

Особенности рентгеновской дифракции углеродных луковичных структур

© С.Г. Ястребов[¶], В.И. Иванов-Омский

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

(Получена 11 апреля 2007 г. Принята к печати 19 апреля 2007 г.)

Методами кинематической теории рентгеновской дифракции исследуется профиль наиболее интенсивного брэгговского рефлекса углеродных луковичных структур. Показано, что наилучшее согласие с экспериментальными данными достигается при использовании свертки лорентцева контура, учитывающего разброс луковиц по размерам, и асимметричного контура, учитывающего флуктуации межслоевых расстояний внутри частицы. Можно полагать, что наблюдаемый разброс межслоевых расстояний отражает неравновесное состояние во взаимном расположении оболочек, образующих луковичные структуры. Оказалось также возможным оценить не только средние размеры луковиц, превышающих, как выяснилось, размеры нанодиазмов, из которых они получены с помощью отжига, но и их функцию распределения по размерам.

PACS: 61.46.-w, 64.70.Nd, 78.70.Ck, 81.05.Uw, 81.07.Bc

Вид функции распределения наночастиц по размерам и степень упорядочения их кристаллической решетки чувствительны к условиям их образования. Чем ближе система к условиям гомогенного зародышеобразования, тем ближе распределение к нормальному закону [1,2]. В связи с интересом к углеродным луковичным структурам представляется важным вернуться к проблеме определения их функции распределения по размерам и степени совершенства кристаллической решетки, используя данные рентгеновской дифракции [3]. В этой связи настоящим сообщением акцент делается на адаптации известного метода анализа рентгеновских дифрактограмм для оценки функции распределения углеродных луковичных структур по размерам и их степени совершенства с точки зрения расположения оболочек луковиц. В работе [3] электроно-микроскопические изображения луковичных структур, снятые в режиме высокого разрешения, использовались для оценки межслоевых расстояний, которые, по данным авторов, оказались в пределах 3.5–3.8 Å, тогда как период соседних графеновых слоев в совершенной графитовой структуре составляет величину $d_{(002)} = 3.354$ Å. Кроме того, там же методом Шеррера из полуширины контура наиболее интенсивного брэгговского рефлекса луковичных структур, измеренного на длине волны $\text{CuK}\alpha_1$, делается оценка размера области когерентной рентгеновской дифракции. Она оказывается равной ~ 15 Å, что не согласуется как с размерами луковиц, ими же полученными с использованием электроно-микроскопических изображений, так и с размером области когерентной рентгеновской дифракции неотожженных образцов нанодиазмов, (~ 50 Å).

Покажем, как представленные в [3] результаты измерений могут быть непротиворечиво проинтерпретированы в рамках классической кинематической теории дифракции рентгеновских лучей. Эта теория позволяет

разделить вклады в контур брэгговского рефлекса размерной составляющей наночастиц и компоненты, связанной с флуктуацией межслоевых расстояний внутри них.

В соответствии с кинематической теорией дифракции профиль брэгговского рефлекса, $i(x)$, выражается в виде свертки вклада размерной составляющей, $S(x)$, и вклада флуктуаций межслоевых расстояний, $D(x)$ [4]:

$$i(x) = \begin{cases} \int_{-\infty}^{\infty} S(t-x)D(t-x_0)dt, \\ \int_{-\infty}^{\infty} S(t-x_0)D(t-x)dt. \end{cases} \quad (1)$$

Здесь $x = 2\theta$, θ — дифракционный угол, $x_0 = 2\theta_0$ (θ_0 — угол Брэгга); зависимость $D(x)$ далее мы будем называть коррелятором. Обычно с целью учета искажений решетки используют функцию, описывающую влияние упругих напряжений [4], в форме гауссиана:

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

Здесь A — нормировочная константа, w_G — ширина гауссова пика на половине высоты. Что касается уширения контура рефлекса вследствие размерного эффекта, запишем его в виде лорентциана:

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

Здесь w_L — ширина лорентцева пика на половине высоты. Выражения (2) и (3) представляют собой сдвинутые в область меньших углов на величину x_0 профили брэгговского рефлекса, уширенного по двум отмеченным выше механизмам.

