

# Структурные исследования нанопористого углерода, получаемого из карбида кремния

© Р.Н. Кютт, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев\*, А.В. Гречинская\*, 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

E-mail: smorgon@perlin.spb.su

Исследованы рентгеновская дифракция и малоугловое рассеяние от образцов нанопористого углерода, полученных из поликристаллического  $\alpha$ -SiC и монокристалла 6H-SiC. Найдены функции распределения углеродных нанокластеров по размерам. В образцах из  $\alpha$ -SiC малый размер (10–12 Å) сочетается с высокой размерной однородностью нанокластеров. В обоих типах образцов обнаружены графитоподобные нанокластеры размером 30–60 Å. В образцах из 6H-SiC такие крупные кластеры составляют заметную долю объема. Обсуждается обнаруженная экспериментально структурная анизотропия образцов.

Твердый углерод существует в виде широкого многообразия форм, различающихся структурной организацией в масштабах ближнего, среднего (нанометры) и дальнего порядков. Реализация той или иной формы существенно зависит от технологии приготовления образцов. В частности, известно, что путем химической реакции удаления неуглеродных атомов из карбидных соединений можно получить компактные высокопористые углеродные материалы с весьма однородным распределением размеров нанопор ( $\sim 1$  nm) [1–3]. В последние годы эти материалы привлекают внимание в связи с перспективами для ряда технических приложений. Кроме того, нанопористый углерод (прог-С) представляет интерес как группа новых наноструктурных объектов, в которых можно ожидать проявлений различных углеродных фаз или морфологии, в том числе и ранее неизвестных. Первые данные малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) в компактных образцах прог-С, приготовленных из поликристаллических  $\alpha$ -SiC, TiC и Mo<sub>2</sub>C [4], показали нанокластерный характер структуры углеродного каркаса прог-С со средним размером кластеров 10–25 Å, зависящим от типа исходного карбида. Корреляции между структурой прог-С и типом карбида требуют детального изучения. В данной работе проводится сравнительное исследование структуры прог-С, полученного из монокристалла 6H-SiC и поликристаллического  $\alpha$ -SiC методами рентгеновской дифракции (РД) и МУРР. Результаты позволяют судить о том, в какой мере параметры нанокластеров в прог-С и их внутренняя организация зависят от исходной структурной анизотропии при определенном типе карбидообразующего элемента (Si) и гексагональной симметрии решетки SiC.

## 1. Приготовление образцов и измерения

Образцы прог-С готовились путем хлорирования карбидных материалов при температурах 700–1000°C (см. [2–4]). Исходными материалами являлись компакт-

ные композиты, полученные на основе поликристаллического порошка  $\alpha$ -SiC, и монокристаллические пластины 6H-SiC, вырезанные вдоль граней (0001). В случае 6H-SiC скорость реакции была более чем на 2 порядка ниже, чем в случае композитов.

Рентгеновские измерения проводились на двухкристальном дифрактометре с монохроматором из совершенного кристалла Ge (отражение (111)), что обеспечивало угловую расходимость падающего пучка в 20''. Зависимость рассеянной интенсивности от угла рассеяния  $I(2\theta)$  измерялась при отражении от поверхности образца ( $\theta/2\theta$ -сканирование) и при прохождении пучка сквозь образец ( $2\theta$ -сканирование). В первом случае регистрировалось распределение интенсивности в плоскости рассеяния в направлении вектора рассеяния  $\mathbf{s} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0$ , нормального к поверхности образца ( $\mathbf{k}_0$  и  $\mathbf{k}_1$  — волновые векторы падающей и рассеянной волны соответственно). Во втором случае получалось распределение интенсивности рассеяния в плоскости, перпендикулярной вектору  $\mathbf{k}_1$ . При МУРР ( $2\theta < 10^\circ$ ,  $\mathbf{k}_1 \perp \mathbf{s}$ ) это распределение соответствует направлению  $\mathbf{s}$ , параллельному поверхности образца. Разрешение по углу рассеяния  $2\theta$  составляло  $0.16^\circ$ .

Благодаря низким коэффициентам экстинкции прог-С для излучения  $\text{CuK}\alpha$  ( $1.6\text{--}2.2 \text{ cm}^{-1}$ ) эффективный рассеивающий объем при МУРР считался практически постоянным во всем интервале  $2\theta$ , за исключением области самых малых углов ( $2\theta < 0.7^\circ$ ) в режиме отражения, когда падающий пучок попадал частично в торец образца. Измерения в указанных двух режимах позволяли выявить анизотропию структуры образцов.

