

## Структура ультрадисперсных алмазов

© В.Д. Андреев, Ю.И. Созин

Институт сверхтвердых материалов Академии наук Украины,  
254074 Киев, Украина

E-mail: andrejev@andr.kiev.ua

(Поступила в окончательном виде 15 марта 1999 г.)

Структура кристаллитов (областей когерентного рассеяния — ОКР), из которых состоят зерна порошка ультрадисперсных алмазов (УДА), исследовалась методами рентгеноструктурного анализа и дифрактометрии координационных сфер. Установлено, что ОКР имеют средний размер  $\bar{L} = (42 \pm 2) \text{ \AA}$  и представляют собой собственно зерна УДА со структурой алмазной решетки и незначительным содержанием рассеянных по объему совокупностей атомов углерода, не образующих решетку и в основном расположенных на межзатомных расстояниях  $\sim 1.5 \text{ \AA}$ . По межзеренным границам располагаются совокупности атомов углерода, распределение межзатомных расстояний для которых близко к гауссовому, что может свидетельствовать об аморфной структуре пограничных слоев.

В настоящее время ультрадисперсные алмазы (УДА), получаемые детонационным синтезом, привлекают все более пристальное внимание исследователей. В данной работе исследовалась структура ультрадисперсных алмазов фирмы "АЛИТ" методом анализа интегральной ширины рентгеновских дифракционных линий [1] и методом дифрактометрии координационных сфер (ДКС) [2]. Все дифрактограммы сняты по обычной схеме Брэгга–Брентано.

Полученная на порошке УДА рентгенограмма дифракционного спектра характеризует исследуемый порошок как алмазную фазу без примесей лонсдейлита и графита. Субструктура порошка исследовалась методом анализа интегральной ширины [1] по двум дифракционным линиям (111) и (220) алмаза в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Физическое уширение линий  $B_{phi}$  определялось по формуле  $B_{phi} = B_{mi} - (B_{oi}/B_{mi})^2$ , где  $B_{mi}$  — измеренная ширина линий,  $B_{oi}$  — инструментальная ширина линий (для алмаза АСМ 7/5).

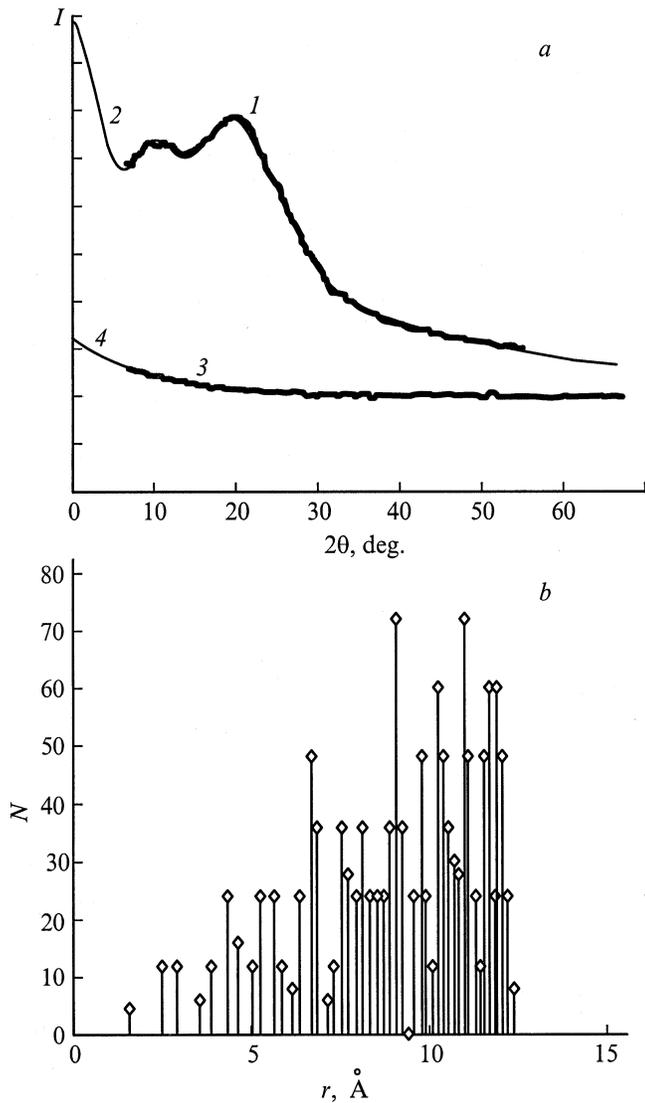
Отношение физических уширений  $B_{phi}$  аналитических линий оказалось равным обратному отношению косинусов соответствующих этим линиям углов, что свидетельствует о связи физического уширения линий только с дисперсностью субзерен при отсутствии микроискажений решетки ( $\Delta d/d = 0$ ). Поэтому средний размер субзерен определялся как  $L = \lambda / (\rho B_{phi} \cos \theta_j)$ , где  $\lambda = \lambda(\text{CuK}_\alpha) = 1.54 \text{ \AA}$ ,  $\rho$  — коэффициент перевода в радианы. Расчет по линии (111) дал величину  $L_1 = 43 \text{ \AA}$  и соответственно по линии (220) величину  $L_2 = 45 \text{ \AA}$ . Среднее по двум линиям составляет  $\bar{L} = 44 \text{ \AA}$ , что соответствует средней плотности дислокаций  $\bar{N} = 3/\bar{L}^2 = 1.6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Эти данные хорошо воспроизводятся по нескольким партиям порошков УДА и их усредненные значения составляют  $\bar{L} = (42 \pm 2) \text{ \AA}$ ,  $\bar{N} = (1.7 \pm 0.1) 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . В работе [3] сходным методом получено значение  $\bar{L} = 43 \text{ \AA}$ .