Подставляя (2) и (3) в (1), получаем так называемый контур Фойгта [4]. Используем выражения (1), (2) и (3) для описания экспериментальных данных. На

[¶] E-mail: yastrebov@mail.ioffe.ru

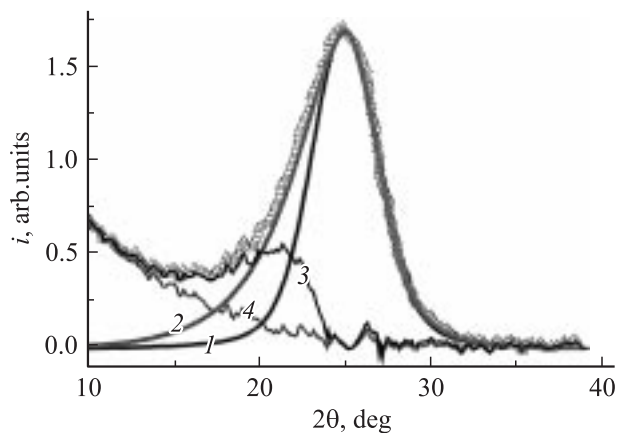


Рис. 1. Фрагмент дифрактограммы образца наноалмазов, отожженного при температуре 1500°C , выделенный в области, в которой в решетке графита обычно наблюдается брэгговское отражение от набора кристаллографических плоскостей (002) для длины волны излучения $\text{CuK}\alpha_1$ (точки — данные работы [3]). 1 — подгонка параметров выражения (4) с функцией $G(x)$ в виде (2) (модель симметричного коррелятора) к экспериментальной зависимости методом наименьших квадратов; наилучшее согласие достигнуто при следующих значениях параметров: $x_0 = 25.00^\circ$, $A = 9.54$ пр. ед., $w_G = 3.88^\circ$, $w_L = 1.31^\circ$. 2 — подгонка параметров выражения (4) с функцией $G(x)$ в виде (5) (модель асимметричного коррелятора) к экспериментальной зависимости методом наименьших квадратов; наилучшее согласие достигнуто при следующих значениях параметров: $x_0 = 25.00^\circ$, $A = 5.72$ пр. ед., $w_1 = 0.77^\circ$, $w_2 = 0.73^\circ$, $w_3 = 2.29^\circ$, $w_L = 1.31^\circ$. 3, 4 — разности экспериментальной и модельных зависимостей для симметричного (3) и асимметричного (4) корреляторов.

рис. 1 представлен фрагмент дифрактограммы отожженного при температуре 1500°C образца наноалмазов, соответствующий наиболее интенсивному брэгговскому рефлексу, наблюдаемому в работе [3] в области, в которой в графите наблюдается дифракция от набора кристаллографических плоскостей (002). Видно, что кривая 1, представляющая аппроксимацию экспериментальных данных выражением (1) с коррелятором (2), удовлетворительно совпадает только с частью экспериментальной кривой. Для лучшего согласия между расчетом и экспериментом мы ввели асимметрию коррелятора $D(x)$, записав его в виде

$$D(x) = \frac{A}{1 + f_1} \left(1 - \frac{1}{1 + f_2} \right) \quad (4)$$

где

$$f_1 = \exp\left(-\frac{x + w_1/2}{w_2}\right), \quad f_2 = \exp\left(-\frac{x + w_1/2}{w_3}\right).$$

Здесь параметры w_1 , w_2 , w_3 характеризуют положение пика коррелятора $G(x)$ и его асимметрию; аргумент выражения (4) сдвинут на такую же величину, как и аргументы выражения (2), (3). Асимметричная форма коррелятора может быть оправдана особенностями хода

многочастичного потенциала межслоевого взаимодействия. Кривая 2 на рис. 1 представляет аппроксимацию экспериментальных данных выражением (1) с коррелятором (4). Как видно, предложенная модель асимметричного коррелятора удовлетворительно описывает эксперимент в широком диапазоне углов, отличаясь от него только при углах менее 20° . На рис. 2 (кривая 1) представлена зависимость асимметричного коррелятора (4) от угла с учетом сдвига аргумента (4) на величину $2\theta_0$. Там же для сравнения приведен ход симметричного коррелятора (2) с учетом аналогичного сдвига (кривая 2); симметричный коррелятор свидетельствует об отсутствии корреляции флуктуаций межслоевых расстояний. Известно, что подобное отсутствие корреляции проявляется в большом числе известных в литературе случаев при искажении межплоскостных расстояний упругими напряжениями [4]. Можно предположить, что при фазовом переходе частицы из одного состояния (наноалмаз) в другое (углеродная луковичная структура) происходит увеличение энтропии, которое сопровождается процессами самоорганизации [5], приводящими к формированию неравновесного межслоевого потенциального рельефа и его флуктуации негауссова характера. Поэтому отклонение хода зависимости асимметричного коррелятора от нормального закона может характеризовать степень совершенства структуры луковиц вдали от равновесия.

