

# Самоорганизация при формировании нанопористого углеродного материала

© С.К. Гордеев\*, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Ю.В. Павлов

Институт проблем машиноведения Российской академии наук,  
199178 Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: ksa@math.ipme.ru

\* Центральный научно-исследовательский институт материалов,  
191014 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 6 марта 2000 г.  
В окончательной редакции 27 апреля 2000 г.)

Предложен новый механизм образования нанопор в углеродных материалах, образующихся из карбидов при их взаимодействии с хлором. Суть этого механизма заключается в следующем. В процессе химического взаимодействия хлора с карбидом углерода протекает ряд нелинейных химических реакций. При определенных соотношениях между внешними параметрами, потоками компонентов и скоростями диффузии может произойти процесс самоорганизации. В результате этого процесса в образующемся углеродном материале формируется периодическая нанопористая структура. Предложена математическая модель, рассчитаны основные характеристики процесса и получены ограничения на параметры, при которых возможно образование пористой структуры.

Авторы благодарны Skeleton Technologies Group за финансовую поддержку выполненных исследований. Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 98-03-32791 и 99-03-32768), Российского федерального центра "Интеграция" (проект № A0151).

В работах [1–4] было показано, что обработкой некоторых углеродсодержащих соединений ( $B_4C$ ,  $SiC$ ,  $TiC$ ,  $Mo_2C$  и т.п.) хлором могут быть получены углеродные материалы, обладающие рядом уникальных свойств. Так, в частности, было установлено [2–6], что в карбидах, подвергнутых воздействию хлора, образуются нанопоры с размерами 0.8–2 nm [2,3,5,6]. Причем процесс воздействия хлора на карбиды приводит к тому, что происходит существенная перестройка углеродной подрешетки карбидов, а углеродные атомы при этом смещаются на расстояние 1–2 Å.

Исследования [2,3] также показали, что размер пор в углеродном материале, полученном из  $SiC$ , составляет 0.8 nm. При этом оказалось, что все поры имеют практически одинаковые размеры с полушириной распределения 0.02 nm.

В настоящее время теория образования пор в твердых телах достаточно хорошо разработана [7]. Согласно представлениям, развитым в этих моделях, существуют следующие основные причины, приводящие к формированию пор.

1) Поры образуются из пересыщенного раствора вакансий, образующихся либо при тепловой генерации, либо при воздействии на тело ионизирующих излучений достаточной энергии (так называемая вакансионная пористость).

2) Поры образуются при механических воздействиях на твердые тела (деформационные поры).

3) Поры могут также образовываться в процессе роста кристаллов и пленок при сорбции газов, микроусадке, неоднородности осаждения и т.д. [7].

Во всех перечисленных случаях образование пор связано с физическими преобразованиями структуры и не

сопровождается химическим преобразованием материала. В данном случае причина образования пор иная. Она связана с протеканием в процессе обработки карбидов химической реакции типа



где  $Me$  — обозначает в общем случае карбидообразующий элемент,  $\mu$  и  $\nu$  — стехиометрические коэффициенты. Хлор в процессе такой химической реакции "выедает" атомы карбидообразующего элемента, оставляя атомы углерода и пустоты.

При этом, как правило, в материале формируется однородная по размерам пространственно-периодическая пористая структура с измененным относительно первоначального положением углеродных атомов [2,3]. Это явление в настоящее время, насколько нам известно, не находит объяснения в литературе. В связи с этим цель настоящей работы — построение модели формирования нанопористой структуры в углеродных материалах, полученных хлорированием карбидов.

Такая модель важна не только для понимания процессов, происходящих в ходе получения нанопористых материалов по реакции (1), но и для контролируемого управления структурой получаемых материалов [8].

## 1. Физические принципы и модель формирования нанопор

В данной работе исследовано образование нанопор в карбиде кремния, поэтому остановимся только на этом конкретном примере.

Химическая реакция в данном случае протекает по схеме (1), в которой  $Me = Si$ ,  $\mu = 1$  и  $\nu = 4$ . Очевидно, что эта реакция протекает в несколько стадий. Действительно, сначала молекулы хлора должны диссоциировать на атомы, которые затем диффундируют в глубь карбида кремния, соединяясь с кремнием. Очевидно, что при этом образуются активные радикалы, которые могут служить катализаторами данной реакции до тех пор, пока не образуется стабильный газ  $SiCl_4$ , который удаляется из образца.