Для анализа структуры порошка УДА методом ДКС использовались спектры, полученные на порошке УДА, на порошке АСМ 28/20 и на монокристалле алмаза (пластинка размером  $7 \times 4.5 \times 1.5 \text{ mm}$ , вырезанная параллель-

но плоскости (001)). Кроме того, проводилась съемка спектра фона. В соответствии с теорией метод ДКС [2,4] основан на использовании формулы Дебая и связанного с этой формулой уравнения Эренфеста [5] и позволяет исследовать радиальное распределение совокупности идентичных объектов (атомов, молекул, структурных группировок и т.п.), попарно лежащих на некоторых фиксированных расстояниях друг от друга.<sup>1</sup>

Расшифровка ДКС-спектров, как суммы дебаевских функций рассеяния [5], проводилась методом фурье-анализа с получением окончательного решения в виде фурье-трансформант этих функций в прямом пространстве, представляющих собой распределение координационных чисел на соответствующих им координационных сферах (КС). Расчеты выполнялись численным методом с помощью программного обеспечения "Matlab 5.2". Степень адекватности расчета физическому аналогу методом фурье-анализа спектра, занимающего часть полного углового диапазона  $2\theta = [0, \pi]$ , зависит от величины углового диапазона экспериментально регистрируемого спектра, что необходимо иметь в виду при анализе и

<sup>1</sup> Для решетки монокристалла степень изотропности пространственного распределения отражения от КС, очевидно, определяется степенью отличия вписанного в заданную КС полиэдра, число вершин которого соответствует числу атомов (КЧ), соответствующих данной КС, а также количеству фиксированных пространственных положений (т.е. угол поворота) таких полиэдров в решетке в целом. Для алмазной решетки наибольшим отличием от сферы обладают четырехвершинный полиэдр (тетраэдр), относящийся к 1-й КС, шестивершинные полиэдры (октаэдры), относящиеся к 4-й и 16-й КС, и, наконец, восьмивершинные полиэдры (кубы), относящиеся к 12-й и 48-й КС. Остальные полиэдры имеют по 12, 24, 28, 36, 48 и т.д. вершин. Относящийся к 1-й КС тетраэдр имеет по крайней мере четыре пространственных положения в решетке, при которых его вершины в каждом из положений не совпадают друг с другом. Это приводит к уменьшению степени изотропности отражения от 1-й КС, соответствующей степени отличия 16-и вершинного полиэдра от сферы. Аналогично обстоит дело и с другими КС алмазной решетки. Таким образом, для пространственного распределения отражения от КС алмазной решетки степень изотропности оказывается пренебрежимо малой, лежащей за пределами экспериментальной точности полученных в настоящей работе дифрактограмм. Возможно, что при использовании более совершенных экспериментальных методов в специально поставленных экспериментах такая изотропность может быть зафиксирована.

