

# Комбинационное рассеяние света в самоформирующемся нанопористом углероде на основе карбида кремния

© М.Е. Компан<sup>¶</sup>, Д.С. Крылов, В.В. Соколов

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

(Получена 20 июля 2010 г. Принята к печати 30 июля 2010 г.)

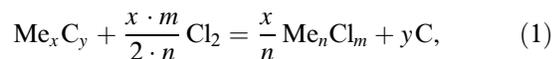
Исследованы спектры комбинационного рассеяния света в нанопористых углеродных материалах, полученных из карбида кремния. На основе экспериментальных данных и в сравнении с данными, полученными из других типов измерений, прослежены процессы самоформирования материала. Обнаружено изменение спектров комбинационного рассеяния материала, прошедшего дополнительную обработку водородом. Обнаруженный эффект трактуется как наблюдение превращения графеноподобных кластеров углерода в углеводородные производные — графаны.

## 1. Введение

Нанопористые угли, получаемые методом хлорирования карбидов металлов, представляют собой объект, интересный как в фундаментальном, так и в прикладном аспектах. Материалы этого семейства характеризуются высокой чистотой — содержат порядка 99.9% углерода, высокой пористостью  $\approx 70\%$ , с узким максимумом в распределении пор по размерам, приходящимся на область единиц нанометров. Технологическими приемами удастся варьировать параметры материалов, оптимизируя их под конкретные задачи.

Обладающие столь уникальными параметрами материалы оказываются востребованными для многих применений. Они используются как селективные адсорберы, носители катализаторов [1]. Особо перспективно их применение для создания суперконденсаторов. С их помощью удастся получить суперконденсаторы с плотностью накопленной энергии до 150 Дж/г, что делает эти суперконденсаторы конкурентоспособными по сравнению с другими типами устройств для энергонакопления [2].

Химический процесс, использующийся для получения нанопористых углей, достаточно изучен и был описан еще в [3]. Углеродные материалы этого типа получают обработкой хлором кристаллических карбидов металлов (SiC, TiC, W<sub>4</sub>C и др.) при повышенных температурах по реакции



где Me — В, Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W.

Напротив, физические процессы, обеспечивающие формирование нанопористого материала, остаются во многом не ясными. Одной из особенностей процесса по уравнению (1) является сохранение макроскопической формы образцов материала при полной потере кристаллической структуры. Подробнее: зерна (обломки кристаллов) карбидов после термохимической обработки, превращаясь в углерод, остаются внешне пример-

но такими же. В то же время такая характеристика структуры, как кристаллическая решетка, исчезает при термохимической обработке полностью. Получающийся в указанном процессе на начальной стадии углерод является рентгеноаморфным (например, [4]), т.е. дальний порядок в расположении остающихся атомов углерода не сохраняется. Подобный процесс — с потерей структуры, но с сохранением внешней формы, — почти не встречается. Один из немногих, наверное, природных аналогов — образование ископаемых окаменелостей.