Образование таких промежуточных радикалов приводит к возникновению нелинейной обратной связи, т.е. продукт реакции  $SiCl_4$  (радикалы) будет инициировать свое появление и соответственно образование углерода. При малых потоках хлора распределение вещества в системе является практически однородным, так как диффузия будет успевать выравнять существующие неоднородности. Однако при достаточно большой плотности потока хлора система в принципе не способна принять и переработать такое количество вещества однородным образом. Она вынуждена перестроиться для более быстрого протекания нелинейной химической реакции.

Одним из возможных способов такой перестройки является образование периодического распределения вещества по пространству. Для системы, которую мы исследуем, это означает, что образец будет состоять из периодически расположенных пор (газ  $SiCl_4$  удаляется) и атомов углерода. Такой процесс называется самоорганизацией [9,10]. Рассмотрим его количественно.

Обозначим концентрации хлорида  $[MeCl] = A$ , хлора  $[Cl] = B$ , углерода  $[C] = C$  и карбида  $[MeC] = D$ .

Для описания кинетики химической реакции используем следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{\partial A}{\partial \tau} &= F_A \Delta A + kA^m B^n D - \frac{A}{T_0}, \\ \frac{\partial B}{\partial \tau} &= F_B \Delta B + J + kA^m B^n D, \\ \frac{\partial D}{\partial \tau} &= -kA^m B^n D, \\ \frac{\partial C}{\partial \tau} &= kA^m B^n D, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\Delta = \partial^2 / \partial X^2$  — лапласиан,  $X$  — пространственная координата,  $\tau$  — время,  $F_A$ ,  $F_B$  — коэффициенты диффузии веществ  $A$  и  $B$  соответственно,  $T_0$  — характерное время выхода из системы продукта реакции — хлорида  $A$ ,  $J$  — скорость поступления в систему хлора,  $k$  — постоянная.

В левых частях уравнений системы (2) производные  $\partial A / \partial \tau$ ,  $\partial B / \partial \tau$  и т.д. — это скорости изменения концентрации соответствующих веществ. Слагаемые  $F_A \Delta A$  и  $F_B \Delta B$  в правых частях учитывают процессы диффузии хлорида и хлора соответственно. Слагаемое  $kA^m B^n D$  соответствует уравнению химической реакции, но имеет

место  $m > 1$  в силу каталитической роли хлорида  $A$ , как указывалось выше. Вывод из системы хлорида учитывается членом  $-A/T_0$  в первом уравнении, а поступление в систему хлора — слагаемым  $+J$  во втором уравнении.

Исследуем возможность возникновения периодической структуры распределения продукта реакции, т.е. величины  $C$ . В случае постоянного, не зависящего от времени потока  $J \neq 0$  стационарных периодических структур не может возникнуть, так как при этом из (2) следует  $A^m B^n D \rightarrow 0$ , что в соответствии со вторым уравнением системы приводит к  $B \rightarrow 0$ .

В случае, когда в некоторый момент времени  $\tau_0$  поток  $J$  становится равным нулю, в соответствии со вторым уравнением системы (2) может происходить убывание со временем величины  $B$  и, согласно первому уравнению системы (2), убывание величины  $A$ . Поэтому возможно  $A^m B^n D \rightarrow 0$  и, вследствие четвертого уравнения, происходит стабилизация возникшей структуры продукта реакции  $C$ .

Для исследования образования квазистационарных периодических структур в предположении медленного изменения  $d$  достаточно рассмотреть возникновение самоорганизации в случае, описываемом только двумя первыми уравнениями системы (2).

Введем безразмерные переменные и константы, удобные для математического анализа поведения системы,

$$\begin{aligned} t &= \frac{\tau}{T_0}, \quad z = \frac{X}{\sqrt{D_A T_0}}, \quad j = J T_0 \sqrt[3]{k T_0}, \quad \alpha = \frac{F_B}{F_A}, \\ a &= A \sqrt[3]{k T_0}, \quad b = B \sqrt[3]{k T_0}, \quad d = D \sqrt[3]{k T_0}, \quad c = C \sqrt[3]{k T_0}, \\ x &= a - j, \quad y = -b - (d j^{m-1})^{-1/n}, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $p = m + n$ .