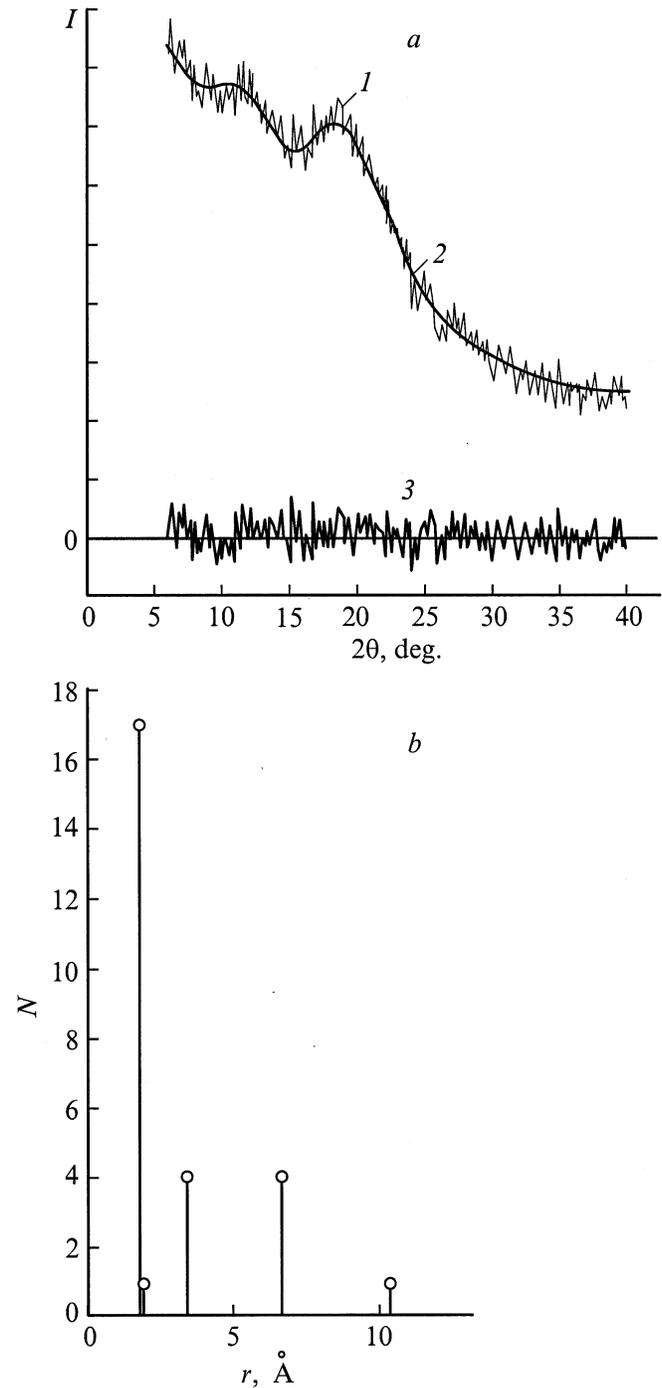


**Рис. 1.** Расшифровка ДКС-спектра от алмазного монокристалла: *a* — экспериментальный (1) и расчетный (2) ДКС-спектры от алмазного монокристалла, спектр фона (3) и его аппроксимация (4); *b* — распределение КС и КЧ, соответствующее расчетному ДКС-спектру от алмазного монокристалла.

