

Рентгеновские исследования порошков нанопористого углерода, полученных из карбида кремния

© Э.А. Сморгонская, Р.Н. Кютт, А.В. Щукарев[†], С.К. Гордеев*, А.В. Гречинская*

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

[†] Аналитический центр "Механобр-Аналит",
Санкт-Петербург, Россия

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

(Получена 9 ноября 2000 г. Принята к печати 15 ноября 2000 г.)

Методами рентгеновской дифракции, малоуглового рентгеновского рассеяния и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проведены структурные исследования порошков нанопористого углерода, полученных хлорированием непосредственно поликристаллических порошков α -SiC различной степени дисперсности. По данным малоуглового рассеяния построены функции распределения рассеивающих неоднородностей по радиусам инерции $m(R_g)$ и показано, что средние размеры, а также доля крупных неоднородностей растут с ростом размеров зерен исходного порошка. Как следует из картин дифракции, при этом растет и степень "графитизации" структуры нанокластеров, что связывается с большей длительностью карбонизации более крупных зерен. Анализ фотоэлектронных спектров $1s$ -электронов атомов углерода показывает, что для преобладающего числа C-C-связей ($> 65\%$) гибридизация валентных σ -связей имеет промежуточный характер в сравнении с графитом и алмазом (sp^x , где $2 < x < 3$), что свидетельствует об искривлении графеноподобных слоев в нанокластерах.

Введение

Химическая реакция хлорирования при высокой температуре позволяет получать высокопористый углеродный материал — нанопористый углерод (НПУ) — из поликристаллических карбидных соединений и в частности из гексагонального карбида кремния (α -SiC). В результате предварительной термообработки исходных карбидных порошков под давлением в атмосфере метана с последующим хлорированием получают компактные (объемные) образцы НПУ, обладающие необходимой механической прочностью при общей пористости до 65–70 об% [1,2]. При этом, как показывают адсорбционные измерения и оценки, для образцов, полученных из поликристаллического α -SiC, ~ 45 об% составляют нанопоры с типичным размером ~ 8 Å и высокой степенью размерной однородности.

Перспективность использования НПУ для многих технических приложений стимулировала в последние годы интенсивные структурные исследования этого класса материалов физическими методами, такими как рентгеновская дифракция (РД) [3], малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР) [3,4], рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) [5], рамановская спектроскопия [6]. Однако большая часть имеющихся результатов относится к объемным образцам НПУ, в состав которых, благодаря упомянутой выше термообработке карбидных порошков, входит связующий пироуглерод. В то же время структурная основа НПУ, т.е. непосредственно пористый углеродный каркас, оставался до сих пор не исследованным, хотя именно он в первую очередь и определяет привлекательные физические и физико-химические свойства НПУ. В этой связи в настоящей

работе ставилась задача изучения структуры порошков НПУ разной степени дисперсности, полученных хлорированием порошков α -SiC различных фракций (с размерами зерен 10 – 10^3 мкм) без их предварительной термообработки в метане. Результаты такого исследования с использованием методов РД, МУРР и РФЭС приводятся в данном сообщении. Как известно, указанные методы позволяют судить о структуре ближнего порядка в системе, типичных размерах рассеивающих фрагментов, распределении их по размерам, характере гибридизации валентных связей.

1. Методика измерений

Все измерения на порошках НПУ выполнялись в тех же экспериментальных условиях, что и ранее на объемных образцах [3–5]. Исследовались три типа порошков (обозначаемых далее как F20, F80 и F600) с размерами зерен исходного α -SiC $D = 800$ – 1000 , 180 – 200 и 8 – 10 мкм соответственно. Измерения интенсивности РД и МУРР проводились на двухкристальном дифрактометре с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ (длина волны $\lambda = 1.54$ Å) и монохроматора из совершенного кристалла Ge (отражение (111)), что обеспечивало угловую расходимость падающего пучка $20''$. Угловые зависимости интенсивности $I(2\theta)$, где 2θ — угол дифракции (рассеяния), снимались в геометрии сквозного прохождения пучка через образец (режим 2θ -сканирования) с угловым разрешением 0.16° . Спектры РФЭС были получены с помощью спектрометра РН1 5400, калиброванного по стандартной линии Au $4f_{7/2}$ (энергия связи 84.0 эВ). Для возбуждения линии углерода $C 1s(K)$ ис-

