

О фрактальном характере структуры нанопористого углерода, полученного из карбидных материалов

© Э.А. Сморгонская, Р.Н. Кютт, С.К. Гордеев*, А.В. Гречинская*, Ю.А. Кукушкина**, А.М. Данишевский

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

* Центральный научно-исследовательский институт материалов,
121014 Санкт-Петербург, Россия

** Российский научный центр "Прикладная химия",
197198 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 3 декабря 1999 г.)

Проанализированы кривые малоуглового рентгеновского рассеяния от образцов нанопористого углерода *npor-C*, полученных из поликристаллических α -SiC, TiC и Mo₂C и монокристалла 6H-SiC. С помощью разработанного алгоритма учтены поправки к экспериментальным кривым на интенсивность первичного пучка, прошедшего через образец, и высоту приемной щели при измерениях. В структуре *npor-C* выявлены две системы нанокластеров, различающиеся характером упаковки структурных элементов: мелкомасштабные массовые фракталы с размерностью $1 < D_2 < 3$ и размером $L_2 = 50-90 \text{ \AA}$, зависящими от типа исходного карбида, и крупномасштабные нанокластеры размером $L_1 > 550 \text{ \AA}$. В большинстве образцов крупномасштабные нанокластеры можно рассматривать как объекты, имеющие фрактальную поверхность с размерностью $2 < D_1 < 3$, также зависящей от типа исходного карбида. В *npor-C* из Mo₂C крупномасштабные нанокластеры оказываются массовыми фракталами с размерностью $D_1 > 2$. Обсуждаются особенности формирования структуры нанопористого углерода при получении его из разных карбидных материалов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-02-17984) и Миннауки РФ в рамках программы "Фуллерены и атомные кластеры" (грант № 98-059).

В последние годы при исследовании структурной организации многих пористых материалов было установлено, что составляющие их структурные элементы в нанометрических масштабах (кластеры, поры или поверхности раздела между ними) имеют фрактальную природу. В таких случаях изучение структуры методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) дает в определенном интервале значения модуля вектора рассеяния $s' < s < s''$ ($s \equiv 4\pi \sin \theta / \lambda$, где 2θ — угол рассеяния, λ — длина волны излучения), степенной спад интенсивности рассеяния $I(s) \propto s^{-\alpha}$ с нецелым значением показателя степени $\alpha < 4$ [1–3]. (Значение $D = 4$ соответствует известному закону Порода для асимптотического поведения интенсивности МУРР от однородных частиц с линейным размером L и гладкой поверхностью при $sL \gg 2\pi$ [4]). Указанный закон спада $I(s)$ при $3 < \alpha < 4$ характерен для рассеяния от наночастиц с фрактальной (негладкой) поверхностью размерности $6 - \alpha$ [1] и наблюдается, в частности, в пористом силикатном стекле типа Vycor [3], некоторых пористых углях (лигнитах) [1]. При $1 \leq \alpha < 3$ степенной спад $I(s)$ типичен для рассеяния от фрактальных агрегатов наночастиц (кластеров типа массовых фракталов) с размерностью $D = \alpha$ в интервале $L_0^{-1} \gg s \gg L^{-1}$, где L_0 и L — минимальный размер отдельных частиц в кластере и размер всего кластера соответственно [5]. Фрактальные нанокластеры такого типа образуются, например, в пористом кремнии [2], причем их размерность оказывается существенно зависящей от параметров процесса электролитического травления кремния при формировании пористой пленки. Массовые (объемные) или поверхностные фракталы обнаруживаются в целом ряде систем на

основе твердотельного углерода: в уже упоминавшихся пористых углях [1], шунгитах [6], ультрадисперсном алмазе [7], аморфном углероде с нанокластерами меди [8].

Реализация тех или иных фрактальных углеродных структур определяется условиями получения и обработки материала. В свою очередь параметры фракталов, если такие структуры существуют, могут определять многие физические и физико-химические свойства углерода. В настоящей работе с позиций представлений о фракталах анализируются данные исследования МУРР от нанопористого углерода (*npor-C*), получаемого из поликристаллических порошков карбидных материалов α -SiC, TiC и Mo₂C, а также монокристаллов 6H-SiC путем удаления неуглеродных атомов при высокотемпературном хлорировании [9,10]. Интерес к *npor-C* связан с его уникальными свойствами, полезными для ряда технических приложений [11], а также с общим возрастанием интереса к твердотельным наноструктурам разных типов. Согласно данным МУРР, полученным ранее [12], *npor-C* представляет собой систему рассеивающих частиц с наиболее вероятным характерным размером $2R_g \sim 10 \text{ \AA}$ (R_g — радиус инерции) и средним размером $2R_g^{av} = 12-25 \text{ \AA}$, зависящим от типа исходного карбида. Большую часть объема (до 85–90%) занимают наиболее мелкие наночастицы с радиусом инерции, меньшим $2R_g^{av}$; остальную часть объема составляют более крупные наночастицы размером до $\sim 100 \text{ \AA}$. Далее приводятся результаты, свидетельствующие о том, что в определенном диапазоне масштабов длин нанокластеры в *npor-C* можно рассматривать как фракталы, характер и параметры которых также зависят от типа исходного карбида.

