

用 X 射线衍射强度测定纳米金刚石的 德拜特征温度和熔点^{*}

文 潮^{1,2}, 孙德玉², 关锦清², 刘晓新², 李 迅²,
周 刚², 林俊德², 金志浩¹

(1. 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 陕西西安 710049;

2. 西北核技术研究所, 陕西西安 710024)

摘要: 采用陆学善、梁敬魁提出的方法, 利用纳米金刚石的 X 射线衍射强度, 计算出它的德拜特征温度为 411.7 K, 比高温高压合成出的大颗粒金刚石单晶的德拜特征温度(2200 K)低了许多; 且其原子晶格振动的振幅比高温高压合成得到的大颗粒金刚石单晶原子的振幅增大了 4.37 倍; 用 Lindemann 公式计算出纳米金刚石的熔点为 2070 K, 约为高温高压合成出的大颗粒金刚石单晶熔点(4400 K)的一半。这将导致纳米金刚石原子间结合力的减弱, 势必造成其活性的增大, 从而引起物理、化学性能的改变。

关键词: 熔点; 德拜特征温度; 纳米金刚石; 衍射强度

中图分类号: O722; O521.2

文献标识码: A

1 引 言

用炸药爆轰法制备出纳米金刚石是金刚石合成领域的一次飞跃^[1,2]。它合成出的金刚石粉, 是金刚石材料的一个新品种, 是纳米材料。但是由于其发展历史较短, 还有许多问题需要研究。因为物质到了纳米尺寸时, 往往表现出一些奇异的性能, 与大尺寸晶体的性能有很大差别。故对纳米金刚石的性质还要做进一步的研究, 以便使其得到广泛的应用。

德拜特征温度是固体的一个重要物理量, 它来源于固体的原子热振动理论。它不仅反映晶体点阵的畸变程度, 还是该物质原子间结合力的表征, 物质的许多物理量都与它有关系, 如弹性、硬度、熔点和比热等, 所以研究德拜特征温度很有必要。此外, 到目前为止, 尚未见有关纳米金刚石熔点的公开报道。

本研究采用陆学善^[3]提出的方法, 利用纳米金刚石的 X 射线衍射强度测定了它的德拜特征温度和熔点, 并与用静压合成的金刚石单晶的德拜特征温度和熔点作了比较。

2 方法原理

陆学善^[3]提出的方法如下: 在 X 射线衍射中, 如将所有的计算强度对观察强度之比的自然对数 $\ln(I_{\text{calc}}/I_{\text{obs}})$ 对 $\sin^2\theta/\lambda^2$ 标绘, 则应该得到一条直线, 这条直线的斜率为 $2B$ 。在德拜的比热理论中, B 可表示为

* 收稿日期: 2002-07-09; 修回日期: 2002-11-10

基金项目: “973”项目资助(G2000026403)

作者简介: 文 潮(1967—), 男, 博士研究生, 副研究员。

$$(6h^2 T/Mk\Theta_D^2)[\Phi(x) + x/4]$$

式中 $x = \Theta_D/T$ 。如使 $G = BMkT/6h^2$, 则 $\Phi(x) + x/4 = Gx^2$ 。既然已求得了 B 值, 则这个方程式中的 G 是一个可度量的数。求解这个方程可用图解法来进行。使 $y_1 = Gx^2$, 而 $y_2 = \Phi(x) + x/4$, 则从这两个方程式的标绘可以得到两条曲线, 这两条曲线的交点就是所要测定的 x 值, 由 x 值可确定在测定温度时的德拜特征温度。

3 纳米金刚石德拜特征温度的计算

测试用的纳米金刚石粉的制备条件和文献[2]相同, 颗粒大小为 4~8 nm。其 X 射线衍射分析在 D/max-rA 旋转阳极 X 射线衍射仪上进行。实验测试条件与文献[4]相同。纳米金刚石的 X 射线衍射结果见表 1。

表 1 纳米金刚石的 X 射线衍射结果
Table 1 XRD results of nano-diamond

(hkl)	$d/(\text{nm})$	I_{obs}	Grain size/(nm)	
			L_s	L_w
(111)	0.2062	2811	4.0	
(220)	0.1260	849	3.4	4.2
(311)	0.1078	564	3.8	

Note: L_s —By Scherrer method; L_w —By Wilson method.