## 2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны типичные картины РД для образцов прог-С (poly-SiC) и прог-С(6H-SiC). (В угловых скобках указан тип исходного SiC). Широкие дифракционные пики, наблюдаемые для обоих образцов вблизи  $2\theta = 26$  и  $44^\circ$ , по положению близки к известным рефлексам (0002) и (011) графита или (111) алмаза. Следовательно,

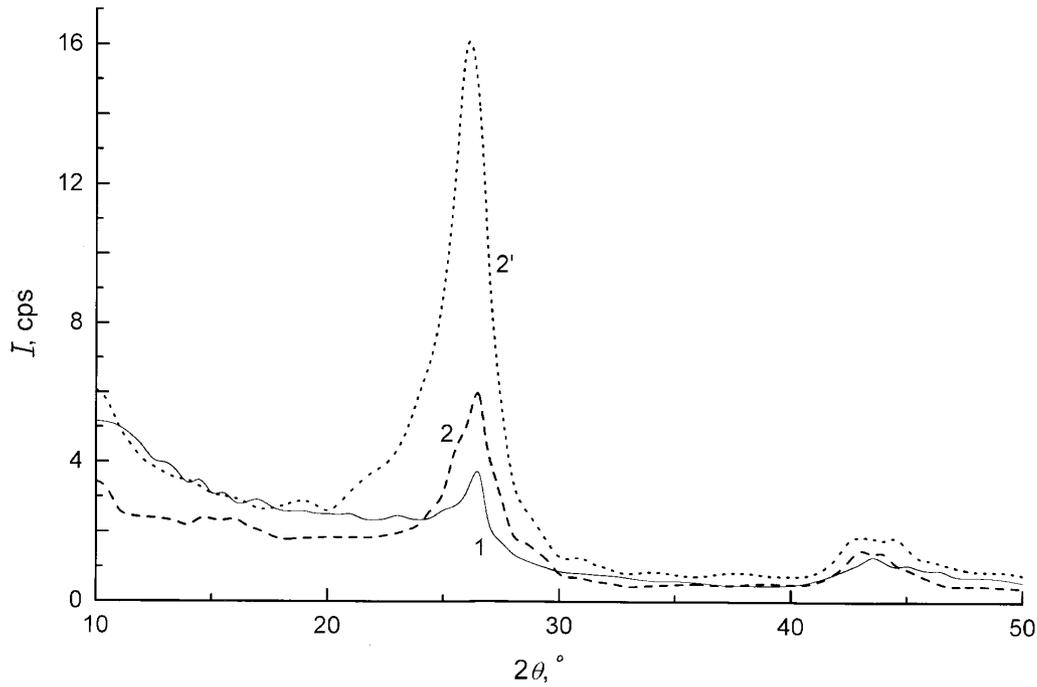


Рис. 1. Картины РД от образцов прог-С (poly-SiC) (1) и прог-С(6H-SiC) (2, 2') в геометрии прохождения (1, 2) и отражения (2').

в структуре прог-С, полученного как из poly-SiC, так и из 6H-SiC, присутствуют довольно крупные графитоподобные фрагменты (кластеры). Толщина кластеров в направлении нормали к плоскостям (0002), оцененная по полуширине пика при  $26^\circ$  в обеих геометриях эксперимента, составляет 30–60 Å. Это означает, что данный размер не зависит от ориентации графитоподобных нанокластеров в объеме образца.

Пик при  $26^\circ$ , наблюдаемый на образцах прог-С(6H-SiC) при отражении, гораздо интенсивнее наблюдаемого при прохождении. Отсюда следует, что дифрагирующие плоскости (0002) в прог-С(6H-SiC) преимущественно параллельны поверхности образца, т.е. совпадают по ориентации с базисными плоскостями (0001) исходного монокристалла 6H-SiC. Таким образом, плоскости (0002) формируются из плоскостей (0001) 6H-SiC, сохраняя в основном свою ориентацию при разрыве связей Si–C и удалении слоев атомов Si. Из-за хаотической ориентации кристаллитов 6H-SiC в poly-SiC в образцах прог-С(poly-SiC) графитоподобные нанокластеры имеют равновероятную ориентацию и интенсивность пика при  $26^\circ$  не зависит от геометрии эксперимента.