Для выявления поведения зависимости на рис. 1 при углах менее 20° вычтем из экспериментальной зависимости кривую 4. Получившаяся разность отложена в двойных логарифмических координатах на рис. 3 (точки). Там же штриховой линией показана аппроксимация экспериментальных результатов контуром Фойгта (1) при том же параметре $w_L = 1.31^\circ$, который исполь-

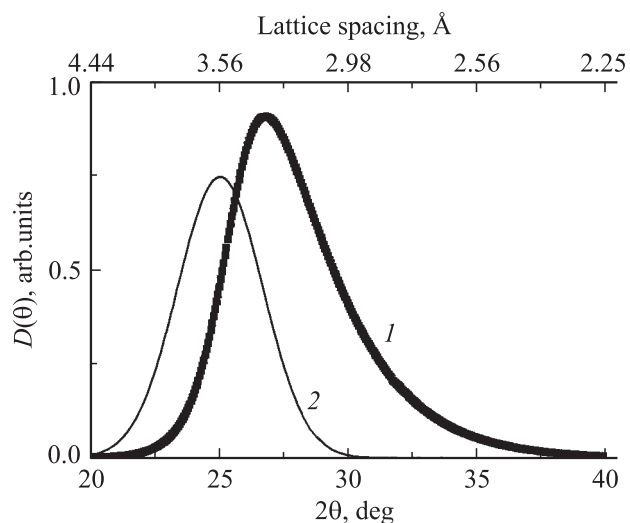


Рис. 2. Вид асимметричного коррелятора, обеспечивающего наилучшее соответствие выражения (4) экспериментальным данным (1) и (для сравнения) симметричный коррелятор (2), рассчитанный с использованием выражения (2) при подстановке в него параметров, приведенных в подписи к рис. 1 для кривой 1.

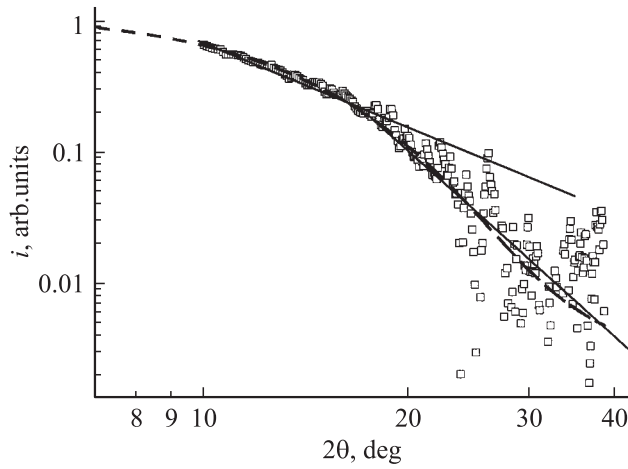


Рис. 3. Разность экспериментальной и модельной зависимостей для случая асимметричного коррелятора (точки) и ее аппроксимация контуром Фойгта (штриховая линия) при следующих значениях параметров: $x_0 = 0$, $A = 27.29$ пр. ед., $w_G = 21.42^\circ$, $w_L = 1.31^\circ$. На кривой можно выделить два участка с разными наклонами (отрезки сплошных прямых).

зовался выше для описания эксперимента в области брэгговского рефлекса в моделях симметричного и асимметричного корреляторов. Кроме того, на кривых рис. 3 можно увидеть два линейных участка, которые скорее свидетельствуют о свойствах контура Фойгта, изображенного с помощью двойного логарифмирования, чем о фрактальной размерности объектов, рассеивающих рентгеновское излучение под малыми углами, как предполагалось в [6].

Покажем, что, используя полученные нами данные, можно оценить функцию распределения углеродных луковичных структур по размерам. Здесь уместно вспомнить, что, согласно [7], функция распределения частиц по диаметрам ξ , $g(\xi)$, есть

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

Здесь

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

где $\sigma(\tau)$ — профиль брэгговского рефлекса (3), записанный в зависимости от переменной τ с учетом сдвига аргумента,

$$\tau = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} - \frac{2 \sin \theta_0}{\lambda}. \quad (7)$$

В рассматриваемом нами случае справедливо условие малости углов дифракции

$$\sin \theta \approx \theta. \quad (8)$$

Используя (8), можно записать (7) в виде

$$\tau \approx \frac{p}{\lambda} (2\theta - 2\theta_0), \quad (9)$$

где $p = \pi/180$.