(1) 计算布拉格角 θ , 用布拉格方程 $2d\sin\theta = \lambda$ 导出 $\theta = \arcsin(\lambda/2d)$ 公式, 波长 λ 已知, 面间距 d 由实验测得, θ 值见表 2。

(2) X 射线原子散射因子 f (对 $\sin\theta/\lambda$ 0.1 nm⁻¹), 经计算后可查表^[5]得到。

(3) 结构因数用如下公式计算^[5]

$$|F|^2 = FF^* = \left| \sum_m f_m \exp(-2\pi i r_m \cdot G) \right|^2 \quad (1)$$

对于金刚石晶胞, $m=8$, 单位晶胞中有 8 个原子, 其位置坐标为: 000、 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0、0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 、 $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$ 、 $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ 、 $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$ 、 $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ 、 $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ 。则计算结果为 $|F_{(111)}|^2 = 32f_{(111)}^2$, $|F_{(220)}|^2 = 64f_{(220)}^2$, $|F_{(311)}|^2 = 32f_{(311)}^2$ 。

(4) 角因数 J 的表达式为^[5]

$$J = (1 + \cos^2 2\theta_B) / (\sin^2 \theta_B \cdot \cos \theta_B) \quad (2)$$

其值可通过上式计算, 也可查表^[2]。

(5) 多重性因数 P 通过晶面指数 (hkl) 查表可知^[5]。

(6) 计算强度 I_{calc}

$$I_{\text{calc}} = KN_0^2 V F F^* \quad (3)$$

式中: K 为一比例系数; $N_0^2 V$ 为能够产生衍射的晶胞数目。以上各量的计算值见表 2。

将 $\lg(I_{\text{calc}}/I_{\text{obs}})$ 对 $\sin^2 \theta$ 标绘, 见图 1。从图上直线的斜率 $\tan \varphi$, 可计算得 B 。求得 B 后, 已知实验时的温度 (20 °C) 和原子的质量 (原子质量单位取 1.66053×10^{-24} g, $k = 1.38062 \times 10^{-23}$ J · K⁻¹, $h = 6.62620 \times 10^{-34}$ J · s^[5]), 即可计算得 G , 见表 3。图 2 的纵坐标为 $y_1 = Gx^2$, 和 $y_2 = [\Phi(x) + x/4]$, 而横坐标是 $x = \Theta_D/T$ 。图上两条曲线的交点为相应的 x 值, 从而可确定特征温度 Θ_D 。结果见表 3。表 3 中 Θ_D^* 为大颗粒金刚石单晶的德拜特征温度。由表 3 可知, 纳米金刚石的德拜特征温度为 411.7 K, 约为静压合成大颗粒金刚石单晶的德拜特征温度 (2200 K)^[6] 的 18.7%。

表 2 原始数据及计算结果
Table 2 Raw data and reduction results

(hkl)	$d/(\text{nm})$	$\theta/(^{\circ})$	f	$ F ^2$	J	P	I_{calc}	I_{obs}	$\lg(I_{\text{calc}}/I_{\text{obs}})$
(111)	0.2062	25.73	3.125	312.5	8.178	8	20425	2811	0.861
(220)	0.1260	45.27	2.028	263.2	2.815	12	8891.5	849	1.020
(311)	0.1078	56.13	1.824	106.5	2.974	24	7514.6	564	1.125

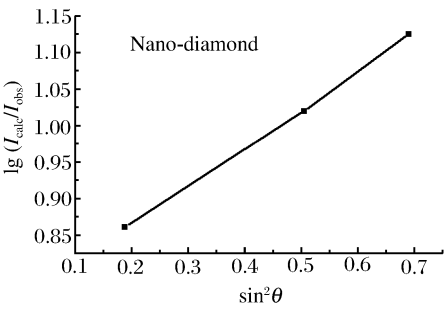


图 1 $\lg(I_{\text{calc}}/I_{\text{obs}})$ 与 $\sin^2\theta$ 的标绘图
Fig.1 $\lg(I_{\text{calc}}/I_{\text{obs}})$ vs. $\sin^2\theta$

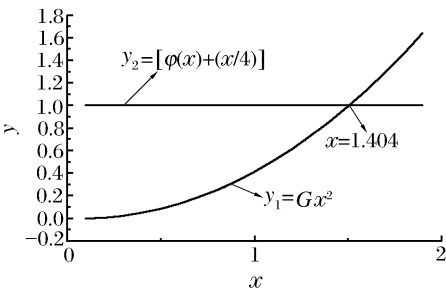


图 2 y_1 和 y_2 与 x 的关系图
Fig.2 y_1 or y_2 vs. x

表 3 纳米金刚石的 B 值和德拜特征温度
Table 3 B data and Debye Characteristic Temperature of nano-diamond

$\tan\varphi$	$B/(\text{nm}^2)$	$T/(^{\circ}\text{C})$	$M/(10^{-24}\text{g})$	G	x	$\Theta_{\text{D}}/(\text{K})$	$\Theta_{\text{D}}^*/(\text{K})^{[6]}$
0.54	0.01989	20	19.94	0.507	1.404	411.7	2200