Технология приготовления образцов *pror-C* и экспериментальная установка для исследования МУРР описывались ранее [11,12]. Измерения интенсивности МУРР как функции угла рассеяния $I_{\text{exp}}(2\theta)$ проводились в режиме сквозного прохождения рентгеновского пучка через образец (2θ -сканирование) в интервале углов $0 < 2\theta < 8^\circ$. Следует отметить, что регистрируемый приемником сигнал дает кривую $I_{\text{exp}}(2\theta)$, отличающуюся по форме от истинной кривой МУРР $I(2\theta)$. В нашем случае искажения истинной кривой МУРР возникали в основном по двум причинам.

Во-первых, в области самых малых углов ($2\theta < 0.65^\circ$) в регистрируемый приемником сигнал $I_{\text{exp}}(2\theta)$ вносил вклад расходящийся первичный пучок, прошедший сквозь образец и несколько ослабленный небольшим поглощением в нем (коэффициент ослабления равен $1.8\text{--}2.4\text{ cm}^{-1}$ [12]). Для компенсации возникающей из-за этого вклада ошибки при обработке экспериментальных данных нами вводилась соответствующая поправка к $I_{\text{exp}}(2\theta)$ с учетом истинного профиля первичного пучка $i_0(2\theta)$ и поглощения его в материале

$$I_{\text{exp}}^*(2\theta) \cong I_{\text{exp}}(2\theta) - [I_{\text{exp}}(0)/i_0(0)]i_0(2\theta)/\cos 2\theta. \quad (1)$$

Величина $I_{\text{exp}}^*(2\theta)$ есть интенсивность только рассеянного излучения. При $2\theta < 0.65^\circ$ множитель $1/\cos 2\theta \cong 1$ учитывает истинный путь прохождения пучка в образце.

Во-вторых, при щелевой коллимации рассеянного пучка регистрируемый сигнал $I_{\text{exp}}(2\theta)$ при данном 2θ фактически являлся результатом интегрирования в интервале углов ($2\theta, 2(\theta + \Delta\theta)$), где $\Delta\theta$ определяется размерами щели, расстоянием между образцом и приемником d (у нас $d = 20\text{ cm}$) и зависит от самого угла рассеяния 2θ (рис. 9.1 из [4]). Щелевая коллимация используется обычно для повышения интенсивности регистрируемого сигнала вместо точечной коллимации, хотя последняя позволяет существенно точнее фиксировать величину угла рассеяния. В нашем случае ширина приемной щели была довольно узкой (0.5 mm), что обеспечивало достаточно высокое разрешение по углу рассеяния (0.16°). Однако высота щели h составляла 2.0 cm . Из геометрических соображений следует, что величина интервала интегрирования сигнала приемной щелью $2\Delta\theta$ есть

$$2\Delta\theta = \sqrt{(2\theta)^2 + \psi_m^2} - 2\theta, \quad (2)$$

где $\psi_m \sim h/2d \ll 1$ — угол, под которым на расстоянии d от образца видна половина высоты щели. (Здесь мы воспользовались малостью углов 2θ и ψ_m). Из выражения (2) видно, что с уменьшением угла рассеяния 2θ интервал интегрирования $2\Delta\theta$ растет, при $2\theta \lesssim 2^\circ$ оказывается сравнимым с 2θ и далее при $2\theta \rightarrow 0$ существенно превышает 2θ : $2\Delta\theta \rightarrow \psi_m \gg 2\theta$. При достаточно больших значениях угла рассеяния в исследуемом интервале ($2\theta \geq 5^\circ$) оказывается, что $2\Delta\theta \ll 2\theta$, и можно считать, что щелевая коллимация дает результат, близкий к точечной, т. е. истинная кривая

МУРР $I(2\theta)$ практически совпадает с экспериментальной: $I(2\theta) \cong I_{\text{exp}}^*(2\theta)$ (с точностью до поглощения в образце).