интерпретации результатов расчета. В рассматриваемом случае ДКС-спектр от монокристалла был снят в угловом диапазоне  $2\theta = [6^\circ, 55^\circ]$ , а от порошков АСМ 28/20 и УДА — в диапазоне соответственно  $2\theta = [6^\circ, 40^\circ]$  и  $2\theta = [6^\circ, 37^\circ]$  (уменьшение максимального угла скольжения по сравнению со спектром от монокристалла объясняется наложением линий порошковой дифрактограммы алмаза). Очевидно, что решение, максимально близко описывающее исследуемый объект, можно было бы получить при регистрации собственно ДКС-спектра в полном угловом диапазоне  $2\theta = [0, \pi]$ , что, к сожалению, технически неосуществимо.

Для получения расчетной кривой, соответствующей экспериментальному ДКС-спектру от монокристалла

(рис. 1, *a*), в расчете использовались табличные данные (рис. 1, *b*) по 48-и КС (1371 атом) алмазной решетки. Использование в расчете большего, чем 48 числа КС и соответственно числа атомов не влияет на дальнейшее



**Рис. 2.** Расшифровка ДКС-спектра от алмазного порошка АСМ 28/20: *a* — экспериментальный (1) и расчетный (2) ДКС-спектры от алмазного порошка АСМ 28/20, разность между экспериментальным спектром и расчетной кривой (3); *b* — расчетное распределение КС и КЧ, соответствующее структурной компоненте, отвечающей распределению атомов, не входящих в состав идеальной алмазной решетки в зернах порошка АСМ 28/20.

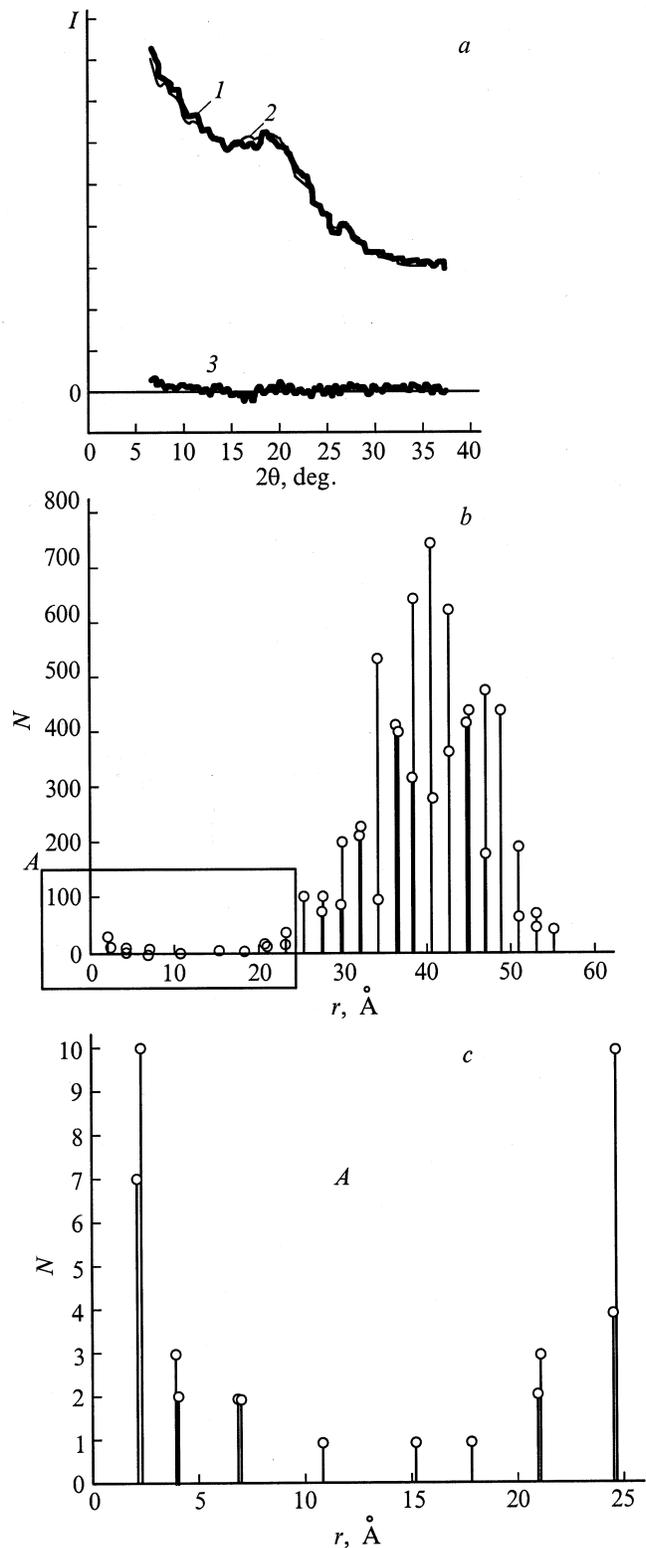
приближение точности расчета к экспериментальному ДКС-спектру от алмазного монокристалла, так как достигнутое совпадение ограничивается пределами точности эксперимента.