4 均方位移和德拜-瓦勒因子的计算

在 X 射线衍射相对强度中, D 为德拜因数^[7],称为德拜-瓦勒因子。其表达式为

$$D(T)=\exp(-2M),M=8\pi^2\cdot\overline{u_s^2}\sin^2\theta/\lambda^2,\overline{u_s^2}=\overline{\Delta r_N^2}/3$$

式中: $\overline{u_s^2}$ 是原子热振动在垂直于反射晶面方向位移平方的平均值, $\overline{\Delta r_N^2}$ 为 N 个原子由于晶格振动而偏离平衡位置位移平方的平均值。故德拜特征温度联系着原子从其平衡位置的热振动位移。

$$\overline{\Delta r_N^2}=\frac{9}{4}\frac{\hbar^2}{mk\Theta_{\text{D}}}P\left(\frac{T}{\Theta_{\text{D}}}\right)$$
$$D(T)=\exp(-2M)=\exp\left[-3\frac{(2\pi\hbar)^2}{mk\Theta_{\text{D}}}\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}P\left(\frac{T}{\Theta_{\text{D}}}\right)\right]$$

而函数

$$P\left(\frac{T}{\Theta_{\text{D}}}\right)\approx1+\frac{2\pi^2}{3}\left(\frac{T}{\Theta_{\text{D}}}\right)^2$$

由上式则可计算出 $\overline{\Delta r_N^2}$ 和 $D(T)$ 的值。

纳米金刚石 $\overline{\Delta r_{N,\text{nano}}^2}=0.000957\text{ nm}^2,D(T)_{\text{nano}}=0.12$;而大颗粒金刚石单晶 $\overline{\Delta r_{N,\text{bulk}}^2}=0.00005\text{ nm}^2$,
 $D(T)_{\text{bulk}}=0.88^{[7]}$ 。 $\overline{\Delta r_{N,\text{nano}}^2}/\overline{\Delta r_{N,\text{bulk}}^2}=19.14,\sqrt{\overline{\Delta r_{N,\text{nano}}^2}/\overline{\Delta r_{N,\text{bulk}}^2}}=4.37,D(T)_{\text{bulk}}/D(T)_{\text{nano}}=7.33$ 。

计算结果表明,纳米金刚石的原子热振动位移远大于静压合成大颗粒金刚石的原子热振动位移,这说明纳米金刚石在室温下被激发的声子很多,因而原子偏离其平衡位置的位移大,德拜-瓦勒因子就小。原子间的结合力已大大减弱,其原子中心偏移平衡位置的振幅增大了 4.37 倍。纳米金刚石原子间结合力的减弱,原子振幅的增大,将导致纳米金刚石粉的活性增大,引起一些物理、化学性能的改变,如德拜特征温度大大降低等。

5 纳米金刚石的熔点

由德拜特征温度的定义可知, $\Theta_D = h\nu_{\max}/k$ 。由 Lindemann 公式可知^[8], $\nu_{\max} = 2.8 \times 10^{12} \sqrt{T_m/(MV_a^{2/3})}$, 那么, $\Theta_D = 137 \sqrt{T_m/(MV_a^{2/3})}$, 式中 $\nu_{\max}$ 为原子的振动频率, M 是原子量, V_a 是原子体积, T_m 为熔点(单位为 K)。由此式则可导出计算物质熔点的公式为 $T_m = \Theta_D^2 MV_a^{2/3}/18769$ 。由上面的计算可知, $\Theta_D = 411.7$ K, 则可得到纳米金刚石的熔点 $T_m = 2070$ K。约为由静压合成的大颗粒金刚石熔点(4400 K)^[9]的一半。

6 结 论

(1) 纳米金刚石的德拜特征温度为 411.7 K, 它远远低于由静压合成的金刚石单晶的德拜特征温度(1860 K~(2220±10) K)。

(2) 纳米金刚石的熔点约 2070 K, 约为由静压合成的大颗粒金刚石熔点(4400 K)的一半。

(3) 纳米金刚石原子中心偏移平衡位置的振幅比静压合成大颗粒金刚石原子中心偏移平衡位置的振幅增大了 4.37 倍。由于纳米金刚石原子中心偏移平衡位置的振幅增大, 使原子间的结合力减弱, 这势必导致其活性增大, 熔点降低。

References:

- [1] Greiner N L, Phillips D S, Johnson J D, et al. Diamonds in Detonation Soot [J]. *Nature*, 1988, 333(2): 440—442.
- [2] Chen P W, Yun S R, Huang F L, et al. Effects of Graphitization on the Synthesis of Ultrafine Diamond by Explosive Detonation [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2001, 15(1): 32—37. (in Chinese)
陈鹏万, 恽寿榕, 黄风雷, 等. 金刚石的石墨化及其对炸药爆轰合成超微金刚石产出率的影响 [J]. *高压物理学报*, 2001, 15(1): 32—37.
- [3] Lu X S, Liang J K. The Determination of Debye Characteristic Temperatures of Crystals from X-Ray Diffraction Intensities [J]. *ACTA Physica Sinica*, 1981, 30(10): 1361—1368. (in Chinese)
陆学善, 梁敬魁. 从 X 射线的衍射强度测定晶体的德拜特征温度 [J]. *物理学报*, 1981, 30(10): 1361—1368.
- [4] Wen C, Zhou G, Hao Z Y, et al. Study on the Property of Nanometric Diamond Particles under High Temperature and High Pressure [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2000, 14(2): 119—124. (in Chinese)
文 潮, 周 刚, 郝兆印, 等. 高温高压下纳米金刚石粉的特性研究 [J]. *高压物理学报*, 2000, 14(2): 119—124.
- [5] Cullity B D. *Elements of X-Ray Diffraction* (2nd ed) [M]. Canada: Addison-Wesley Publishing Company Inc, 1978. 115—148.
- [6] Hao Z Y, Chen Y F, Zou G T. *Man-Made Diamond* [M]. Changchun: Jilin University Press, 1997. 17. (in Chinese)
郝兆印, 陈宇飞, 邹广田. *人工合成金刚石* [M]. 长春: 吉林大学出版社, 1997. 17.
- [7] Kittel C. *Introduction to Solid State Physics* (6th ed) [M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1986. 110.
- [8] Reissland J A. *The Physics of Phonons* [M]. New York: Wiley, 1973. 157.
- [9] Toguaya M, Sugiyama S, Mizuhara E. *High Pressure Science and Technology* [M]. New York: Colorado-Spring Press, 1993. 255.

The Determination of Melting-Point and Debye Characteristic Temperature of Nano-Diamond from X-Ray Diffraction Intensities

WEN Chao^{1,2}, SUN De-Yu², GUAN Jin-Qing², LIU Xiao-Xin², LI Xun²,
ZHOU Gang², LIN Jun-De², JIN Zhi-Hao¹

(1. *State Key Laboratory Mechanical Behavior of Materials*,

Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049 China;

2. *Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China*)

Abstract: The melting-point of nano-diamond was reported in this paper. The Debye characteristic temperature of nano-diamond was calculated based on X-ray diffraction intensities by the methods introduced by LU Xue-Shan and LIANG Jing-Kui. Its Debye characteristic temperature is 411.7 K, which is about one-fifth of the Debye characteristic temperature of bulk diamond single crystal synthesized under high temperature and high-pressure condition. The melting point of nano-diamond is 2070 K calculated with Lindemann's formula. The atom vibration amplitude, which deflected balance position, increases two times or more. This leads to the increasing of activity of nano-diamond.

Key words: melting point; Debye characteristic temperature; nano-diamond; X-ray diffraction intensities

《高压物理学报》征订启事

《高压物理学报》是我国高压物理领域唯一的专业性学术刊物,在国内外公开发刊。《高压物理学报》力求及时报道高压物理学科基础理论 and 应用研究方面具有创新性、高水平、有重要意义的研究成果,读者对象为国内外科技工作者。《高压物理学报》刊载内容为动态及静态高压技术,人工合成新材料,高温高压下材料的力学、光、电、磁等特性以及物质微观结构的研究,动态及静态高压研究中的测试技术,高温高压下的相变,高温高压物态方程等。

自 1987 年创刊以来,《高压物理学报》取得了较大的成就。2001 年,《高压物理学报》被科技部和新闻出版总署评为“中国期刊方阵”双效期刊。国际主要检索系统“EI Compendex”和“CA”一直收录《高压物理学报》文章。由北京高校图书馆期刊工作研究会和北京大学图书馆编著的《中文核心期刊要目总览》连续三版把《高压物理学报》列为物理学类核心期刊(北京大学出版社,1992 年、1996 年、2000 年)。据中国科学引文数据库公布的“2000 年影响因子最高的中国科技期刊 300 名排行榜”显示,《高压物理学报》影响因子为 0.3627,全国排名第 94 名,列物理类期刊第 3 名。

《高压物理学报》为季刊,国际 16 开本(A4),每年 3、6、9、12 月 5 日出版。国内读者可直接在当地邮局订阅,邮发代号:62-132;或随时向编辑部订阅。

地 址:四川省绵阳市 919 信箱 110 分箱《高压物理学报》编辑部,邮政编码:621900

电子邮件:gaoya@caep.ac.cn; gywl@chinajournal.net.cn(征订、投稿、咨询)

电 话:(0816)2490042;传真:(0816)2282695

邮发代号:62-132;价格:10 元/本;40 元/年。

《高压物理学报》编辑部启