют параметры решетки ДНА, их размер и морфологию. В исследуемом случае модели имели структуру натурального алмаза, в которой возможно изменение параметров кристаллической решетки, размер и формы (несферическая, сферическая) НА. Сравнение экспериментальной и рассчитанной методом проб картин изображено на рис. 1.). Дискретные отражения соответствуют рассчитанной картине ПК алмазов. DND $r = 27 \text{ Å}$ состоит из примерно равного (3,2 %) количества атомов в их остове $r_{\text{ост.}} = 21,5 \text{ Å}$, 1–23 КС, 7289 атомов и оболочке $r_{\text{об.}} = 27 \text{ Å}$, 24–30 КС, $\Delta r = 5,63 \text{ Å}$, 7522 атома. Как видим, экспериментальная и рассчитанная картины удовлетворительно согласу-

ются при установленных параметрах решетки ($a = 3,567 \text{ \AA}$), размерах и сферической форме НА.

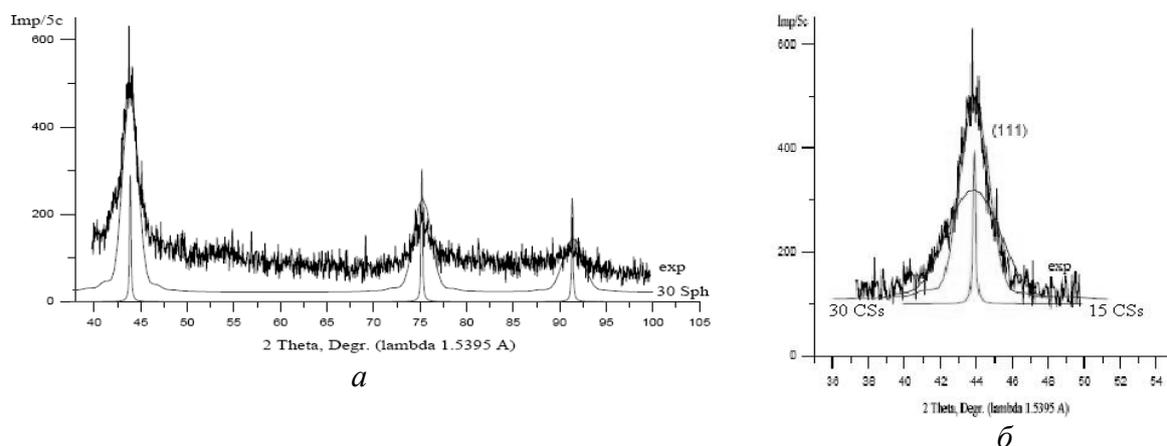


Рис. 1. Сравнения экспериментальной дифракционной картины (exp) синтезированного порошкообразного образца ДНА [12] с теоретически рассчитанной картиной для НА: $r = 27 \text{ \AA}$, состоят из 1–30 CS, 14811 атомов (кривая 30 Sph) (а) и экспериментального отражения (111) с теоретически рассчитанными для НА $r = 27 \text{ \AA}$ (сплошная линия полной высоты) и для НА $r = 14,8 \text{ \AA}$, состоящих из 1–15 CS, 1963 атома (сплошная линия полувысоты) (б).

Из данных рис. 2 следует, что положение отражения, например (111) в рассчитанной картине, изменяется при изменении размера НА, другими словами, положение отражения при радиусе НА до $R = 6,85 \text{ \AA}$ заметно отличается от положения отражения поликристаллических алмазов. Это определяет дифракционную картину как характеристическое свойство.