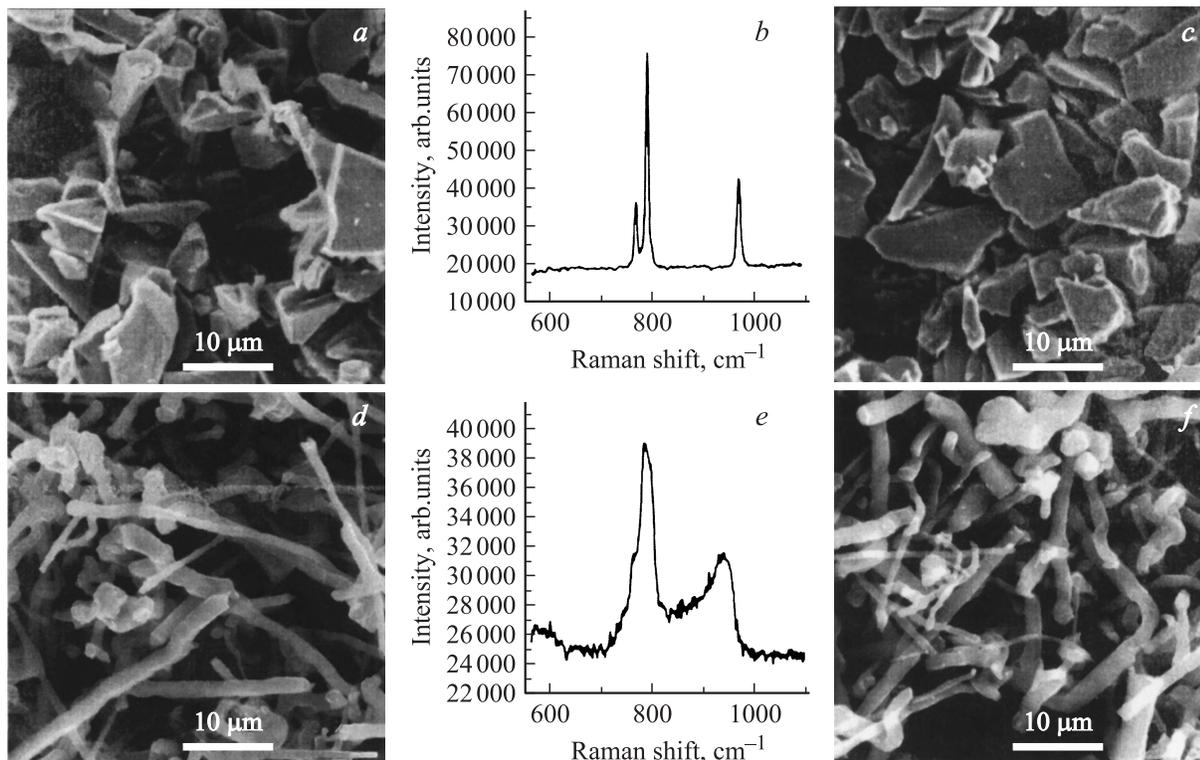
Авторам известна только одна работа, посвященная механизму формирования пористой структуры этих материалов [5]. Однако она основывается на общих соображениях, и ее результаты не связаны с экспериментальными наблюдениями.

В данной работе проведено экспериментальное исследование комбинационного рассеяния света (КРС) в нанопористых углеродных материалах, получаемых из карбида кремния. Выбор именно карбида кремния обусловлен тем, что этот материал обладает политапами, что обеспечивает возможность сравнения свойств материала, получаемых из химически одинаковых исходных материалов, но с отличающейся кристаллической структурой. На основе полученных экспериментальных результатов, с привлечением данных других авторов, рассмотрены процессы формирования пористой структуры в нанопористом углероде, получаемом из карбида кремния.

## 2. Техника эксперимента и исследованные образцы

Спектры комбинационного рассеяния регистрировались с помощью микрорамановского спектрометра Horiba Jobin-Yvon MRS 320 с разрешением лучше  $0.5 \text{ см}^{-1}$ . Положение линий в спектрах корректировалось по линиям свечения газообразного Ne. Возбуждение спектров осуществлялось светом He–Ne-лазера с длиной волны 632.8 нм. Мощность света возбуждения в фокусе микроскопа составляла менее 2 мВт. Опыты проводились при комнатной температуре.

<sup>¶</sup> E-mail: kompan@mail.ioffe.ru



**Рис. 1.** Внешний вид микрокристаллов карбида кремния, их рамановский спектр и внешний вид частиц нанопористого углерода из этого типа карбида. *a* — частицы гексагонального карбида кремния; *b* — спектр КРС частиц гексагонального карбида; *c* — внешний вид частиц нанопористого углерода из карбида кремния этого типа; *d, e, f* — аналогично для карбида кремния кубической модификации.

Образцы для экспериментов получали по технологии, описанной в [3,6]. Материал представлял собой мелкодисперсный порошок. Спектры регистрировались как от отдельных частичек углерода соответствующих партий, так и от сплошного насыпного слоя. Систематических отличий спектров отдельных частиц и слоя обнаружено не было.