Поправка к $I_{\text{exp}}^*(2\theta)$ на высоту щели вводилась следующим образом. Интенсивность регистрируемого сигнала рассеяния после вычитания первичного пучка в (1) есть

$$I_{\text{exp}}^*(2\theta) \propto \int_0^{\psi_m} I(\sqrt{(2\theta)^2 + \psi^2}) d\psi, \quad (3)$$

так что задача нахождения истинной функции $I(2\theta)$ из экспериментальной $I_{\text{exp}}^*(2\theta)$, полученной с учетом поправки на первичный пучок в (1), по существу сводится к решению интегрального уравнения (3). Переходя в (3) к новым координатам, получим

$$I_{\text{exp}}^*(2\theta) \propto \int_{2\theta}^{\sqrt{(2\theta)^2 + \psi_m^2}} I(\varphi) \frac{\varphi d\varphi}{\sqrt{\varphi^2 - (2\theta)^2}}. \quad (4)$$

В общем случае интеграл в правой части (4) аналитически не берется. Однако если для простоты предположить, что истинная интенсивность МУРР в некотором интервале углов рассеяния 2θ спадает по степенному закону с показателем степени n

$$I(2\theta) \propto (2\theta)^{-n} \quad (n > 0), \quad (5)$$

то функция $I_{\text{exp}}^*(2\theta)$ из уравнения (4) вычисляется аналитически и имеет следующий вид:

$$I_{\text{exp}}^*(2\theta) \propto \frac{1}{2(n-1)\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} (2\theta)^{-n} \left[(n-1)\sqrt{\pi}\Gamma \right. \\ \times \left(\frac{n-1}{2} \right) (2\theta) - 2\Gamma\left(\frac{n}{2}\right) (2\theta)^n ((2\theta)^2 + \psi_m^2)^{\frac{1-n}{2}} {}_2F_1 \\ \left. \times \left(\frac{1}{2}, \frac{n-1}{2}; \frac{n+1}{2}; \frac{(2\theta)^2}{(2\theta)^2 + \psi_m^2} \right) \right]. \quad (6)$$

Здесь Γ — гамма-функция и ${}_2F_1$ — гипергеометрическая функция. Сопоставляя расчетную функцию $I_{\text{exp}}^*(2\theta)$ из (6) с экспериментальной из (1) в некотором интервале углов 2θ , можно определить показатель n предполагаемого степенного спада истинной кривой $I(2\theta)$ как параметр, обеспечивающий наилучшее согласие расчета с экспериментом в данном интервале 2θ .

Анализ выражения (6) показывает, что при приближении угла рассеяния к нулю зависимость $I_{\text{exp}}^*(2\theta)$ становится близкой к степенной с показателем степени $-n+1$. Действительно, интегрирование истинной степенной функции МУРР с показателем $-n$ в широком интервале углов $\psi_m \gg 2\theta$ должно приводить к увеличению показателя степени на единицу, т. е. к соответствующему уменьшению наблюдаемой крутизны спада кривой рассеяния в сравнении с истинной. При достаточно же больших углах 2θ асимптотическое поведение

расчетной функции $I_{\text{exp}}^*(2\theta)$ соответствует степенному спаду с показателем $-n$, т.е., как и следовало ожидать, совпадает с предполагаемым ходом истинной функции рассеяния $I(2\theta)$. Таким образом, согласно расчету, в случае степенного спада истинной кривой МУРР (5) для наблюдаемого хода кривой рассеяния (с учетом поправки на первичный пучок) имеем

$$I_{\text{exp}}^*(2\theta) \propto \begin{cases} (2\theta)^{-n+1}, & 2\theta \rightarrow 0; \\ (2\theta)^{-n}, & 2\theta \rightarrow \infty. \end{cases} \quad (7)$$

При промежуточных значениях 2θ наблюдаемый ход интенсивности рассеяния $I_{\text{exp}}^*(2\theta)$, вычисленный по формуле (6), отличается от степенного и может быть записан как

$$I_{\text{exp}}^*(2\theta) \propto (2\theta)^{-n+\Delta n(2\theta)}, \quad (8)$$

где $0 < \Delta n(2\theta) < 1$, так что наблюдаемая локальная крутизна спада функции рассеяния $I_{\text{exp}}^*(2\theta)$ всегда оказывается заниженной в сравнении с таковой для истинной кривой МУРР при точечной коллимации рассеянного пучка.