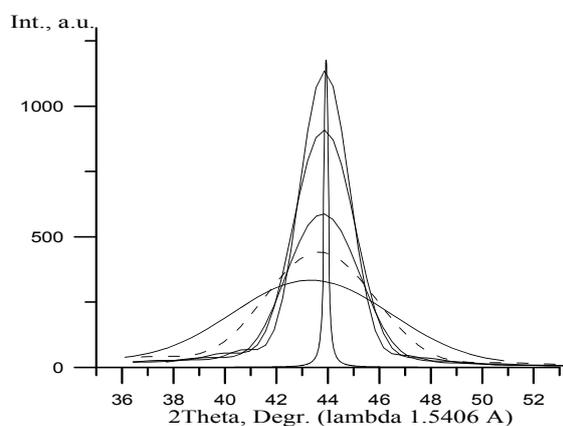


Рис. 2. Размытое дифракционное отражение (111) сферических НА в зависимости от величины радиуса R . Снизу вверх: $R = 6,85 \text{ \AA}$ (6 КС, 275 атомов), $R = 10,51 \text{ \AA}$ (10 КС, 885 атомов), $R = 15,62 \text{ \AA}$ (16 КС, 2869 атомов), $R = 18,94 \text{ \AA}$ (20 КС, 5011 атомов), $R = 23,03 \text{ \AA}$ (25 КС, 9089 атомов). Дискретное отражение соответствует поликристаллическим НА [8].

В этой связи параметры решетки НА должны определяться не просто по местоположению ее отражений согласно уравнению дифракции, как это делается в случае поликристаллов, а сравнением положения отражений и их профилей в экспериментальной дифракционной картине и рассчитанной при конкретных параметрах решетки, размере и форме НА.

После трансляции элементарной ячейки и получения массива координат атомов несферической модели НА необходимой длины модель для визуального просмотра выводится на дисплей (рис. 3).

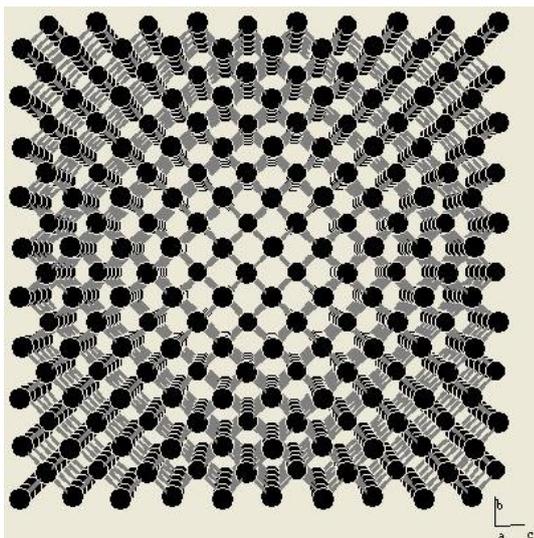


Рис. 3. Модельный несферический НА.

Поверхность представлена атомами фактически одного слоя. Это слой находится непосредственно на поверхности с потенциальной возможностью образования двух новых химических связей с атомами (молекулами), химически взаимодействующими с поверхностью. Атомы следующего слоя находятся под поверхностью. Этот слой углублен на $0,25a$ (a – параметр кристаллической решетки), внутри НА химически связаны и лишены возможности образования новых химических связей без разрушения поверхностного слоя.

В случае сферической модели НА конкретного радиуса массив координат ограничивается внешней КС и представлен атомами, расположенными по КС вокруг атома, выбранного в качестве центрального (рис. 4).

