

## 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  $\alpha$ -SiC, TiC и Mo<sub>2</sub>C 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 Mo<sub>2</sub>C 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  $2\theta$  — угол рассеяния,  $\lambda$  — 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  $\alpha$ -SiC, TiC и Mo<sub>2</sub>C, 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 ( $2\theta$ -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  $2\theta$  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  $2\theta$  (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 ( $0.5\text{ mm}$ ), что обеспечивало достаточно высокое разрешение по углу рассеяния ( $0.16^\circ$ ). Однако высота щели  $h$  составляла  $2.0\text{ cm}$ . 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  $2\theta$  и  $\psi_m$ ). Из выражения (2) видно, что с уменьшением угла рассеяния  $2\theta$  интервал интегрирования  $2\Delta\theta$  растет, при  $2\theta \lesssim 2^\circ$  оказывается сравнимым с  $2\theta$  и далее при  $2\theta \rightarrow 0$  существенно превышает  $2\theta$ :  $2\Delta\theta \rightarrow \psi_m \gg 2\theta$ . 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  $2\theta$  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:

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

Здесь  $\Gamma$  — 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  $2\theta$ , можно определить показатель  $n$  предполагаемого степенного спада истинной кривой  $I(2\theta)$  как параметр, обеспечивающий наилучшее согласие расчета с экспериментом в данном интервале  $2\theta$ .

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  $2\theta$  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

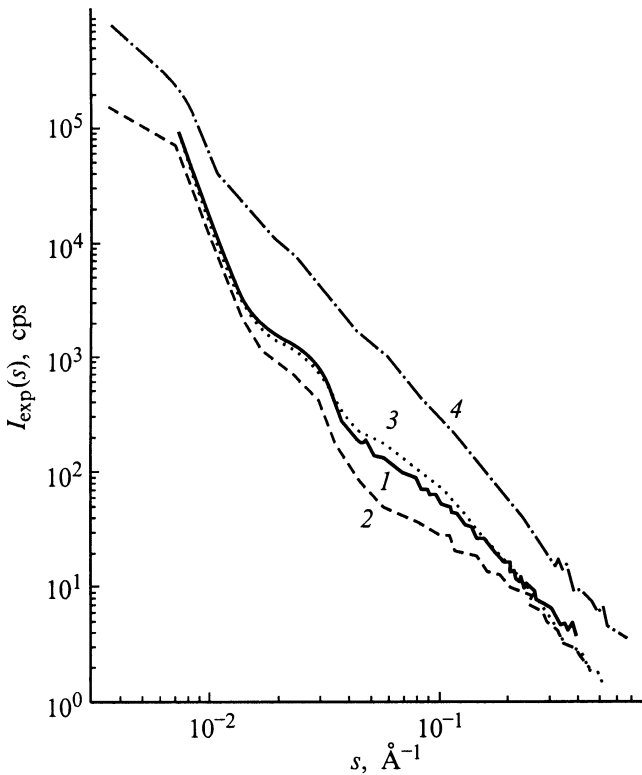
$$I_{\text{exp}}^*(2\theta) \propto \begin{cases} (2\theta)^{-n+1}, & 2\theta \rightarrow 0; \\ (2\theta)^{-n}, & 2\theta \rightarrow \infty. \end{cases} \quad (7)$$

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

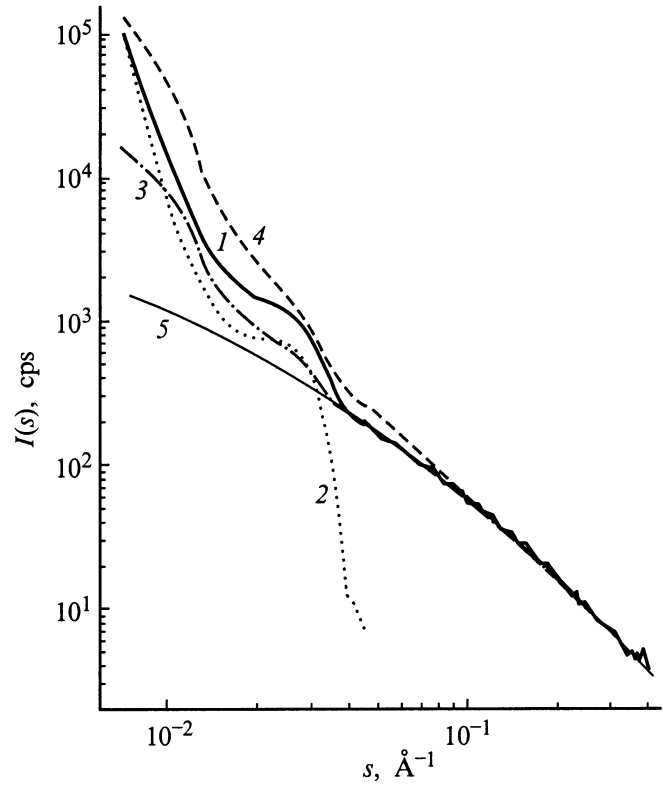
$$I_{\text{exp}}^*(2\theta) \propto (2\theta)^{-n+\Delta n(2\theta)}, \quad (8)$$

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  $\alpha$ -SiC (1), TiC (2), Mo<sub>2</sub>C (3) и монокристалла 6H-SiC (4).