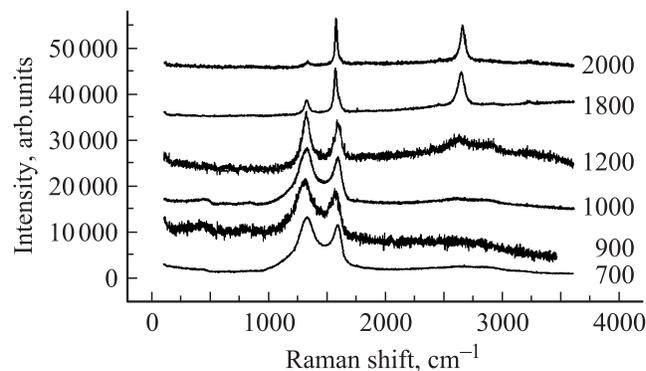
### 3. Результаты экспериментов

Эксперименты по регистрации спектров КРС проводились на нескольких сериях образцов. Часть образцов была получена из порошка гексагонального карбида кремния, другая часть — из  $\beta$ -SiC (нитевидные кристаллы с кубической структурой).

Рис. 1 демонстрирует исходные формы карбидов и морфологию получающихся частиц пористого угля. На рис. 1, *a, b, c* показаны внешний вид исходных кристаллов карбида кремния гексагональной модификации, спектры комбинационного рассеяния света для этого материала и внешний вид углеродных частиц соответственно. Аналогичные иллюстрации для материала, полученного из нитевидных кристаллов SiC кубической модификации, приведены на рис. 1, *d, e, f*. Хорошо видно, что частицы нанопористого углерода наследуют морфологию исходных частиц карбидов.

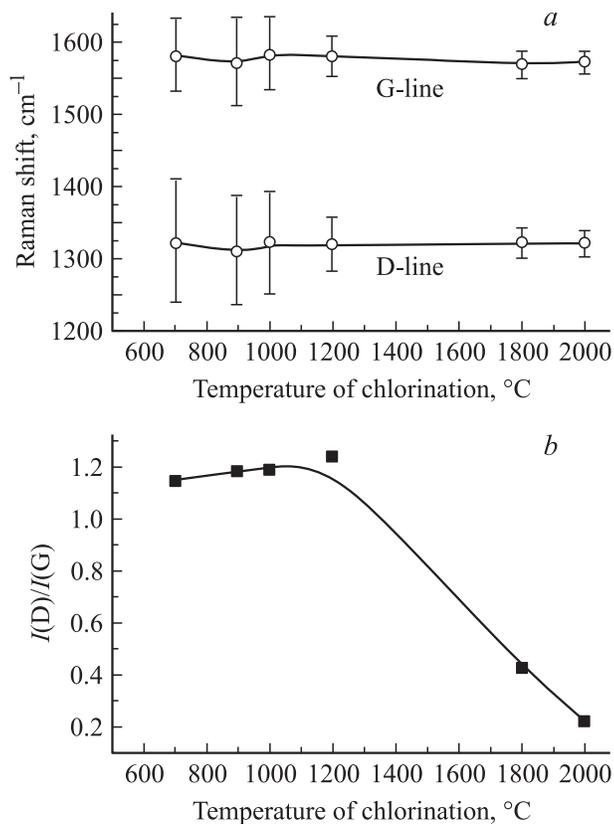
Спектры углеродного материала, полученные из этих двух типов карбидов, не проявляли систематических отличий, и далее в статье результаты опытов будут описаны без указания для углей, из какого сырья получены результаты.

Характерные для спектра карбида кремния линии перестают наблюдаться для образцов, прошедших хлорирование при температурах 300°–400°С и выше. Ана-

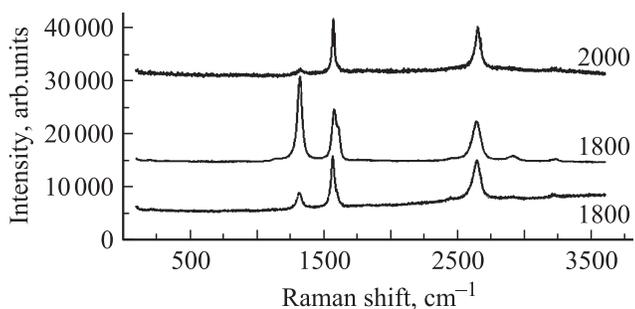


**Рис. 2.** Спектры КРС нанопористого углерода, полученного при разных температурах. Температуры получения (°С) указаны на рисунке около соответствующих кривых. Кривые на рисунке раздвинуты по вертикали.