Расшифровка ДКС-спектров от порошков АСМ 28/20 и УДА основана на выделении составляющей спектра этих порошков, которая искажает идеальный спектр монокристалла, и последующем фурье-анализе этой составляющей. Очевидно, что такая составляющая ДКС-спектра будет определяться атомами, не входящими в идеальную структуру решетки, а рассеянными по объему, поверхности и границам зерен порошка. Подгонка расчетной кривой к эксперименту осуществлялась по 48 табличным КС идеальной алмазной решетки и по не входящим в алмазную структуру вспомогательным КС, распределенным через  $0.1 \text{ \AA}$  в диапазоне межатомных расстояний от  $1.5$  до  $25 \text{ \AA}$  для АСМ 28/20 (т.е. по 236 КС) и от  $1.5$  до  $55 \text{ \AA}$  для УДА (т.е. по 536 КС), с округлением получаемых в расчете КЧ до целых значений  $N$ .

На рис. 2 приведены результаты расшифровки ДКС-спектра от порошка АСМ 28/20, зерна которого представляют собой осколки и сростки монокристаллов. Обращает на себя внимание более "неспокойный" характер спектра по сравнению со спектрами от монокристалла, УДА и фона, что, возможно, связано с большим числом атомов с нескомпенсированными связями, расположенных на поверхности скола зерен порошка. Полученное приближение расчетной кривой к экспериментальному спектру достаточно хорошее (рис. 2, *a*). При этом из введенных в расчет 236 вспомогательных КС оказались ненулевыми (т.е.  $KЧ \neq 0$ ) только пять КС (рис. 2, *b*). Из окончательного результата решения, представленного в виде распределения КС и КЧ идеальной решетки, аналогичного рис. 1, *b* и распределения совокупностей атомов, не входящих в структуру идеальной решетки (рис. 2, *b*), следует, что основная часть рассеянных по объему и поверхности атомов представляет собой совокупности, расположенные на межатомных расстояниях, близких к  $1.54 \text{ \AA}$ . С ростом межатомного расстояния число атомов в совокупностях резко уменьшается и при расстоянии  $\sim 10 \text{ \AA}$  равняется нулю.

Согласно электронно-микроскопическим исследованиям [6], порошок УДА состоит из скоплений зерен, средний размер которых из различных партий порошков составляет  $30\text{--}80 \text{ \AA}$ . Зерна в скоплениях связаны между собой низкопорядоченной формой углерода, которая располагается в виде связующей матрицы по границам алмазных зерен. Толщина прослоек между зернами, оцениваемая по электронным микрофотографиям из работы [6], составляет  $\sim 10\text{--}20 \text{ \AA}$ . Отдельные зерна многократно двойникованы. Наряду с частицами множественного двойникования существуют монокристалльные сростки. Большинство же зерен являются монокристаллическими.

В работе [3] приведена рентгенограмма УДА, которая содержит гало при  $2\theta \approx 17^\circ$ . Сравнение указанного гало с ДКС-спектром на рис. 3, *a* (кривая 1) настоящей работы



**Рис. 3.** Расшифровка ДКС-спектра от порошка УДА: *a* — экспериментальный (1) и расчетный (2) ДКС-спектры от порошка УДА, разность между экспериментальным спектром и расчетной кривой (3); *b* — расчетное распределение КС и КЧ, соответствующее структурной компоненте, отвечающей распределению атомов, не входящих в состав идеальной алмазной решетки в зернах порошка УДА; *c* — участок *A* распределения КС и КЧ из (*b*).