На рис. 1 в двойном логарифмическом масштабе показаны экспериментальные кривые МУРР $I_{\text{exp}}(s)$ для всех исследуемых образцов *npor-C* (при малых углах $s \cong 4\pi\theta/\lambda$). На рис. 2 детально иллюстрируется процедура восстановления истинной кривой МУРР $I(s)$ (кривая 4) по $I_{\text{exp}}(s)$ (кривая 1) на примере образца

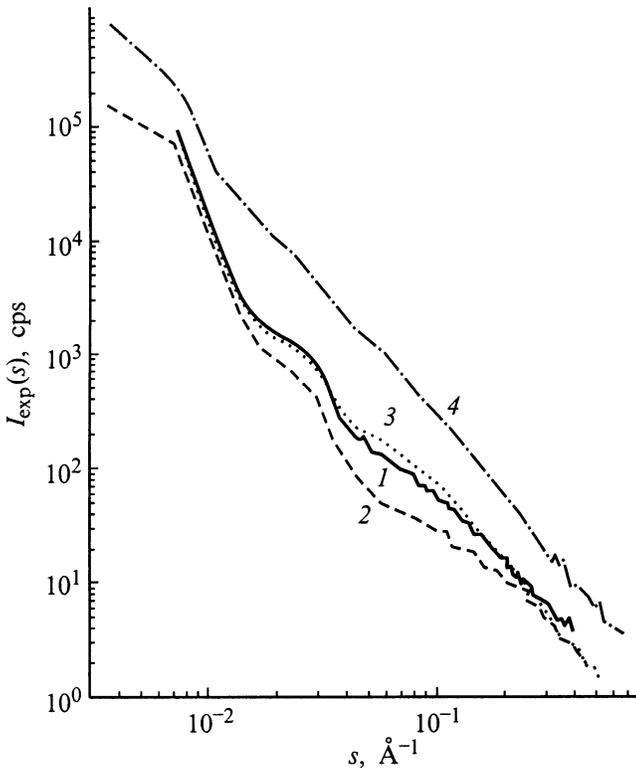


Рис. 1. Регистрируемые на эксперименте кривые МУРР $I_{\text{exp}}(s)$ от образцов *npor-C*, полученных из поликристаллических α -SiC (1), TiC (2), Mo₂C (3) и монокристалла 6H-SiC (4).

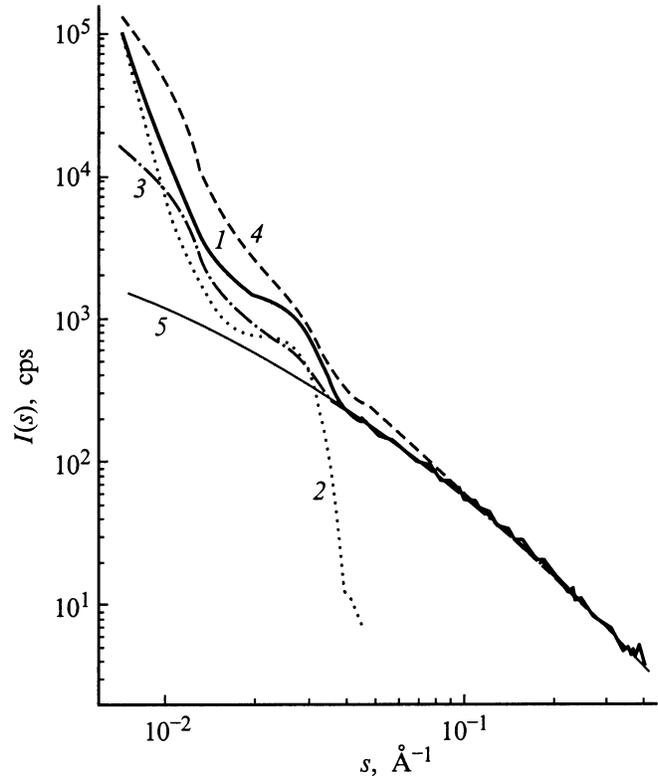


Рис. 2. Истинная кривая МУРР $I(s)$ для *npor-C* $\langle\alpha\text{-SiC}>$ (4), восстановленная из экспериментальной кривой $I_{\text{exp}}(s)$ рис. 1 (1) с учетом поправок на интенсивность первичного рентгеновского пучка, прошедшего через образец без рассеяния, и высоту приемной щели. Показаны также угловое распределение интенсивности в пучке $i_0(s)$ при падении на образец (2), экспериментальная кривая МУРР $I_{\text{exp}}^*(s)$ с учетом поправки на интенсивность первичного пучка (3) и распределение интенсивности МУРР, рассчитанное по формуле (6) при $n = 2$ (5).