логичный факт был зафиксирован в [3]. Характерные линии аморфного углерода начинают проявляться для образцов, прошедших хлорирование при температурах выше примерно  $500^\circ\text{C}$ . С повышением температуры, при которой проводилась термохимическая обработка, спектры КР света меняются, в конечном итоге приближаясь к спектрам кристаллического графита. Рис. 2 дает представление о характере этих изменений. Последний



**Рис. 3.** *a* — зависимость положения и полуширины основных линий рамановского спектра нанопористых углеродных материалов от температуры получения; *b* — зависимость отношения интенсивности D-линии к интенсивности G-линии от температуры получения материала.



**Рис. 4.** Спектры КРС нанопористого углерода, полученного с обработкой водородом и без (средняя кривая). Температуры получения углеродного материала ( $^\circ\text{C}$ ) указаны около соответствующих кривых. Кривые на рисунке раздвинуты по вертикали для удобства сравнения.

из спектров, полученный для материала, прошедшего обработку при  $2000^\circ\text{C}$ , имеет узкую и сильную так называемую G-линию вблизи  $1580\text{cm}^{-1}$  и достаточно слабую D-линию, в нашем случае в области  $1320\text{cm}^{-1}$ , что довольно близко к типичному положению D-линии для кристаллического графита [7]. Отличие в положениях этих линий будет обсуждено далее.

Зависимости параметров спектров от температуры термохимической обработки материала показаны на рис. 3. На рис. 3, *a* показаны положения полос D и G, их полуширины в зависимости от температуры обработки исходного карбида хлором. На рис. 3, *b* — аналогичная зависимость для отношения интенсивности полосы D к интенсивности полосы G. Далее, при обсуждении результатов мы свяжем наблюдаемые зависимости с предполагаемым механизмом формирования углей.

На рис. 4 показан спектр КРС для одной из партий угля, прошедшей термохимическую обработку хлором при  $1800^\circ\text{C}$  и дополнительную обработку водородом. Этот спектр существенно отличается от спектров других партий материала, полученных при той же температуре, но детально повторяет спектры недавно обнаруженного нового углеродного материала — графана [8]. Помимо возможности наблюдать следы графана в такой системе, представляются интересными выводы относительно структуры углей, которые могут быть сделаны на основании этого опыта.

#### 4. Обсуждение результатов

Спектры КРС в нанопористых углях часто публикуются в работах по исследованию данного типа материалов, однако большей частью они носят иллюстративный характер. Как правило, авторы лишь фиксируют превращение аморфного углерода в графитоподобный, происходящее при повышении температуры термохимической обработки. При этом остаются без объяснения некоторые особенности спектров и их связь с процессом самоформирования нанопористого углеродного материала. Например, не получило объяснения появление максимума величины  $(I_D/I_G)$  вблизи  $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$ . Еще одно существенное отличие наших результатов от приводимых другими авторами — в положении D-линии. Указываемое другими авторами положение D-линии —  $1350\text{cm}^{-1}$ , что типично для аморфного углерода, тогда как в наших экспериментах мы систематически регистрируем линию на  $1315\text{--}1320\text{cm}^{-1}$ .

Попытаемся увязать данные факты в общую концепцию самоформирования нанопористого углеродного материала. Прежде всего в отличие от работы [5] мы считаем, что поры формируются не в исходном кристалле карбида. Один из доводов для такого заключения — исчезновение следов карбида при температурах обработки ниже тех, при которых начинают наблюдаться следы аморфного углерода. Как указывалось, с последним выводом совпадает и вывод работы [3]. По-видимому,

начальную фазу процесса, скорее, следует представлять как разрушение кристалла карбида.