указывает на то, что в соответствующем диапазоне углов оба спектра являются тождественными. Это позволяет сделать заключение, что в [3] зафиксирован спектр ДКС от порошка УДА. Авторы [3] считают, что рассматриваемое ими гало характерно для неупорядоченных аморфизированных структур и что оно не может быть связано с дифракцией на макроструктурах с дальним порядком. Как будет показано далее, трактовка данного спектра с позиций метода ДКС дает более развернутую расшифровку структуры УДА.

Результаты анализа, полученного в настоящей работе ДКС-спектра от порошка УДА, представлены на рис. 3, *a-c*. Степень приближения расчета к эксперименту (рис. 3, *a*), как и в случае ДКС-спектра от порошка АСМ 28/20 (рис. 2, *a*), также высокая. Из введенных в расчет 536 вспомогательных КС оказались ненулевыми 40 КС, распределение атомов на которых существенно отличается от распределения в зернах порошка АСМ 28/20 (рис. 3, *b*). В данном случае помимо распределения КС идеальной алмазной решетки, аналогичного рис. 1, *b*, наблюдается два фактически не связанных между собой распределения совокупностей атомов, которые, согласно расчету, ответственны за соответствующее эксперименту искажение идеального ДКС-спектра алмаза.

Одно из этих распределений аналогично распределению совокупностей атомов в зернах порошка АСМ 28/20, не входящих в структуру идеальной решетки, основная часть которых рассеяна по объему зерен порошка на межатомных расстояниях, близких к  $1.54 \text{ \AA}$ , с последующим резким уменьшением числа атомов в совокупностях с ростом межатомного расстояния до  $\sim 10-15 \text{ \AA}$ .

Второе распределение совокупностей атомов, не входящих в структуру идеальной решетки, представляет собой близкое к гауссовому распределение с максимумом, расположенным на межатомном расстоянии  $\sim 40 \text{ \AA}$ , и полушириной  $\sim 20 \text{ \AA}$ . По этим характеристикам данное распределение атомов может быть отнесено к бесструктурным (аморфным) углеродным межзеренным прослойкам, описанным в работе [6]. Средний размер полученных межатомных расстояний для этого распределения совпадает с размерами ОКР  $\bar{L} = (42 \pm 2) \text{ \AA}$ , определенными по уширению дифракционных линий. Это в свою очередь свидетельствует о совпадении среднего размера субзерен, имеющих структуру алмазной решетки с незначительным содержанием рассеянных по объему совокупностей атомов углерода, не образующих решетку и в основном расположенных на межатомных расстояниях  $\sim 1.5 \text{ \AA}$ , со средними размерами собственно зерен порошка, определенными по электронным микрофотографиям из работы [6].

Таким образом, полученные результаты показывают, что различные методики исследований дают согласующиеся между собой и дополняющие друг друга сведения о структуре ультрадисперсных алмазов.

## Список литературы

- [1] Ю.И. Созин, А.Р. Крючкова, Е.С. Черепенина. В сб.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. СКТБРА, Л. (1971). 8, 44.
- [2] Ю.И. Созин. Кристаллография. **39**, 1, 10 (1994).
- [3] А.Е. Алексенский, М.В. Байдакова, А.Я. Вуль, В.Ю. Давыдов, Ю.А. Певцова. ФТТ **39**, 6, 1125 (1997).
- [4] Ю.И. Созин, В.Д. Андреев. Кристаллография. **42**, 3, 431 (1997).
- [5] А. Гинье. Рентгенография кристаллов. Физматгиз, М. (1961). 604 с.
- [6] Г.И. Саввакин, В.А. Котко, Н.Ф. Островская, А.В. Курдюмов. Порошковая металлургия. **10**, 78 (1988).