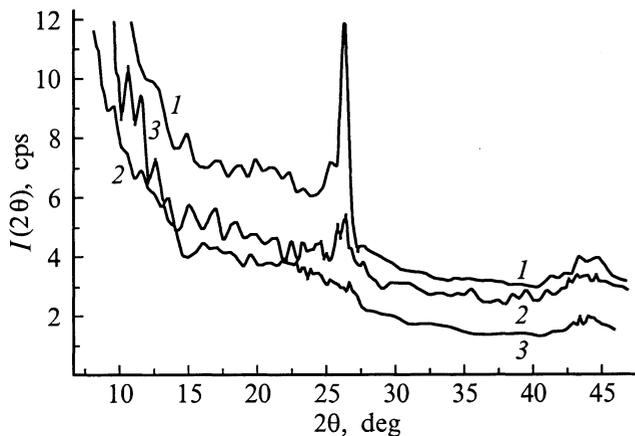


Рис. 1. Дифракционные картины для порошков НПУ, полученных из порошков α -SiC фракций F20 (1), F80 (2), F600 (3). Размер зерна D , мкм: 1 — (800–1000), 2 — (180–200), 3 — (8–10).

пользовалось излучение $\text{AlK}\alpha$, близкое по спектральному составу к монохроматическому. Полученные спектры анализировались с помощью встроенных в спектрометр стандартных программ разложения на компоненты.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Рентгеновская дифракция

На рис. 1 приведены дифракционные картины для трех порошков НПУ. Во всех случаях на дифрактограммах видны особенности в окрестностях $2\theta \approx 26$ и 44° , близких к рефлексам (0002) и (100), (101) графита или (111) алмаза. "Графитовый" рефлекс (0002) оказывается наиболее интенсивным и узким в случае наиболее крупнозернистого порошка F20. С уменьшением размера зерна рефлекс (0002) резко уменьшается по амплитуде и размывается, причем в основном в область меньших углов 2θ . Оценки корреляционной длины (размеров областей упорядочения) L_\perp в направлении нормали к графеновым плоскостям по полуширине пика (0002) дают значения 450 и 80 Å для образцов F20 и F80 соответственно (см. таблицу). Для самого мелкого порошка F600 пик (0002) проявляется лишь как слабое превышение сигнала над фоном в широком интервале углов $2\theta = 20 - 27^\circ$. Отсюда можно заключить, что в крупных порошках НПУ содержатся довольно крупные графитоподобные нанокластеры, тогда как в мелком порошке их практически нет.

Параметры рефлекса в окрестности 44° по существу не зависят от размеров зерен, так что его следует интерпретировать в основном как рефлекс типа (111) и связывать с иными структурными фрагментами, а именно деформированными алмазоподобными кластерами с координацией атомов, близкой к тетраэдрической. При этом, разумеется, не исключается вклад в рефлекс $\sim 44^\circ$

и отражений типа (100) от крупных графитоподобных кластеров, что более существенно для крупнозернистых порошков.

2.2. Малоугловое рентгеновское рассеяние

На рис. 2 в двойном логарифмическом масштабе показаны экспериментальные кривые МУРР $I(s)$ ($s = 4\pi \sin \theta / \lambda$) для тех же порошков НПУ. Путем обработки этих кривых в модели Гинье для полидисперсных систем, использовавшейся ранее применительно к объемным образцам [3], получены приближенные функции распределения рассеивающих неоднородностей по радиусам инерции $m(R_g)$ (рис. 3). Функция $m(R_g)$ характеризует соотношение между объемами, занимаемыми неоднородностями разных размеров ($\sim 2R_g$). Как следует из формы кривых МУРР (рис. 2) и вида функций распределения $m(R_g)$ (рис. 3), в системе структурных нанонеоднородностей во всех порошках отчетливо выделя-

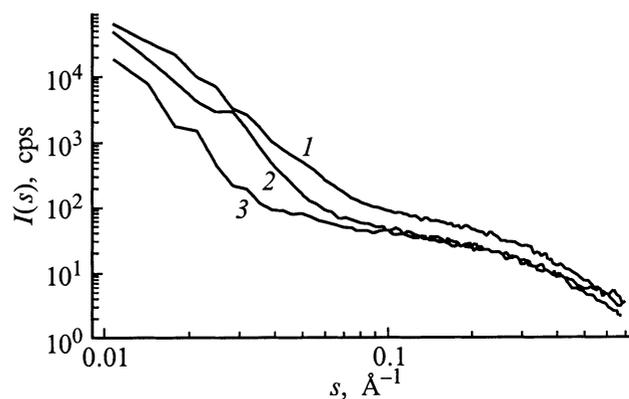


Рис. 2. Кривые МУРР от порошков НПУ, полученных из порошков α -SiC фракций F20 (1), F80 (2), F600 (3). Размер зерна D , мкм: 1 — (800–1000), 2 — (180–200), 3 — (8–10).