npor-C $\langle\text{poly-SiC}>$, полученного из поликристаллического α -SiC. Сначала, согласно выражению (1), вводится поправка на ослабленный первичный пучок, профиль которого при падении на образец $i_0(s)$ также показан на рис. 2 (кривая 2). Как уже отмечалось, полученный промежуточный результат $I_{\text{exp}}^*(s)$ (кривая 3) соответствует наблюдаемой интенсивности рассеяния в чистом виде. При достаточно больших s ($s > 0.15 \text{ \AA}^{-1}$) для рассматриваемого образца оказывается, что $I_{\text{exp}}^*(s) = I_{\text{exp}}(s) \propto s^{-2}$, и, согласно приведенному выше анализу, этот степенной спад в данном интервале можно считать истинным, т.е. $I_{\text{exp}}(s) \cong I(s) \propto s^{-n}$ при $n \cong 2$. Однако, как и следовало ожидать, вычисления по формуле (6) с $n = 2.0$ показывают, что в этом случае расчетная функция $I_{\text{exp}}^*(s)$ (кривая 5 на рис. 2) не совпадает с экспериментальной $I_{\text{exp}}^*(s)$, найденной из выражения (1) (кривая 3) при $s < 0.04 \text{ \AA}^{-1}$. Следовательно, истинная кривая $I(s)$ не описывается степенным спадом с одним и тем же показателем 2 во всем исследованном интервале значений s . Тогда, разбивая весь интервал на конечное число более узких интервалов и пользуясь формулой

(6), можно найти такие значения n , при которых достигается наилучшее согласие расчетной функции $I_{\text{exp}}^*(s)$ (6) с экспериментальной $I_{\text{exp}}^*(s)$ (1) по крутизне спада в каждом из заданных интервалов. Последовательно сшивание расчетных значений $I_{\text{exp}}^*(s)$ на границах интервалов, начиная с нижней границы $s = 0.15 \text{ \AA}^{-1}$ конечного интервала $s = 0.15-0.4 \text{ \AA}^{-1}$, в котором истинная функция МУРР $I(s)$ для $n\text{por-C}\langle\text{poly-SiC}\rangle$ совпадает с наблюдаемой $I_{\text{exp}}^*(s)$, позволяет восстановить искомую функцию $I(s)$ (кривая 4) по $I_{\text{exp}}(s)$ (кривая 1) во всем интервале s .

На рис. 3 в двойном логарифмическом масштабе показаны восстановленные с помощью описанной процедуры истинные кривые МУРР $I(s)$ для всех исследованных образцов $n\text{por-C}$. Видно, что на всех кривых можно выделить два прямолинейных участка с различными наклонами, указывающими на степенной спад интенсивности рассеяния

$$I(s) \propto \begin{cases} s^{-\alpha_1}, & s < s_1; \\ s^{-\alpha_2}, & s > s_2, \end{cases} \quad (9)$$

с большими и меньшими по абсолютной величине показателями степени α_1 и α_2 ($\alpha_1 > \alpha_2$) при относительно малых и больших значениях s соответственно. Между этими участками имеется переходная область шириной $s_2 - s_1 = 0.02-0.03 \text{ \AA}^{-1}$. Для образцов, полученных из поликристаллических $\alpha\text{-SiC}$, TiC и Mo_2C , более быстрый степенной спад $I(s)$ наблюдается при $s < s_1 \cong 0.05 \text{ \AA}^{-1}$,

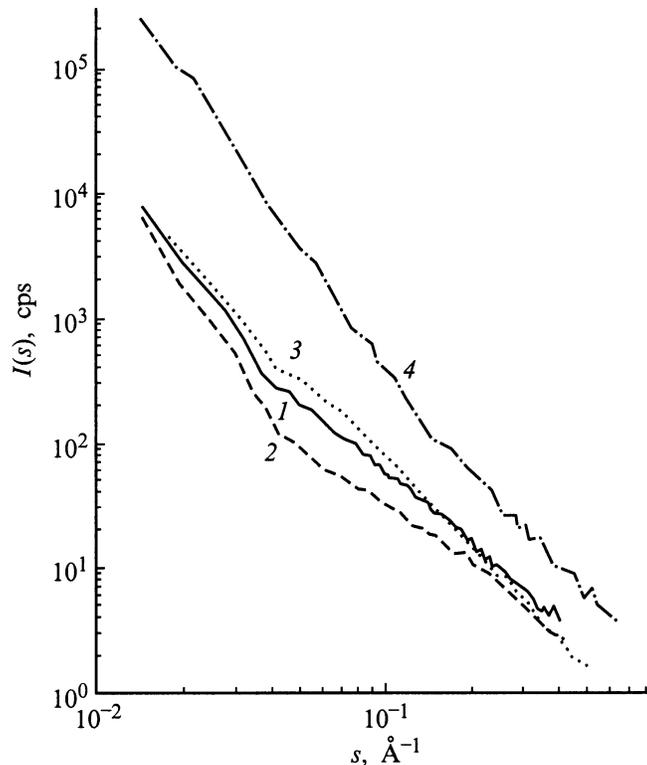


Рис. 3. Истинные кривые МУРР $I(s)$ для образцов $n\text{por-C}$, полученных из поликристаллических $\alpha\text{-SiC}$ (1), TiC (2), Mo_2C (3) и монокристалла $6H\text{-SiC}$ (4).