На рис. 2 приведены кривые МУРР  $I(s)$ ,  $s = 4\pi \sin(\theta/\lambda)$  для образцов прог-С обоих типов в геометриях сквозного прохождения и отражения. В исследованном интервале значений  $s$  на кривых МУРР нет области, в которой бы выполнялся закон Порода  $I(s) \propto s^{-4}$  для асимптотического поведения  $I(s)$  при  $s \gg d^{-1}$ , где  $d$  — размер одинаковых рассеивающих частиц с гладкой поверхностью [5]. В этой связи кривые  $I(s)$  интерпретировались как результат рассеяния от ансамбля частиц

разных размеров. Поскольку форма частиц неизвестна, их размер характеризовался величиной радиуса инерции (радиуса Гинье)  $R_g$ . При малых  $s$  ( $sR_g \ll 1$ )

$$I(s) = I(0) \exp[-(sR_g)^2/3].$$

Рассматривая кривые МУРР  $I(s)$  как сумму конечного числа парциальных вкладов  $I_k(sR_{gk})$  от частиц с разными  $R_{gk}$ , легко разложить эти кривые на компоненты, отвечающие данному  $R_{gk}$  (см. [6]). В результате определяются дискретные значения  $R_{gk}$  и отвечающие им массовые (объемные) доли частиц  $m_k$ . Кривые, проведенные через точки  $m_k(R_{gk})$ , являются приближенными функциями распределения рассеивающих частиц по размерам  $m(R_g)$ .

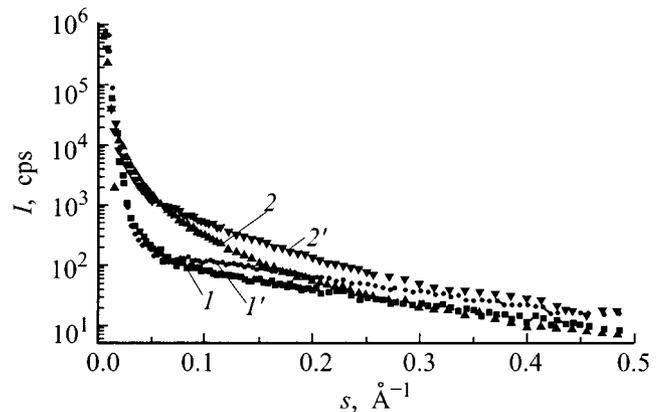


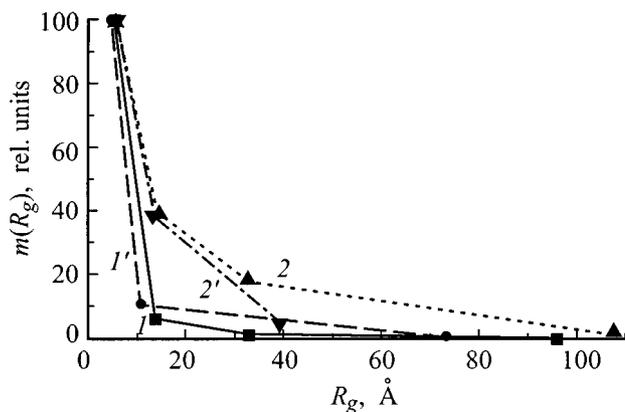
Рис. 2. Кривые МУРР от образцов прог-С (poly-SiC) (1, 1') и прог-С(6H-SiC) (2, 2'), полученные в геометрии прохождения (1, 2) и отражения (1', 2').

На рис. 3 показаны точки  $m_k(R_{gk})$  и функции  $m(R_g)$ , найденные нами для образцов прог-C(poly-SiC) и прог-C(poly-SiC) из данных МУРР. Функции  $m(R_g)$  более или менее быстро спадают с ростом  $R_g$ , так что наибольшую массовую долю составляют наиболее мелкие кластеры, которые удается наблюдать в МУРР. Для них  $R_{g\min} \equiv 5 \text{ \AA}$  и линейный размер  $d \sim 2R_g \equiv 10 \text{ \AA}$ . Доля более крупных частиц, а следовательно, средний радиус инерции нанокластеров  $R_g^{\text{av}}$  и дисперсия  $\Delta R_g$  в образцах прог-C(6H-SiC) оказываются заметно выше, чем в прог-C(poly-SiC). Оценки для  $R_{g\min}$ ,  $R_g^{\text{av}}$  и  $\Delta R_g$  в обоих образцах, сделанные, как в [4], по функциям распределения  $m(R_g)$ , приведены в таблице. Видно, что в среднем в прог-C(6H-SiC) формируются примерно в 2 раза более крупные нанокластеры, чем в прог-C(poly-SiC), где мелкие кластеры существенно более однородны по размерам.