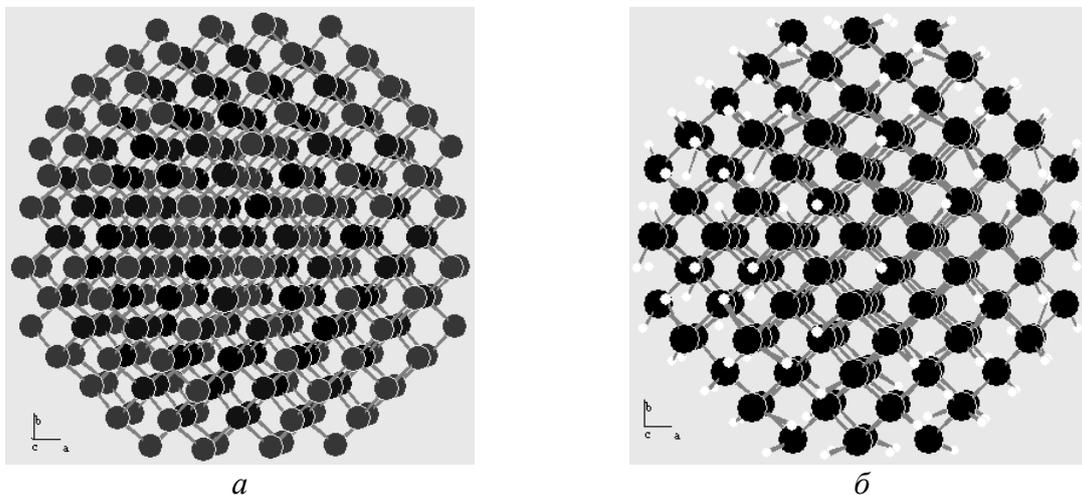


Рис. 4. Модели сферических НА: а – $R = 6,85 \text{ \AA}$, шесть КС, 275 атомов; б – НЧ алмаз и водород, $R = 6,18 \text{ \AA}$; пятая КС, $R = 5,85 \text{ \AA}$ 60 атомов углерода, шестая КС водорода $r(C-H) = 1,09 \text{ \AA}$, 116 атомов водорода.

Для гибридной НЧ остов/оболочка модели пустотелой оболочки ограничена внутренней и внешней КС. Модели позволяют заменять сорт атомов внешних оболочек с учетом изменения межатомного расстояния в соответствии с радиусами атомов. Модель с заменой атомов внешней КС на водород показана на рис. 4, на кислород, – на рис. 5.

На сферической поверхности НА (рис. 5) определены 4 возможных конфигурации фрагментов для подхода атомов с образованием химических связей: 1 – одиночные атомы с

одной возможной связью; 2 – двухатомный фрагмент с тремя связями; 3 – трехатомный фрагмент с тремя связями; 4 – одиночный атом с двумя связями.

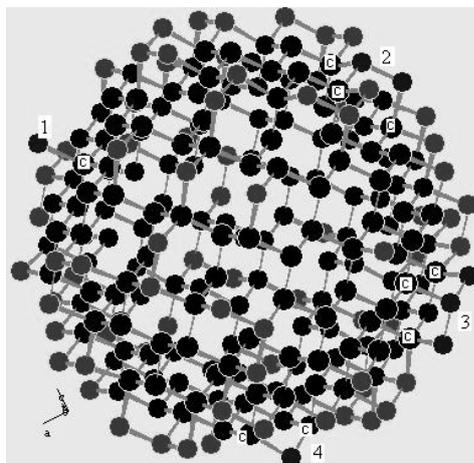


Рис. 5. Поверхность пустотелой НЧ алмаз и кислород радиусом $R = 6,75 \text{ \AA}$, 176 атомов из пятой и шестой КС, седьмая КС, $R = 7,72 \text{ \AA}$, 82 атома (атомы кислорода - бледные, расстояния между атомами $r(\text{C}-\text{C}) = 1,54 \text{ \AA}$, $r(\text{C}-\text{O}) = 1,67 \text{ \AA}$, $r(\text{O}-\text{O}) = 1,58 \text{ \AA}$).

Экспериментально доказано, что ДНА покрыт слоем графита [13]. Подвергнутый облучению быстрыми электронами [14] или химическому воздействию при повышенной температуре [9] ДНА образует луковичную наночастицу, экспериментальная дифракционная картина которой подтверждена структурной моделью [4]. Для характеристики структуры сферических НЧ алмаз–графит как строительных единиц наноэлектроники необходимо контролировать толщину слоя НГ с помощью рентгеноструктурного анализа.

В рассматриваемом случае изменение дифракционной картины, рассчитанной в соответствии с компьютерной сферической моделью НА, окруженного НГ на расстоянии суммы атомных радиусов алмаза и графита, в области углов отражений НА подтверждает присутствие НГ, другими словами, подтверждает существование интерфейса. При этом в картине кроме отражений алмаза (111, 220, 311) наблюдаются отражения графита (002, 102, 103, 104, 110, 112). Рассчитанные дифракционные картины модельных сферических гибридных НЧ, которые состоят из атомов, расположенных по координационным сферам (КС) вокруг «центрального» атома в НЧ приведены на рис. 6.