Газообразный хлор, взаимодействуя с атомами кремния и образуя удаляющийся летучий продукт (температура кипения  $t_b$   $\text{SiCl}_4$  составляет  $57^\circ\text{C}$ ), оставляет атомы углеродной подрешетки, у которых полностью разбалансированы межатомные силы. Однако, наверное, неправильно было бы представлять это промежуточное состояние как своеобразный „газ“ углеродных атомов. Необходимо принять во внимание, что материал сохраняет внешнюю форму, а значит, связи между атомами существуют. По-видимому, справедливо предположить, что параллельно с выносом  $\text{SiCl}_4$  углеродные атомы сохраняют часть связей. Поскольку расстояния C–C ( $1.85 \text{ \AA}$ ) в карбиде и тем более средние расстояния между углеродными атомами ( $2.8 \text{ \AA}$ ) в этом материале больше, чем длины углерод-углеродных связей  $sp^3$  —  $1.54 \text{ \AA}$  (в алмазе) и  $sp^2$  —  $1.41 \text{ \AA}$  (в графите), новые связи должны образовываться между случайно сблизившимися в процессе разрушения кристаллической решетки соседними атомами углерода. На начальном этапе (результаты которого можно представлять по результатам низкотемпературной обработки) образуется неустойчивое подобие аэрогеля из углеродных атомов. Низкая температура еще не позволяет осуществиться существенной перестройке материала. Спектры КРС регистрируют лишь образование аморфного углерода со случайными связями. Тем не менее редкая сетка случайных связей позволяет сохранить, в отсутствие внешних сил, примерное пространственное расположение массива углеродных атомов.

Такое представление о промежуточной форме материала согласуется и с известными данными о том, что удельная поверхность углеродного материала, прошедшего низкотемпературную обработку ( $600^\circ\text{C}$ ), еще относительно низка —  $800$ – $1000 \text{ м}^2/\text{г}$  [9], что согласуется и с данными наших измерений. Это должно быть обусловлено тем, что плотности в массиве слабо связанных углеродных атомов еще слишком малы по размерам — порядка величины смещения атомов при первичной перестройке. Это составляет расстояние порядка единиц ангстрем и не детектируется экспериментально при измерении площади пор.

С повышением температуры подвижность атомов увеличивается; в частности, они начинают перемещаться на большие расстояния, находить более энергетически выгодные позиции и конфигурации. В конечном итоге такими устойчивыми конфигурациями должны оказаться кластеры устойчивых форм углерода. При наиболее высоких температурах обработки материала рамановские спектры надежно свидетельствуют о том, что материал стал графитоподобным. Это же заключение делают авторы работы [4] на основании данных рентгенофотоэлектронной спектроскопии.

Образование кластеров представляется понятным из общих соображений, поскольку центры формирования устойчивых конфигураций должны образовываться во

многих случайных точках углеродного массива. В работе [10] методом малоуглового рентгеновского рассеяния получены оценки размеров (радиусов инерции) подобных нанокластеров. Для нанопористого углерода, полученного из карбида кремния, величина кластера составляет  $\sim 4.5 \text{ \AA}$ . Наши данные по спектрам комбинационного рассеяния с использованием методики, предложенной в [7], также позволяют оценить размер графитового кластера (если принять, что наблюдающаяся у нас линия около  $1320 \text{ см}^{-1}$  соответствует линии  $1350 \text{ см}^{-1}$  у авторов [7]). В частности, для материала, прошедшего обработку при  $1000^\circ\text{C}$ , такая оценка дает величину кластера порядка  $40 \text{ \AA}$ . Расхождение между оценками значительное, почти на порядок, однако нужно учитывать как то, что они получены на разных партиях материала, так и то, что методики [7,10] основываются на разных взаимодействиях с материалом.

Удельная поверхность материала, прошедшего термохимическую обработку при температурах выше  $900^\circ$ – $1100^\circ\text{C}$ , снова уменьшается [9]. Причина этого также представляется понятной. При высоких температурах подвижность атомов велика и отдельные кластеры начинают перестраиваться в более крупные кристаллиты, в том числе в объемные кристаллиты графита с многими углеродными слоями. Очевидно, что такой углерод должен обладать малым значением удельной поверхности. Электронная фотография материала на этой стадии однозначно показывает параллельные углеродные слои, подобные тем, что есть в образце графита [11].