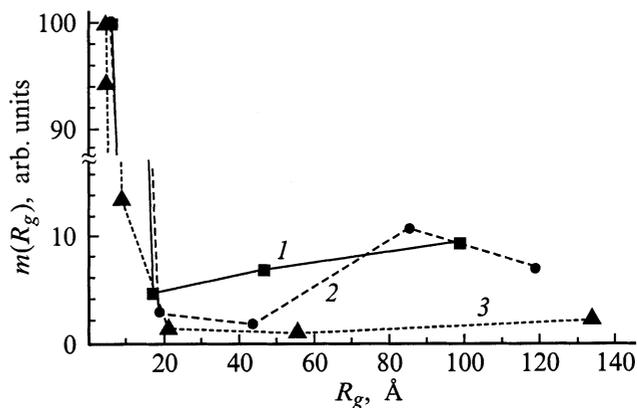


Рис. 3. Функции распределения нанонеоднородностей по радиусам инерции $m(R_g)$ на основании данных МУРР для порошков НПУ, полученных из порошков α -SiC фракций F20 (1), F80 (2), F600 (3). Размер зерна D , мкм: 1 — (800–1000), 2 — (180–200), 3 — (8–10).

Параметры структуры порошков НПУ разных фракций

Тип порошка		F20	F80	F600
D , мкм		800–1000	180–200	8–10
L_{\perp} , Å		450	80	–
R_g^{\max} , Å		5.7	5.6	4.6
E_b , эВ		284.56	284.51	284.42
$i = 1$	E_b^1 , эВ/ S^1 , ат%	284.52/73.58	284.47/65.79	284.43/74.68
$i = 2$	E_b^2 , эВ/ S^2 , ат%	285.06/21.70	284.95/30.26	284.97/20.89
$i = 3$	E_b^3 , эВ/ S^3 , ат%	283.87/4.72	283.81/3.95	283.73/4.43

ются две подсистемы — мелкомасштабные ($R_g < 20 \text{ \AA}$) и крупномасштабные ($R_g > 20 \text{ \AA}$) неоднородности, причем первые из них занимают значительно большую долю объема, чем вторые. Аналогичная ситуация имеет место и в объемном материале [3]. В то же время из рис. 3 видно, что с уменьшением размеров зерен уменьшаются типичные размеры мелкомасштабных неоднородностей: распределение $m(R_g)$ становится более узким, а положение максимума R_g^{\max} смещается к меньшим R_g (см. таблицу). С уменьшением размера зерен, кроме того, растет относительная доля мелкомасштабных неоднородностей в сравнении с крупномасштабными. Так, в порошках F20 и F80 рассеивающие фрагменты с $R_g = 80\text{--}90 \text{ \AA}$ составляют около 10% от объема, занимаемого фрагментами с наиболее вероятным R_g^{\max} , тогда как в порошке F600 — менее 2% (рис. 3). Таким образом, результаты по МУРР на качественном уровне хорошо согласуются с данными РД.

2.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Как показали обзорные спектры РФЭС, снятые в интервале энергий связи $E_b = 0\text{--}1000 \text{ эВ}$ с использованием излучения $\text{MgK}\alpha$, содержание углерода в исследуемых порошках превышает 98 ат%. Регистрировалось около 1 ат% кислорода, образующего с углеродом двойные или мостиковые связи, а также входящего в состав адсорбированной воды или связанной с углеродом гидроксильной группы ОН.

Прецизионные исследования интенсивной $1s$ -линии углерода позволили установить, что по положению и форме этой линии порошки НПУ несколько различаются. При этом, как и в случае компактных образцов [5], линия оказывается довольно широкой, а ее максимум дает промежуточное значение энергии связи E_b , лежащее между соответствующими величинами 284.3 и 285.0 эВ для графита и алмаза с sp^2 - и sp^3 -гибридизацией валентных связей соответственно (см. таблицу). На рис. 4 в качестве примера показан спектр $C 1s$ порошка F20. В предположении о неоднородном характере уширения проведено разложение этого спектра на компоненты, что позволило выделить парциальные вклады от атомов