Перепишем (3) с учетом (9):

$$\sigma(\tau) = \frac{2A^{1/2}}{\pi} \frac{\tilde{w}_L}{4\tau^2 + \tilde{w}_L^2}, \quad (10)$$

где $\tilde{w}_L = (p/\lambda)w_L$. Подставляя (10) в (6), имеем

$$V(y) = C\sqrt{A} \exp(-\pi y \tilde{w}_L). \quad (11)$$

Тогда для (5) имеем

$$g(\xi) = C\sqrt{A}\pi^2 \tilde{w}_L^2 \xi \exp(-\pi \tilde{w}_L \xi). \quad (12)$$

Для оценки средних значений диаметра частиц удобно воспользоваться моментами функции распределения [8]. Напомним, что j -й момент распределения (12) $\langle \xi^j \rangle$ равен

$$\langle \xi^j \rangle \equiv \int_0^{\infty} \xi^j g(\xi) d\xi = C\sqrt{A}\Gamma(2+j)\pi^{-j}\tilde{w}_L^{-j}, \quad (13)$$

где $j = 1, 2, 3$.

Тогда распределение средних взвешенных диаметров дается выражением

$$\begin{aligned} \chi_j(\xi) &= \frac{\xi^{j+1} g(\xi)}{\langle \xi^j \rangle} \\ &= \frac{1}{(j+1)!} (\pi \tilde{w}_L \xi)^{j+2} \exp(-\pi \tilde{w}_L \xi). \end{aligned} \quad (14)$$

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

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

$$\langle L_j \rangle = \frac{\langle \xi^{j+1} \rangle}{\xi^j} = \frac{\delta_j}{\pi w_L}, \quad (15)$$

где $\delta_j = 4$ и 5 для $j = 2$ и 3 соответственно. Уместно сравнить эти средневзвешенные значения с оценкой размера, выполненной с помощью выражения Шеррера [4], которое мы запишем здесь, используя условие малости углов (8), в виде

$$\langle L \rangle_{\text{Scher}} \approx \frac{1}{\tilde{w}_L}. \quad (16)$$

На рис. 4 показаны функции распределения средних взвешенных диаметров луковичных структур, рассчитанные с использованием выражения (14) для $j = 2, 3$ и подстановкой в него значения \tilde{w}_L , рассчитанного из значения параметра w_L , полученного при подгонке выражения (1) с асимметричным коррелятором (4) к экспериментальным данным (рис. 1, кривая 2). На рис. 4 также показана аппроксимация рассчитанных функций распределения нормальным законом вида

$$\chi(\xi) = \frac{B_j}{q_j \sqrt{\pi/2}} \exp\left(-2 \frac{(\xi - \xi_{0j})^2}{q_j^2}\right), \quad (17)$$

где q — двойное стандартное отклонение. Видно, что форма полученных экспериментальных функций распределения значительно отклоняется от нормального

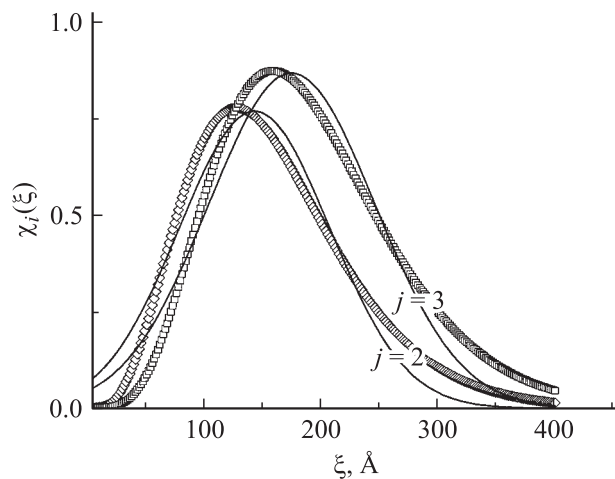


Рис. 4. Функция распределения среднего взвешенного размера луковичных форм углерода: $j = 2$ — распределение средних диаметров, взвешенных по площади; $j = 3$ — распределение средних диаметров, взвешенных по объему. Штриховая и штрихпунктирная линии — наилучшая подгонка нормального распределения (15), выполненная при следующих параметрах: $B_2 \approx 125$, $q_2 \approx 128$ Å, $\xi_{02} \approx 143$ Å; $B_3 \approx 156$, $q_3 \approx 143$ Å, $\xi_{03} \approx 174$ Å.