После обработки при промежуточных температурах материал демонстрирует максимум удельной поверхности. В нашем случае для материала, полученного из  $\text{SiC}$ , максимальная удельная поверхность достигалась у материала, прошедшего обработку примерно при  $900^\circ\text{C}$ , и составила  $1300$ – $1500 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Интересно соотнести этот факт с особенностями в спектральных зависимостях и протеканием процесса самоорганизации исследуемого материала. Как указывалось, одной из таких особенностей является максимум в отношении интенсивностей полос  $I_D/I_G$  для материала, полученного при  $\sim 1100$ – $1200^\circ\text{C}$ . Подобный максимум имеется в данных большинства работ, где регистрировались спектры КРС из нанопористых углей, полученных из карбидов.

Полоса D близка к положению полосы рамановского рассеяния в алмазе и часто связывается с наличием в материале  $sp^3$ -гибридизации. Может напрашиваться объяснение, что в промежуточной области температур из-за большей длины  $sp^3$ -связей по сравнению с  $sp^2$  первые имеют некоторое преимущество в кинетике образования, и вначале образуются преимущественно связи этого типа. При дальнейшем повышении температуры перестройка продолжается и атомы углерода перестраиваются в более устойчивые  $sp^2$ -связанные графитовые слои.

Однако такое предположение вошло бы в противоречие с тем, что именно материалы, полученные при примерно таких температурах, имеют максимум в удельной

поверхности. Поскольку  $sp^3$ -связи имеют объемный характер, они, скорее, должны приводить к объемным кластерам и, следовательно, к малой удельной поверхности. В нашем же случае достигаемая площадь  $1500 \text{ м}^2/\text{г}$  уже близка к предельной максимально возможной удельной поверхности для однослойного графена ( $2630 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Более вероятным представляется объяснение, основанное на результатах работы [12] по сравнению КРС в аморфной форме углерода и в графите. В этой работе показано, что отношение интенсивностей полос  $I_D/I_G$  имеет максимум вблизи размеров кластера  $20 \text{ \AA}$ . Такой эффект основывается на интерпретации D-линии в спектрах КРС как линии, связанной с дефектами на границе графитовых кластеров (чешуек). Вначале, при организации структуры материала из аморфного углерода, растет количество чешуек и их размер. Затем, в процессе перестройки при более высоких температурах, крупные кластеры ассимилируют мелкие. При этом площади границ кластеров обязаны уменьшаться, что и должно приводить к уменьшению интенсивности D-линии. Для нашего материала это согласуется и с электронными микрофотографиями материала, полученного при высоких температурах [11], где видны хорошо сформированные большие многослойные графитовые структуры.

Такое объяснение природы максимума величины ( $I_D/I_G$ ) согласуется со всеми представлениями, как о КРС в углеродных материалах, так и с данными о параметрах пористой структуры этих материалов. Тем не менее необходимо иметь в виду, что объекты в [12] и в данной работе существенно различны и поэтому численного согласия ожидать не следует.

Особо следует отметить необычный спектр КРС у партии углеродного материала, прошедшего дополнительную обработку водородом. Отличие этого спектра от спектра КРС исходной партии и сходство этого спектра со спектром недавно открытого графана [8] несомненно. То, что измененный материал был получен из исходного за счет дополнительного отжига в водороде, только подтверждает предположение, что в данном опыте были получены кластеры, подобные графану. В контексте данной работы это прежде всего свидетельствует о том, что в некоторых случаях нанопористый углерод из карбидов действительно представляет собой конгломерат графеноподобных кластеров с толщиной до 1 слоя углеродных атомов. В случае более толстых чешуек адсорбция водорода на поверхности не должна приводить к подобным изменениям КРС [8].

Наконец, необходимо обратить внимание на значительное отличие в положениях D-линии между полученными в данной работе и в остальных работах, где положение D-линий указано. В данной работе проводилась калибровка положений линий по линиям свечения газообразного неона и возможность столь значительной экспериментальной ошибки исключена. К тому же соседняя G-линия регистрируется на том же месте, что и у остальных авторов. Это заставляет искать физические причины наблюдавшихся отличий.