Параметры фрактальной структуры нанопористого углерода

Исходный материал	poly-SiC	poly-TiC	$\text{poly-Mo}_2\text{C}$	$6H\text{-SiC}$
α_1	3.03	3.43	2.70	3.29
D_1	2.97	2.57	2.70*	2.71
$l_1, \text{ \AA}$	140	140	140*	60
$L_1, \text{ \AA}$	≥ 550			
α_2	1.97	1.64	2.36	2.34
D_2	1.97	1.64	2.36	2.34
$l_2, \text{ \AA}$	$< 10-15$			
$L_2, \text{ \AA}$	75	60	90	50

* Указанные размерность и размер относятся к крупномасштабному массовому фракталу.

а более медленный — при $s > s_2 \cong 0.08 \text{ \AA}^{-1}$. Для образца $n\text{por-C}$, приготовленного из монокристалла $6H\text{-SiC}$, более быстрый спад переходит в более медленный при $s_1 \cong s_2$ близким к 0.12 \AA^{-1} . Значения α_1 и α_2 , найденные нами из истинных кривых МУРР для всех типов образцов (рис. 3), приведены в таблице.

Существенной особенностью всех кривых является отсутствие участка с показателем спада, равным 4. Невыполнение законов Порода означает, что на эксперименте при изменении s в сторону увеличения разрешаются все более мелкие и мелкие элементы структуры, так что при переходе к более мелкому масштабу асимптотика рассеяния от относительно более крупных частиц оказывается не видна, поскольку на нее накладывается рассеяние от более мелких частиц. В этом случае форму наблюдаемой кривой рассеяния можно рассматривать как результат сложения парциальных кривых рассеяния от частиц разных размеров в полидисперсной системе. Именно такой подход и использовался при нахождении распределения рассеивающих частиц по размерам [12]. Однако можно рассуждать и иначе: мелкие элементы структуры, разрешаемые при относительно больших s , являются составной частью более крупных частиц, которые в этом случае уже не имеют гладкого и непрерывного внутреннего распределения электронной плотности или гладкой поверхности. При рассеянии от таких рыхлых частиц упомянутый закон Порода также не выполняется или выполняется лишь в узком интервале s .

Степенной спад $I(s)$ (9) с $1 < \alpha_2 < 3$, наблюдаемый нами при $s > s_2$ на всех типах образцов $n\text{por-C}$, свидетельствует о фрактальной упаковке самых мелких углеродных наночастиц в кластеры. Размерность таких мелкомасштабных (small-scale) фрактальных нанокластеров D_2 ($\equiv \alpha_2$) также указана в таблице. Нижняя граница фрактального режима упаковки по шкале s , т. е. s_2 , дает оценку для размера L_2 фрактального кластера данной размерности D_2 : $L_2 \cong 2\pi/s_2$ (см. таблицу). Видно, что в $n\text{por-C}$, получаемом из поликристаллических карбидов, образуются массовые фракталы несколько больших размеров в сравнении с образцом, приготовленным из монокристалла $6H\text{-SiC}$. Размер l_2 наиболее мелких частиц,

составляющих кластер, вообще говоря, можно грубо оценить по верхней границе фрактального участка, где должен происходить переход от фрактального режима к закону Порода, справедливому при $s_2 \gg 2\pi$. Подобный переход, в частности, имеет место в случае пористого кремния [2]. Однако в нашем случае из-за отсутствия асимптотики Порода в исследуемом интервале s определить величину l_2 в кластере не удастся. Можно лишь сказать, что для разных образцов размер l_2 во всяком случае меньше 10–15 Å, что фактически соответствует наибольшему значению s , реализуемому на эксперименте. Характерно, что размерность мелкомасштабных фракталов в образце $npor-C\langle poly-SiC \rangle$ близка к 2, что свидетельствует о формировании в этом случае практически плоских углеродных фрагментов с типичным размером $L_2 \sim 75$ Å.