закона распределения, что может свидетельствовать об отклонении условий формирования лукович из наноалмазов при отжиге от модельных условий гомогенного образования новой фазы [1,2]. Оценки средних диаметров, полученные с использованием выражения (15) для $j = 2, 3$ и (16), таковы:

$$\begin{aligned} \tilde{w}_L &= 0.01 \text{ \AA}^{-1}, & \langle L_2 \rangle &= 130 \text{ \AA}, \\ \langle L_3 \rangle &= 160 \text{ \AA}, & \langle L \rangle_{\text{Scher}} &= 100 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Видно, что размеры луковичных структур превышают размеры нанокристаллов алмазов, из которых они получены. Отличие размеров лукович от размеров наноалмазов подтверждается также анализом рис. 3, с цитируемой работы [3]: на нем наблюдается слияние двух соседних лукович в одну двухцентровую, объединенную общей внешней оболочкой. Размеры этой новой луковичы, образованной, по-видимому, в результате агрегации двух соседних, соответствуют размерам, представленным в настоящей работе.

Итак, мы показали, что для описания формы наиболее интенсивного брэгговского рефлекса углеродных луковичных структур целесообразно использовать свертку лорентцева контура, учитывающего разброс частиц по размерам, и асимметричного контура, учитывающего флуктуации межплоскостных расстояний внутри частицы. Этот вывод подтверждается лучшим согласием с экспериментальными данными модели асимметричного коррелятора свертки по сравнению с моделью симметричного гауссова коррелятора. Последнее обстоятельство, можно полагать, связано с особенностями хода потенциала межслоевого взаимодействия в углерод-

ных луковичных структурах, сформированного процессами самоорганизации [5] при фазовом переходе наноалмаз—углеродная луковичная структура. Примененный подход позволяет определить не только средний размер луковичных структур, но и функцию распределения исследованных объектов по размерам, а также моменты этой функции. Средний размер луковичных структур, рассчитанный с использованием модели асимметричного коррелятора, существенно превышает размер нанокристаллов алмазов, из которых они получены. Разброс межслоевых расстояний отражает незавершенность процесса формирования луковичных структур, т.е. далекое от равновесия состояние их внутренней структуры.

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

Авторы благодарят А.А. Вайполину за обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика. Теоретическая физика* (М., Физматлит, 2001) т. V, ч. 1.
- [2] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Физическая кинетика. Теоретическая физика* (М., Физматлит, 2002) т. X.
- [3] O.O. Mykhaylyk, Yu.M. Solonin, D.N. Batchelder, R. Brydson. *J. Appl. Phys.*, **97**, 074 302 (2005).
- [4] J.I. Langford, D. Louër. *Rep. Prog. Phys.*, **59**, 131 (1996).
- [5] G. Nicolis, I. Prigogine. *Self-Organization in Non-Equilibrium Systems* (N.Y., Wiley, 1977).
- [6] H.D. Bale, P.W. Schmidt. *Phys. Rev. Lett.*, **53** (6), 596 (1984).
- [7] A. Guinier. *Theorie et Technique de la Radiacristallographie* (Paris, Dunod, 1956).
- [8] T. Ida, S. Shimazaki, H. Hibino, H. Toraya. *J. Appl. Cryst.*, **36**, 1107 (2003).

Редактор Л.В. Шаронова

Peculiar properties of X-ray diffraction of carbon onions

S.G. Yastrebov, V.I. Ivanov-Omskii

loffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Kinematic theory of X-ray diffraction was applied to study the most intensive Bragg's reflex observed for carbon onions. It has been shown that an agreement with experimental data was attained using convolution of Lorentzian contour, introducing scattering of onions sizes, together with asymmetric contour, introducing fluctuations of internal intershell distances. One may assume that the observed scatter of intershell distances evidences unequilibrium state of the internal configuration of carbon onions. Moreover, average sizes of onions, which exceed corresponding average sizes observed for pristine detonational nanodiamonds before their transformation in a course of annealing, were estimated together with their size-distribution functions.