углерода с различной гибридизацией связей или, иными словами, с различной координацией ближнего порядка. Результаты такой процедуры для всех образцов, а именно значения энергии связи $1s$ -состояния атома углерода E_b^i в i -й структурной конфигурации и доля атомов в такой конфигурации S^i , также приведены в таблице. Из таблицы видно, что примерно 2/3 атомов углерода и более ($i = 1$) имеют энергию связи $1s$ -состояния E_b^1 несколько большую, чем в тригональной координации идеального графенового слоя, но существенно меньшую, чем в тетраэдрически координированном алмазе. Это означает, что в данной структурной конфигурации σ -состояния (sp^2 -типа) и π -состояния (p -типа) валентных электронов частично смешиваются, так что их гибридизация соответствует sp^{2+x} - и $s^y p$ -типу. Как это обсуждалось для объемного НПУ [5], параметры "регибридизации" $x < 1$ и $y < 1/3$ описывают локальную кривизну поверхности, на которой лежат σ -связи атома в рассматриваемой конфигурации [7]. Например, согласно теоретическим оценкам, для фуллерена C_{60} $x = 0.278$ и $y = 0.081$ или 0.085 [7], а экспериментальное значение E_b составляет $\sim 284.7 \text{ эВ}$ [8].

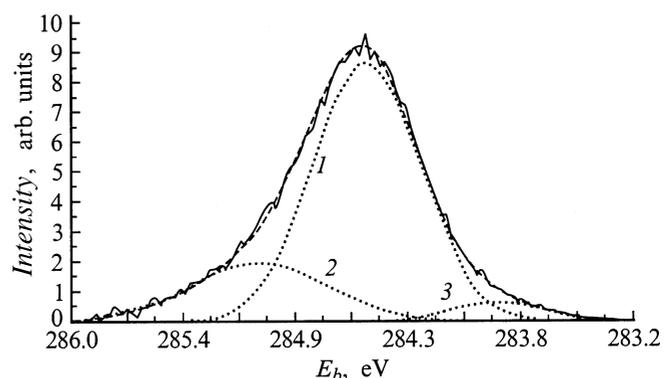


Рис. 4. Электронный спектр $1s$ -состояний атомов углерода в порошке НПУ, полученном из порошка α -SiC с размером зерна 800–1000 мкм (F20) (сплошная линия). Показано разложение линии на компоненты (1, 2, 3), отвечающие различной координации ближайшего окружения (различному типу гибридизации валентных связей) атомов углерода и их сумма (штриховая линия).

Из таблицы видно, что с уменьшением размера зерна в порошке величина E_b^1 приближается к значению для графита, что, на первый взгляд, противоречит приведенным выше данным РД и МУРР. Действительно, уменьшение кривизны графеноподобных слоев в ряду порошков F20, F80 и F600, вытекающее из данных РФЭС, сопровождается не увеличением, а уменьшением размеров графитоподобных нанокластеров, как это следует из РД. Напомним, однако, что оценки по данным РД относятся к "толщине" графитоподобных кластеров L_{\perp} в направлении нормали к слоям, а не к протяженности самих слоев L_{\parallel} . Тем не менее естественно ожидать, что размеры L_{\perp} и L_{\parallel} все же коррелируют друг с другом и в самом мелком порошке F600 действительно преобладают очень мелкие нанокластеры. Тогда их структуру можно представить построенной из "сломаных", почти плоских графеноподобных фрагментов или их мелких осколков с близкой к графиту 3-кратной координацией ближайших соседей внутренних атомов. Подобные структуры имеют место, например, в так называемом "жестком" (не графитизирующемся) углероде [9]. Приведенные соображения качественно подтверждаются уменьшением доли крупномасштабных неоднородностей относительно мелкомасштабных, выявленным в ряду порошков F20, F80 и F600 методом МУРР. Это подтверждение, правда, имеет косвенный характер, так как данные МУРР могут относиться к нанопорам, а не графитоподобным нанокластерам.

В спектре C 1s всех рассматриваемых порошков имеется достаточно интенсивная компонента, соответствующая энергии связи E_b^2 , очень близкой к значению для тетраэдрически (sp^3) координированного углерода. Однако на основании только этих данных однозначного вывода о наличии алмазоподобных кластеров в структуре порошков сделать нельзя, поскольку в углеводородах, с большой вероятностью адсорбированных на поверхности зерен НПУ из атмосферы, атомы углерода имеют практически ту же энергию связи. Привлекая результаты по РД, изложенные выше, и учитывая довольно высокое содержание (20–30 ат%) атомов углерода с sp^3 -гибридизацией связи (см. таблицу), можно полагать, что алмазоподобные фрагменты в структуре рассматриваемых порошков скорее всего имеются. Определенные указания на тетраэдрические структуры в НПУ были получены недавно при исследовании рамановских спектров компактных образцов [6].