В таблице приведены также значения показателя степени α_1 в степенном законе спада $I(s)$ (9) при $s < s_2$. Рассматриваемая область s относится к более крупномасштабным (large-scale) агрегатам. Заметим, что при определении α_1 в этом интервале не учитывался начальный участок кривой МУРР ($s < 0.01$ Å⁻¹, $2\theta < 0.2^\circ$), где точность восстановления истинной функции $I(s)$ из эксперимента недостаточно высока. Для всех образцов, за исключением $npor-C\langle poly-Mo_2C \rangle$, значение α_1 лежит в интервале от 3 до 4. Отсюда следует, что МУРР в этих образцах при $s < s_1$ определяется фрактальной поверхностью крупномасштабных нанокластеров, размерность которой $D_1 = 6 - \alpha_1$ [1]. Величины D_1 заметно превышают значение 2 для обычных гладких поверхностей, что свидетельствует о значительной степени изрезанности (негладкости) поверхности крупномасштабных нанокластеров. С этих позиций особенно сильно изрезанной представляется поверхность нанокластеров в образце $npor-C\langle poly-SiC \rangle$, где D_1 близко к 3. Минимальный масштаб длины l_1 на фрактальной поверхности нанокластеров, оцененный по верхней границе s_1 соответствующего линейного участка (рис. 3), оказывается ~ 140 Å в образцах $npor-C\langle poly-SiC \rangle$ и $npor-C\langle poly-TiC \rangle$ и ~ 60 Å в образце $npor-C\langle 6H-SiC \rangle$. Для $npor-C\langle poly-Mo_2C \rangle$ $\alpha_1 = 2.70 < 3$, и крупномасштабными рассеивающими агрегатами являются массивные фракталы с размерностью $D_1 = \alpha_1 = 2.70$ и минимальным размером составляющих их частиц $l_1 \sim 140$ Å. Определение максимального масштаба длин L_1 , на которых сохраняется фрактальная структура поверхности или объема крупных кластеров при указанных размерностях D_1 , ограничивается обрывом экспериментальной функции МУРР $I_{exp}(s)$ при малых s . По нашим данным, оказывается, что $L_1 \geq 550$ Å.

Вывод о фрактальном характере поверхности крупномасштабных нанокластеров в случае $npor-C\langle poly-SiC \rangle$ нельзя считать однозначным, поскольку точность оценок величины D_1 (± 0.15) не позволяет в этом случае исключить, в частности, трехмерный характер однородных крупномасштабных нанокластеров, имеющих вид однородного шара (шар можно рассматривать как массивный

фрактал с предельной размерностью $D = \alpha = 3$). Кроме того, степенной спад $I(s)$ с $\alpha_1 \cong 3$ можно трактовать как закон Порода для асимптотики рассеяния от крупномасштабных двумерных объектов при $sL_1 \gg 2\pi$. При дальнейшем возрастании s , однако, степенной спад с $\alpha_1 \cong 3$ сменяется спадом с $\alpha_2 \cong 2$. Это означает, что, как уже отмечалось, разрешаются содержащиеся в системе мелкие двумерные структурные элементы размером $L_2 \cong 75$ Å. В то же время степенной спад с $\alpha_2 \cong 2$ можно интерпретировать как проявление закона Порода для одномерных объектов (нитей, палочек). В случае углерода образование двумерных или даже одномерных структурных элементов нанометрических размеров представляется вполне вероятным. Действительно, подобные элементы, составленные, например, из пачек фрагментов графеновых слоев, более или менее ориентированных в пространстве, реализуются в известных формах твердого углерода, например стеклоуглероде или углеродных волокнах [13].

На основе приведенных результатов можно сделать ряд выводов о характере фрактальной наноструктуры исследованных образцов $npor-C$. Прежде всего, из вида всех истинных кривых МУРР (рис. 3) следует, что в иерархии наноструктурных элементов в $npor-C$ присутствует как минимум две хорошо разделяющихся группы кластеров, каждая со своим законом внутренней или поверхностной организации — это мелкомасштабные нанокластеры размером $\sim L_2$ и крупномасштабные, в которых минимальному масштабу длины примерно соответствует масштаб l_1 , более или менее близкий к L_2 . Как видно из таблицы, мелкомасштабные нанокластеры в $npor-C$, полученном на основе разных исходных карбидов, имеют характер массовых фракталов, но с сильно различающейся размерностью. Это означает, что микроскопический механизм агрегации наиболее мелких углеродных частиц размером менее 10–15 Å в кластеры существенно зависит от типа карбидообразующих атомов, удаляемых в процессе химической реакции, и, по всей видимости, от кристаллической структуры исходного карбида. В частности, когда исходным материалом является TiC, имеющий кубическую структуру типа NaCl, образующиеся нанокластеры имеют очень рыхлую структуру с размерностью $D_2 < 2$. В случае других карбидов (Mo_2C , $6H-SiC$ с гексагональной структурой) это менее рыхлые, более однородные объекты, в которых фрактальная размерность $D_2 > 2$. Особая ситуация реализуется при получении $npor-C$ из поликристаллического $\alpha-SiC$: в этом типе $npor-C$ образуются почти двумерные или, возможно, даже одномерные кластеры. Можно предположить, что существование в структуре гексагонального $\alpha-SiC$ шестичленных углеродных колец в плоскости (0001) облегчает формирование элементов графеновых слоев, схожих с существующими в графите в плоскости (0002). Однако для образования двумерных или одномерных кластеров, по-видимому, необходим достаточно свободный выход продуктов реакции, что в случае $poly-SiC$ осуществляется благодаря микропорам