Линеаризовав относительно  $x$ ,  $y$  первые два уравнения системы (2), получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial x}{\partial t} &= \Delta x + (m-1)x + n d^{1/n} j^{(m+n-1)/n} y, \\ \frac{\partial y}{\partial t} &= \alpha \Delta y - m x - n d^{1/n} j^{(m+n-1)/n} y. \end{aligned} \quad (4)$$

Эта система имеет однородное решение  $x = 0$ ,  $y = 0$ . Однако при некоторых значениях параметров  $j$ ,  $\alpha$ ,  $d$  оно может стать неустойчивым, т.е. любые сколь угодно малые отклонения от этого решения будут расти со временем. Разложим эти возможные отклонения в ряд Фурье по пространственной координате  $z$  (рассматриваем одномерный случай)

$$\begin{aligned} x(z, t) &= \sum_n x_n(t) \cos \omega_n z, \\ y(z, t) &= \sum_n y_n(t) \cos \omega_n z. \end{aligned} \quad (5)$$

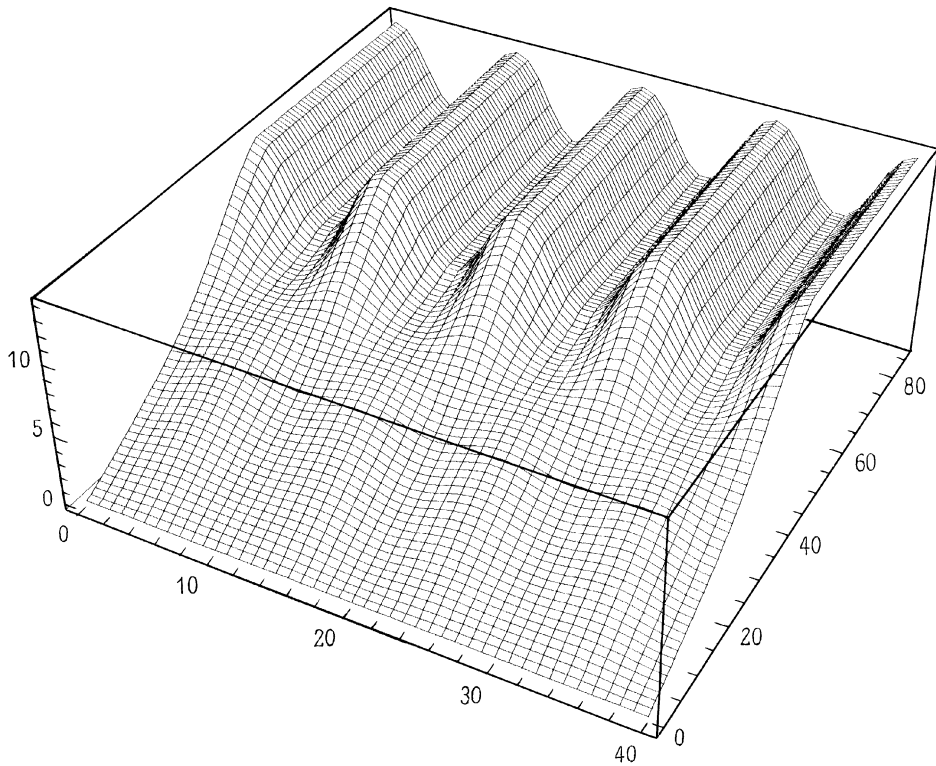


График зависимости  $c(t, z)$  при  $\alpha = 10$ ,  $d(0, z) = 24$ ,  $j = 0.25$  при  $t < 45$  и  $j = 0$  при  $t > 45$ .

Коэффициенты  $x_n(t)$ ,  $y_n(t)$  должны удовлетворять системе уравнений

$$\begin{pmatrix} x'_n(t) \\ y'_n(t) \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} x_n(t) \\ y_n(t) \end{pmatrix} \quad (6)$$

с матрицей

$$A = \begin{pmatrix} m-1-\omega_n^2 & nd^{1/n}j^{(m+n-1)/n} \\ -m & -nd^{1/n}j^{(m+n-1)/n} - \alpha\omega_n^2 \end{pmatrix}. \quad (7)$$

Условие роста  $x_n(t)$ ,  $y_n(t)$  со временем равносильно наличию у матрицы  $A$  собственных значений с положительной вещественной частью, что имеет место при  $\omega < \sqrt{m-1}$ , когда

$$m > 1, \quad n > 0. \quad (8)$$

Таким образом, вещество  $A$ , являющееся продуктом реакции, должно являться катализатором этой реакции в соответствии со значением  $m > 1$ , как и предполагалось ранее.