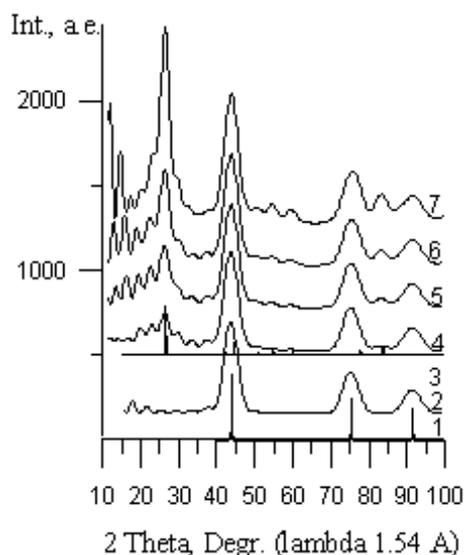


Рис. 6. Рассчитанные дифракционные картины НЧ из остова НА (D_{12} КС, $R = 12,19 \text{ \AA}$, 1363 атомов) с 1-й по 12-ю КС и различных оболочек НГ (G_{15-19} КС) с 15-й по 19-ю КС: 1 – дискретные отражения поликристаллического алмаза; 2 – НА (D_{12} КС); 3 – дискретные отражения поликристаллического графита; 4 – НЧ (D_{12} КС- G_{15} КС) из НА и НГ (G_{15} КС) из одной 15-й КС ($R = 13,5 \text{ \AA}$, 206 атом); 5 – НЧ (D_{12} КС- G_{15-16} КС) из НА и НГ (G_{15-16} КС) из двух КС с 15-й и 16-й ($\Delta R = 13,5 - 14,19 \text{ \AA}$, 410 атомов); 6 – НЧ (D_{12} КС- G_{15-17} КС) из НА и НГ (G_{15-17} КС) из трех КС с 15-й по 17-ю ($\Delta R = 13,5 - 14,95 \text{ \AA}$, 611 атомов); 7 – НЧ (D_{12} КС- G_{15} КС) из НА и НГ (G_{15-19} КС) из пяти КС с 15-й по 19-ю ($\Delta R = 13,5 - 14,46 \text{ \AA}$, 936 атомов)

Рассмотрены пространственные модели, состоящие из атомов остова НА (12 КС) и оболочек из КС графита – одной 15-й, двух (15 и 16), трех (15–17), пяти (15–19). Как видно из рис. 6, существует возможность характеризовать структуру НЧ из остова (НА) и оболочки (НГ) при наличии экспериментальной дифракционной картины НЧ, которая сравнивается методом «проб» с теоретически рассчитанными картинками от моделей с различной толщиной оболочки НГ. Отметим, что появление сильного (002 при $2\theta \approx 26^\circ$) и слабого (112 при $2\theta \approx 84^\circ$) отражений графита наблюдается при окружении НА одной КС НГ.

В случае изменения размера сферических НА рассмотрена зависимость отношения количества атомов остова ($N_{\text{ост}}$) внутри НК к количеству атомов в оболочке ($N_{\text{об}}$), т. е. в его внешних КС. С увеличением размера НА имеют переменный состав вследствие не всегда увеличивающегося количества атомов в каждой КС по сравнению с последующей (рис. 7).

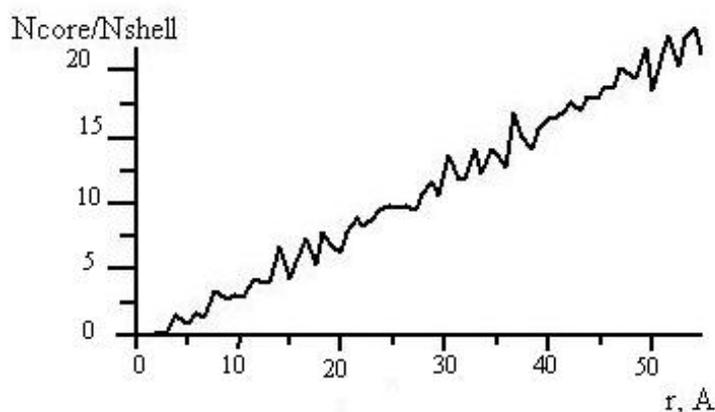


Рис. 7. Зависимость от размера НК отношения числа атомов внутри НК ($N_{\text{ост}}$ – число атомов в остове) к числу атомов в его внешней КС ($N_{\text{об}}$ – число атомов в оболочке)

Во внешней КС для таких НА наблюдается максимальное отклонение от указанного соотношения. В свою очередь, это отклонение коррелирует с отклонением от отношения максимально возможного количества атомов в сферических НА при максимально возможном плотном заполнении их атомами к числу атомов, реально существующих в этих же КС согласно кристаллической решетке.