Параметры кластеров, оцененные из данных МУРР в режимах отражения и прохождения, несколько различаются. Такая поперечно-продольная структурная анизотропия связана, скорее всего, с несферической формой и не вполне случайной пространственной ориентацией нанокластеров. Судя по соотношению параметров, можно полагать, что в исследуемых образцах несколько сплюснутые нанокластеры ориентированы с большей вероятностью параллельно поверхности.

Эффект анизотропии в прог-C(6H-SiC) выражен гораздо более ярко, чем в прог-C(poly-SiC) или других образцах, полученных из поликристаллов [4]. Это связано с сильной собственной анизотропией 6H-SiC. По данным МУРР, в прог-C(6H-SiC) имеется заметная доля крупных кластеров, размер которых в направлении, параллельном поверхности, составляет 30–120  $\text{\AA}$ . Согласно же данным РД, именно в этом направлении в основном ориентируются образовавшиеся из плоскостей (0001) 6H-SiC плоскости (0002) в крупных графитоподобных кластерах прог-C(6H-SiC).

Слабая анизотропия прог-C(poly-SiC), не проявляющаяся в РД, но заметная в МУРР, скорее всего, объяс-



**Рис. 3.** Функции распределения нанокластеров по размерам в прог-C(poly-SiC) (1, 1') и прог-C(6H-SiC) (2, 2'), найденные из данных МУРР в геометрии прохождения (1, 2) и отражения (1', 2').

Параметры нанокластеров в прог-C, полученном из карбида кремния

Исходный материал	Поликристаллический SiC		Монокристалл 6H-SiC	
	Прохождение	Отражение	Прохождение	Отражение
$R_{g\min}, \text{ \AA}$	4.8	4.3	5.0	5.2
$\Delta R_g, \text{ \AA}$	3.4	3.5	7.6	5.2
$R_g^{\text{av}}, \text{ \AA}$	5.8	5.2	11.5	8.7

зана своим происхождением направленному движению "усредненного" фронта реакции хлорирования карбида вдоль нормали к поверхности образца. По-видимому, условия роста углеродных нанокластеров вдоль фронта реакции и по нормали к нему различаются. Тогда ориентация несферических кластеров, образующихся из хаотически ориентированных исходных кристаллитов макроскопически изотропного poly-SiC, в разных направлениях оказывается неравновероятной.

Высокая размерная однородность нанокластеров свойственна в первую очередь образцам прог-C(poly-SiC). В этом случае в процессе реакции получения прог-SiC хлор и продукты реакции проникают между кристаллитами, что способствует развитию локально-неплоского фронта реакции и росту ее скорости. При этом успевают образоваться в основном мелкие нанокластеры размером 10–12  $\text{\AA}$ . Этот результат хорошо коррелирует с высокой однородностью размеров нанопор в прог-C(poly-SiC) [2,3]. При более длительном приготовлении прог-C(6H-SiC) успевают формироваться графитоподобные нанокластеры размерами 30–120  $\text{\AA}$  и более. Анизотропия структуры прог-C связана, главным образом, с анизотропией исходного материала.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант 99-02-17984, а также Минобрнауки РФ, направление "Фуллерены и атомные кластеры" (грант № 98-059).

## Список литературы

- [1] Н.Ф. Федоров, Г.К. Ивахнюк, Д.Н. Гаврилов. ЖПХ **55**, 46 (1981); 272 (1981).
- [2] С.К. Гордеев, А.В. Варганова. ЖПХ **63**, 6, 1178 (1991); **66**, 7, 1080 (1994); **66**, 8, 1375 (1994).
- [3] С.К. Гордеев, А.В. Варганова, С.Г. Жуков, И.Н. Грань, В.В. Соколов, Т.И. Мазаева, Р.Г. Аварбэ. Бюл. № 2, 1995. Патент Российской Федерации № 2026735, МКлб В 01 J 2020.
- [4] Р.Н. Кютт, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. ФТТ (в печати).
- [5] Д.И. Свергун, Л.А. Фейгин. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. Наука, М. (1986). 279 с.
- [6] А.И. Китайгородский. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. Гос. изд-во тех.-теор. литературы, М.–Л. (1952). 588 с.