в области границ зерен исходного порошка. В объемном же монокристалле $6H\text{-SiC}$ это дополнительное условие не выполняется, плоские фрагменты в образующемся $np\text{-}C$ претерпевают большие искажения, и фрактальный рост прекращается уже при меньших размерах образующегося кластера $L_2 \sim 50 \text{ \AA}$.

МУРР от крупномасштабных нанокластеров в $np\text{-}C\langle poly\text{-TiC}\rangle$ и $np\text{-}C\langle 6H\text{-SiC}\rangle$ определяется фрактальной поверхностью раздела кластеров и пор. При этом степень изрезанности поверхностей раздела также зависит от типа исходного карбида. В образце $np\text{-}C\langle poly\text{-Mo}_2C\rangle$ имеются довольно большие массовые фракталы, но при их формировании, начиная с размеров $l_1 \sim 140 \text{ \AA}$, происходит изменение закономерности упаковки частиц с образованием более плотной структуры: $D_1 > D_2$. В образце $np\text{-}C\langle poly\text{-SiC}\rangle$ крупномасштабные нанокластеры размером $L_1 > 550 \text{ \AA}$ представляют собой двумерные образования либо трехмерные агрегаты с предельно сильно изрезанной фрактальной поверхностью в масштабах $> 140 \text{ \AA}$. Такие нанокластеры построены из мелких двумерных или одномерных углеродных фрагментов. Этой особенностью, на наш взгляд, можно объяснить высокую удельную поверхность и адсорбционную способность $np\text{-}C$, получаемого из поликристаллического $\alpha\text{-SiC}$ [11]. Проблема размерности нанокластеров в $np\text{-}C\langle poly\text{-SiC}\rangle$ не имеет однозначного решения в рамках метода МУРР. Этот вопрос требует привлечения дополнительных методов исследования, позволяющих судить о характере валентных связей и структуре ближнего порядка в окружении атомов углерода.

Список литературы

- [1] H.D. Bale, P.W. Schmidt. Phys. Rev. Lett. **53**, 6, 596 (1984).
- [2] P. Goudeau, A. Naudon, R. Herino, G. Bomchil. J. Appl. Phys. **66**, 625 (1989).
- [3] J.C. Li, D.K. Ross. J. Phys.: Condens. Matter **6**, 351 (1994).
- [4] Д.И. Свергун, Л.А. Фейгин. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние, Наука, М. (1986). 279 с.
- [5] R. Jullien. Comm. Cond. Mat. Phys. **13**, 4, 177 (1987). [Русский перевод: Р. Жульен. УФН **157**, 2, 339 (1989)].
- [6] Н. Юшкин. ДАН **337**, 603 (1994).
- [7] М.В. Байдакова, А.Я. Вуль, В.И. Сиклицкий, Н.Н. Фалеев. ФТТ **40**, 4, 776 (1998).
- [8] V.I. Ivanov-Omskii, V.I. Siklitsky, M.V. Baidakova. In: Diamond-Based Composites and Related Materials / Ed. by M.A. Prelas et al. NATO ASI Series, 3. High Technology. (1997). Vol. 38. P. 197.
- [9] Патент США № 3066099 (1962).
- [10] Н.Ф. Федоров, Г.К. Ивахнюк, Д.Н. Гаврилов. ЖПХ **55**, 1, 272 (1981).
- [11] С.К. Гордеев, А.В. Варганова. ЖПХ **66**, 7, 1080; 8, 1375 (1994).
- [12] Р.Н. Кютт, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. ФТТ **41**, 5, 891; 8, 1484 (1999).
- [13] Thomas W. Ebbesen / Ed. by Carbon Nanotubes. Preparation and Properties. CRC Press, Boca Raton–N.Y.–London–Tokio (1997). 296 p.