**Рис. 2.** Истинная кривая МУРР  $I(s)$  для *npor-C*( $\alpha$ -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).

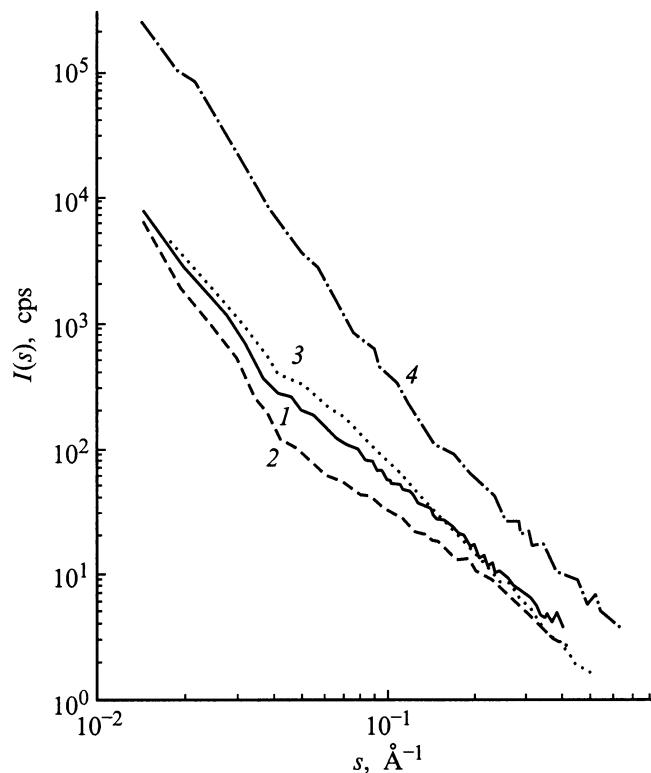
*npor-C*(*poly-SiC*), полученного из поликристаллического  $\alpha$ -SiC. Сначала, согласно выражению (1), вводится поправка на ослабленный первичный пучок, профиль которого при падении на образец  $i_0(s)$  также показан на рис. 2 (кривая 2). Как уже отмечалось, полученный промежуточный результат  $I_{\text{exp}}^*(s)$  (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  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  ( $\alpha_1 > \alpha_2$ ) 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  $\alpha\text{-SiC}$ ,  $\text{TiC}$  и  $\text{Mo}_2\text{C}$ , 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),  $\text{TiC}$  (2),  $\text{Mo}_2\text{C}$  (3) и монокристалла  $6H\text{-SiC}$  (4).

Параметры фрактальной структуры нанопористого углерода

Исходный материал	$\text{poly-SiC}$	$\text{poly-TiC}$	$\text{poly-Mo}_2\text{C}$	$6H\text{-SiC}$
$\alpha_1$	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
$L_1, \text{ \AA}$	$\geq 550$			
$\alpha_2$	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  $0.12 \text{ \AA}^{-1}$ . Значения  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , 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*(*poly-SiC*) 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  $\alpha_1$  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  $\alpha_1$  в этом интервале не учитывался начальный участок кривой МУРР ( $s < 0.01$  Å<sup>-1</sup>,  $2\theta < 0.2^\circ$ ), где точность восстановления истинной функции  $I(s)$  из эксперимента недостаточно высока. Для всех образцов, за исключением *npor-C*(*poly-Mo<sub>2</sub>C*), значение  $\alpha_1$  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*(*poly-SiC*), 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  $\sim 140$  Å в образцах *npor-C*(*poly-SiC*) и *npor-C*(*poly-TiC*) и  $\sim 60$  Å в образце *npor-C*(*6H-SiC*). Для *npor-C*(*poly-Mo<sub>2</sub>C*)  $\alpha_1 = 2.70 < 3$ , 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  $I_{\text{exp}}(s)$  при малых  $s$ . По нашим данным, оказывается, что  $L_1 \geq 550$  Å.

Вывод о фрактальном характере поверхности крупномасштабных нанокластеров в случае *npor-C*(*poly-SiC*) нельзя считать однозначным, поскольку точность оценок величины  $D_1$  ( $\pm 0.15$ ) 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<sub>2</sub>C, 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 *por-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 *por-C* ( $\text{poly-TiC}$ ) и *por-C* ( $6H\text{-SiC}$ ) определяется фрактальной поверхностью раздела кластеров и пор. При этом степень изрезанности поверхностей раздела также зависит от типа исходного карбида. В образце *por-C* ( $\text{poly-Mo}_2\text{C}$ ) 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 *por-C* ( $\text{poly-SiC}$ ) 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 *por-C*, получаемого из поликристаллического  $\alpha\text{-SiC}$  [11]. Проблема размерности нанокластеров в *por-C* ( $\text{poly-SiC}$ ) 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.