В принципе углеродные материалы обладают большим разнообразием структур и степени дефектности. Даже при достаточно конкретных предположениях о структуре материала, которые сделаны в данной работе, остаются дополнительные неопределенные параметры, например, такие как форма или степень дефектности графеновых кластеров, из которых формируется материал, возможная адсорбция на их поверхности. В работе [12], например, указывается, что некоторое разупорядочение связей должно приводить к сдвигу линий в меньшие энергии. Подобные сдвиги линий при разупорядочении известны и наблюдаются и в других материалах, например в кремнии. Возможно, что отчасти наблюдавшийся сдвиг обусловлен этим механизмом. Однако обычно сдвиги при аморфизации сопровождаются уширением линий, чего мы не наблюдаем в данном случае.

Одно из возможных предположений для объяснения природы наблюдавшейся аномалии дает работа [13]. Авторами рассчитаны возможные рамановские моды в графеновых кластерах — полосах конечной ширины со связанными на них различными функциональными группами. Показано, что спектр возможных типов колебаний в этом случае существенно изменяется, в том числе появляются новые моды и в окрестности D-линии. Возможно, что это дает ключ к объяснению обнаруженного сдвига.

## 5. Заключение

Выполнено исследование спектров комбинационного рассеяния света в нанопористых углеродных материалах, полученных из карбида кремния двух модификаций — гексагональной и кубической. На основе проведенных исследований и данных других авторов объяснен механизм самоформирования нанопористой системы и особенности спектров КРС в этих материалах.

Работа выполнена при поддержке программы президентской РАН „Квантовая физика конденсированных сред“.

## Список литературы

- [1] Н.Ф. Федоров, Г.К. Иванюк, Д.Н. Гаврилов. В кн.: *Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности* (М., Наука, 1983) с. 20.
- [2] В.П. Кузнецов, М.Е. Компан, А.Е. Кравчик. *ISJAEЕ* (Альтернативная энергетика и экология), № 2 (46), 106 (2007).
- [3] W.A. Mohum. *Proc. 4th Biennial Conf. on carbon* (Oxford, Pergamon, 1959) с. 443.
- [4] О.Э. Бабкин, Г.К. Ивахнюк, Ю.Н. Лукин, Н.Ф. Федоров. *ЖПХ*, **8**, 1719 (1984).
- [5] С.К. Гордеев, П.Ю. Гузенко, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, А.Л. Фрадков. *ЖФХ*, **77** (10), 1857 (2003).
- [6] А.Е. Кравчик, Ю.А. Кукушкина, В.В. Соколов, Г.Ф. Терещенко, Е.А. Устинов. *ЖПХ*, **1** (10), 1605 (2008).
- [7] F. Tuunstra, J.L. Koenig. *J. Chem. Phys.*, **53** (3), 1126 (1970).

- [8] D.C. Elias, R.R. Nair, T.M.G. Mohiuddin, S.V. Morosov, P. Blake, M.P. Halsall, A.C. Ferrari, D.W. Boukhalov, M.I. Katsnelson, A.K. Geim, K.S. Novoselov. *Science*, **323**, 610 (2009).
- [9] J. Chmiola, G. Yushin, R. Dash, Y. Gogotsi. *J. Power Sources*, **158**, 765 (2006).
- [10] Р.Н. Кютт, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. *ФТТ*, **41** (8), 1484 (1999).
- [11] G.N. Yusin, E.N. Hoffman, A. Nikitin, Y. Ye, M.W. Barsoum, Yu. Gogotsi. *Carbon*, **43**, 2075 (2005).
- [12] A.C. Ferrari, J. Robertson. *Phys. Rev. B*, **61** (20), 14 095 (2000).
- [13] K. Kudin, B. Ozbas, H.C. Schniepp, R.K. Prud'homme, I.A. Aksay, R. Car. *NanoLett.*, **8** (1), 36 (2008).

*Редактор Л.В. Беляков*

## **Raman scattering spectra in self-forming porous carbon made of SiC**

*M.E. Kompan, D.S. Krylov, V.V. Sokolov*

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

**Abstract** Raman scattering spectra in self-forming porous carbonic materials obtained of silicon carbide were investigated. The processes of porous material self-forming based on the experiments and in the comparison with another types of measurements were followed. The materials being additionally hydrogen-treated demonstrated some changes in the Raman spectra. These changes may be ascribed to the turning of graphene-like carbonic clusters into carbon-hydrogenic derivatives — graphanes.