На рис. 7 наблюдается два вида распределения атомов по КС для НА различного размера. Одно распределение существует в НК, внешняя КС которых содержит меньшее количество атомов, чем предыдущая КС (значения максимумов), другое – в НА, внешняя КС которых содержит меньшее количество атомов (возрастающее с увеличением размера НА), чем предыдущая КС (значения минимумов). Как показывает зависимость, в кристаллической решетке алмаза существует период повторяемости при заполнении координационных сфер атомами. Период равен ≈ 20 Å. первый период – с 1-ю по 23-ю КС ($r = 21,5$ Å, 7289 атомов), второй – с 24-ой по 42-ую КС ($\Delta r = 36,8 - 21,5$ Å, 36653 атомов).

Выводы

1. Разработаны методики рентгеноструктурного анализа ДНА и компьютерного моделирования НА. Экспериментальные дифракционные картины, зарегистрированные с использованием СИ, сравнивали с теоретически рассчитанными дифракционными картинками НА, содержащими ограниченные в пространстве молекулярные образования. Определены параметры кристаллической решетки и размер ДНА.

2. Рассчитанные на основе структурных моделей дифракционные картины показывают детали, которые подтверждаются экспериментальными картинками, что означает реальное существование синтезированных НЧ и может использоваться при их характеристике.

Литература

1. Yurjev G.S., Vereshagin A.L., Korchagin M.A. Structural study of detonation nanodiamond. // *Diamond Relat. Mater.* – 2005. –14. – P. 192–195.
2. Defects and impurities in nanodiamonds: EPR, NMR and TEM study. / A.I. Shames, A.M. Panich, W. Kempinski et al. // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2002. – 63 – P. 1993–2001.
3. High-pressure diffraction studies on nanocrystalline materials. / B. Palosz, S. Stel'makh, E. Grzanka et.al. // *J. Phys: Condens. Matter.* – 2004. – 16. – S353-S377. PII: S0953-8984 (04) 70032-6.
4. Yurjev G.S., Vereshagin A.L., Kosov A.V.. Computer-simulated diamond/graphite structure based on the diffraction pattern // *Diamond Relat. Mater.* – 2007. – 16. – P. 645–649.
5. I.I. Moiseev // *Vestnik RAN.* – 2003. –73, N 7. – P. 429.
6. Transformation of nanodiamond into carbon onions: A comparative study by high-resolution transmission electron microscopy, electron energy-loss spectroscopy, x-ray diffraction, small-angle x-ray scattering and ultraviolet Raman spectroscopy. / O.O. Mykhaylyk, Yu.M. Solonin et al. // *J. Applied Physics.* – 2005. – 97, N 7. – P. 074302-074302-16.
7. J.B. Donnet. Dynamic synthesis of diamonds // *Diamond Relat. Mater.* – 2000. 9. – P. 887–892.
8. Q. Chen, S. Yun. Nano-sized diamond obtained from explosive detonation and its application // *Mater. Research Bullet.* – 2000. – 35. – P. 1915–1919.
9. S. Tomita, A. Burian, et al. *Carbon*, V. 40, 2002, P. 1469.
10. Report on the activities of Siberian International synchrotron radiation center in 1991-1992. – Novosibirsk: INP SB RAS, 1994. – P.48.
11. R.W. James. *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*, – London: Bell, 1950 / Translated under the title *Opticheskie printsipy difraktsii rentgenovskikh luchei*, Moscow: Inostrannaya Literatura, 1950. – P. 572.
12. V.Yu. Dolmatov. On structure of detonation nanodiamond cluster // *Super Hard Materials.* – 2005. – N. 1. – P. 28–32.
13. Nanoindentation study of the effect of nanodiamond additives on electrolysis deposition nickel-boride coating. / A.Gurga, V. Mochalin, D. Pepe et al. // *Azohomo. J. Mater. Online.* – 2006. – 2 (<http://www.azom.com/oars.asp>).
14. A.L. Mackay, H. Terrones. Diamond from graphite // *Nature.* –1991, –352, N 6338. – P.762.

Поступила 03.06.08