Заключение

Таким образом, размер зерен в порошке исходного карбида кремния заметно влияет на степень графитизации структуры углеродного каркаса получаемого НПУ и объемное соотношение между мелкими и крупными нанокластерами (возможно, между мелкими и крупными нанопорами). Это влияние, на наш взгляд, определяется

повышенным содержанием макродефектов и большим отношением поверхность/объем в мелкодисперсном порошке α -SiC в сравнении с крупным, что в свою очередь связано с процедурой механического измельчения выращенных кристаллов. Крупные зерна α -SiC имеют более совершенную структуру кристаллических плоскостей углерода (0001), что при карбонизации способствует некоторому сохранению преимущественной ориентации слоев типа (0002) в НПУ параллельно исходным плоскостям (0001), как это было установлено для НПУ, полученного из монокристалла 6H-SiC [3]. Кроме того, из-за меньшего отношения поверхность/объем скорость карбонизации крупных порошков существенно ниже, чем мелких, и поэтому в процессе реакции с большей вероятностью успевают формироваться более крупные графитоподобные фрагменты. Серьезные структурные нарушения в мелких исходных порошках α -SiC являются препятствием для роста и коррелированного расположения крупных графеноподобных слоев в образующемся НПУ даже при длительном пребывании в реакторе при высокой температуре, хотя при этом структура ближнего порядка для большинства атомов углерода (≥ 65 ат%) приближается к структуре графита. Рассмотренные структурные особенности углеродного каркаса должны проявляться в объемном материале, получаемом из порошков α -SiC разных фракций. В частности, в исследовавшихся ранее [2–6] компактных образцах, содержащих пироуглерод, крупные графитоподобные нанокластеры с искривленными графеноподобными слоями могут являться структурными элементами не только пироуглеродных включений, но и самого нанопористого каркаса.

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований (грант РФФИ № 99-02-17984), Министерству науки РФ (программа "Фуллерены и атомные кластеры", тема "Пленка-2") и АОЗТ "Карбид" (Санкт-Петербург) за поддержку выполненных исследований. Авторы выражают благодарность "Skeleton technologies Group", Sweden, за поддержку и предоставление порошков карбида кремния. Авторы признательны Ю.А. Кукушкиной за проведение обработки образцов в хлоре.

Список литературы

- [1] С.К. Гордеев, А.В. Варганова. ЖПХ, **66** (7), 1080 (1994); **66** (9), 375 (1994).
- [2] С.К. Гордеев, А.В. Варганова, С.Г. Жуков, И.Н. Грань, В.В. Соколов, Т.И. Мазаева, Р.Г. Аварбе. Патент Российской Федерации № 2026735. Бюлл. № 2 (1995).
- [3] Р.Н. Кютт, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. ФТТ, **41** (5), 891 (1999); **41** (8), 1484 (1999).
- [4] Э.А. Сморгонская, Р.Н. Кютт, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, Ю.А. Кукушкина, А.М. Данишевский. ФТТ, **42** (6), 1141 (2000).

- [5] S.K. Gordeev, A.V. Grechinskaya, A.M. Danishevskii, A.V. Shchukarev, E.A. Smorgonskaya. In: *Abstracts 4th Biennial Int. Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters" (IWFAC'99)*. (St.Petersburg, 1999) [*Molec. mater.*, **13**, 355 (2000)].
- [6] А.М. Данишевский, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская. *ФТТ*, **43** (1), 130 (2000).
- [7] R.C. Haddon. *Phil. Trans.: Phys. Sci. Eng.*, **343** (1667) 53 (1993).
- [8] M.A. Khodorkovskii, A.L. Sakhmin, N.B. Leonov. *Phys. Sol. St.*, **36** (3), 345 (1994).
- [9] E. Buie, J.R. Dahn. *Electrochimica Acta*, **45**, 121 (1999).

Редактор Л.В. Шаронова

X-ray study of nanoporous carbon clusters obtained by carbonizing silicon carbide powders

E.A. Smorgonskaya, R.N. Kyutt, A.V. Shchukarev[†], S.K. Gordeev*, A.V. Grechinskaya*

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

[†] The Analytical Center "Mechanobr-Analyt",
St. Petersburg, Russia

* Central Scientific-Research Institute of Materials,
St.Petersburg, Russia