В случае же

$$\alpha > \frac{\sqrt{m}+1}{\sqrt{m}-1},$$

$$\left(\frac{m-1}{n}\right)^n \frac{1}{j^{m+n-1}} < d < \left(\frac{\alpha(\sqrt{m}-1)^2}{n}\right)^n \frac{1}{j^{m+n-1}} \quad (9)$$

имеет место избирательный по  $\omega$  рост возмущений (т.е. некоторый тип самоорганизации). Возрастают лишь

возмущения, для которых  $\omega$  удовлетворяет неравенству

$$\sqrt{\frac{m-1}{2\alpha} \left( \alpha - 1 - \sqrt{(\alpha-1)^2 - \frac{4\alpha}{m-1}} \right)} < \omega < \sqrt{\frac{m-1}{2\alpha} \left( \alpha - 1 + \sqrt{(\alpha-1)^2 - \frac{4\alpha}{m-1}} \right)}. \quad (10)$$

Исходная система (2) нелинейна, и вследствие этого может произойти прекращение роста возмущений. Таким образом, при выполнении условий (8), (9) возможны самоорганизация в системе (2) и возникновение стационарной периодической структуры с периодом  $\Pi = 2\pi/\omega$ , где  $\omega$  удовлетворяет неравенству (10).

Далее на рисунке приведен график численного решения системы (2) для  $c(t, z)$  при  $m = 2$ ,  $n = 1$ ,  $\alpha = 10$ .

Из рисунка можно видеть, что происходит образование периодической пористой структуры (чередующиеся впадины) распределения углерода. При прекращении потока хлора в систему рост пор прекращается и возникшая структура стабилизируется. В том случае, если поток молекул хлора в систему продолжается, будет наблюдаться дальнейший рост пор.

## 2. Обсуждение результатов

Применяя полученные результаты к характерному случаю, при котором имеет место как минимум одна промежуточная стадия химической реакции (т.е.  $m = 2$ ,

$n = 1$ ), получим следующие необходимые условия возникновения пористой структуры:

$$\frac{F_B}{F_A} > \frac{\sqrt{2} + 1}{\sqrt{2} - 1}, \quad \frac{1}{J^2} < kT_0^3 D < (\sqrt{2} - 1)^2 \frac{F_B}{F_A} \frac{1}{J^2}. \quad (11)$$

Итак, если соотношение (11) имеет место, то в системе возможна самоорганизация, а именно возникновение периодически чередующихся пустот и углерода.

Если принять отношение коэффициентов диффузии  $F_A > F_B$  равным 10, что связано с разной молекулярной массой продуктов реакции и исходного вещества (хлора), а  $T_0 = 10$  s то из (10) следует, что размер возникающих пор лежит в пределах от 0.7 до 1.7 nm. Это соответствует экспериментальным исследованиям.

Когда отношение коэффициентов диффузии не удовлетворяет условию (11), то самоорганизация невозможна. При этом будут протекать гетерогенные химические реакции, упорядоченных пористых структур не возникнет.

В том случае, если экспериментальная ситуация допускает выбор различных начальных условий, то самоорганизация возможна, вообще говоря, при произвольных потоках, однако параметры должны удовлетворять условию (11).

## Список литературы

- [1] Г.Ф. Кириллова, Г.А. Меерсон, А.Н. Зеликман. Изв. вузов, Цв. металлургия **3**, 90 (1960).
- [2] Н.Ф. Федоров. Российский химический журнал **39**, 6, 37 (1995).
- [3] Н.Ф. Федоров, Г.К. Шихнюк, Д.Н. Гаврилов. ЖПХ **54**, 2, 272 (1982).
- [4] С.К. Гордеев, А.В. Вартанова. ЖПХ **67**, 7, 1080 (1995).
- [5] А.Е. Кравчик, А.С. Осмаков, Р.Г. Аварбэ. ЖПХ **61**, 11, 2430 (1989).
- [6] Р.Н. Кютт, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. ФТТ **41**, 8, 1484 (1999).
- [7] П.Г. Черемской, В.В. Слезов, В.И. Бетехтин. Поры в твердом теле. Энергоатомиздат, М. (1990). 376 с.
- [8] Р.Г. Аварбэ, С.К. Гордеев, А.В. Вартанова и др. Патент Российской Федерации № 2084036 МКл6НО169/00. Бюл. № 19 (1997).
- [9] Г. Николис, И. Пригожин. Самоорганизация в неравновесных системах. Мир, М. (1979). 512 с.
- [10] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ **36**, 5, 1258 (1994).