

05;07;12

## Применение методов рентгенографии для характеристики структуры порошкообразного фуллерена C<sub>60</sub> и фуллереновой сажи

© Б.М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, С.Х. Табаров, А.А. Шепелевский, Л.А. Шибает

Институт проблем машиноведения РАН,  
199178 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 9 июня 2004 г. В окончательной редакции 19 октября 2004 г.)

Методом малоугловой рентгенографии исследованы порошкообразные образцы фуллерена C<sub>60</sub> и фуллереновой сажи. Путем построения малоугловых дифрактограмм в координатах Гинье определены радиусы инерции рассеивающих элементов. Полученные данные хорошо согласуются с результатами, полученными методом широкоугольной рентгенографии.

Ранее были сделаны многочисленные попытки изучения твердых дисперсных систем, таких как порошкообразные сажи, угли и другие вещества методом малоугловой рентгенографии [1]. Однако при этом часто не хватало независимых экспериментальных данных, поскольку развитая теория малоуглового рассеяния позволяет делать однозначные выводы только для разбавленных систем одинаковых и однородных частиц [2]. Поэтому мы воспользовались тем обстоятельством, что порошкообразный фуллерен C<sub>60</sub> дает возможность получить независимую информацию о его структуре методом широкоугольной рентгенографии [3], и применили обе рентгенографические методики (малоугловую и широкоугольную) для определения размеров его рассеивающих элементов. Кроме того, теми же методами исследовали фуллереновую сажу, из которой был извлечен фуллерен. Полученные с помощью обеих рентгенографических методик результаты не только согласуются между собой, но и взаимно дополняют друг друга.

### Методическая часть

Использовали фуллерен C<sub>60</sub> (с чистотой 99.7%), полученный по методу Хуффмана–Кремера [4]. Исследования методом широкоугольной рентгенографии проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 (CuK<sub>α</sub>- или CoK<sub>α</sub>-излучение) с графитовым кристаллом-монокроматором, используя схему Брэгга–Брентано. Для приготовления образцов брали взвесь порошка C<sub>60</sub> или сажи в этиловом спирте и каплю этой взвеси наносили на поверхность обезжиренной пластинки покровного силикатного стекла. После испарения спирта тонкий слой порошка оставался на стекле и держался на нем за счет адгезионных сил. Стекла с исследуемым порошком устанавливали непосредственно на гониометрической головке гониометра, после чего в комнатных условиях проводилась съемка дифрактограмм на отражение. По измеренным значениям ширины рефлексов оценивали средние размеры кристаллитов  $L_{hkl}$  в направлении  $[hkl]$  по формуле Шеррера [1]. Кроме того, размеры кристаллитов вдоль направления  $[111]$  и параметр  $g_{II}$  паракристаллических

искажений решетки рассчитывали в соответствии с теорией Хоземанна [5] по результатам измерений нескольких порядков отражения от плоскостей (111)

$$(\delta S)^2 = (\delta S)_C^2 + (\delta S)_{II}^2 = \bar{1}/L_{hkl}^2 + (\pi g_{II})^4 m^4/d_{hkl}^2, \quad (1)$$

где  $(\delta S)$  определяли по формуле

$$\bar{1}/L_{hkl} = K/[(2 \cos \theta)/\lambda]\delta\theta \approx 1/(\delta S). \quad (2)$$

В обеих формулах  $S = 2(\sin \theta)/\lambda$ ;  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения;  $K$  — константа, близкая к единице;  $2\theta$  — угол рассеяния,  $(\delta S)_C$  и  $(\delta S)_{II}$  — соответственно вклады размеров кристаллитов и искажений решетки в ширину рефлекса;  $m$  — порядок рефлекса;  $g_{II} = (\Delta d_{hkl}/d_{hkl})$  — относительные нарушения межплоскостного расстояния  $d_{hkl}$ . Формула (1) справедлива, если соблюдается условие  $2\pi^2 g_{II}^2 m^2 \ll 1$ .

Для измерений методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей съемку дифрактограмм проводили на просвет на установке КРМ-1 со щелевой коллимацией первичного пучка рентгеновского излучения; ширина пучка составляла 5' у основания конутра. Использовали только CuK<sub>α</sub>-излучение, фильтрованное Ni. Диапазон исследованных углов рассеяния простирался от 12' до 2°. В качестве подложки использовали гидратцеллюлозную пленку толщиной 7.5–10 μm, на поверхность которой наносили тонкий слой силикатного клея, после чего поверхность более или менее равномерно посыпали тонким слоем исследуемого порошка и раскатывали порошок стеклянным валиком. Контрольная подложка вместе с тонким слоем клея не давала заметного рассеяния в измеряемом интервале углов рассеяния по сравнению с фоном.

Согласно теории Гинье, распределение интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей от разбавленных систем однородных и одинаковых по размеру частиц описывается формулой [2]

$$I(S) = n^2 \exp(-4\pi^2 R_g^2 S^2/3), \quad (3)$$

где  $I(S)$  — интенсивность рассеяния;  $n^2$  — рассеивающая способность в расчете на одну рассеивающую

частицу;  $R_g$  — радиус инерции;  $S \approx 2\theta/\lambda$ , учитывая малость угла рассеяния.

Формула (3) справедлива, если произведение  $R_g S$  заметно меньше единицы. Логарифмируя формулу (3), получим

$$\lg I = \lg n^2 - (4\pi^2 R_g^2 S^2 / 3) \lg e. \quad (4)$$

Поэтому сначала экспериментальные кривые рассеяния строили в обычных координатах (интенсивность — угол рассеяния), а затем перестраивали в координатах Гинье (логарифм интенсивности — квадрат угла рассеяния). По тангенсу  $\alpha$  угла наклона кривых в координатах Гинье определяли радиусы инерции рассеивающих элементов. Для используемого  $\text{CuK}\alpha$ -излучения имеем

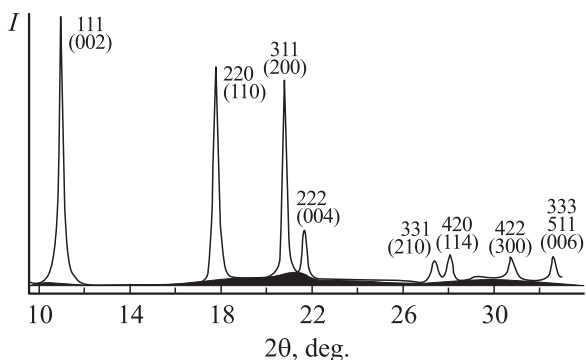
$$R_g \approx 0.644(-\alpha)^{1/2}. \quad (5)$$

Экспериментально ранее было установлено [2], что по крайней мере для двух систем рассеивающих частиц с более или менее узким распределением частиц по размерам внутри каждого из них в координатах Гинье получается ломаная кривая с двумя соответствующими прямолинейными участками.

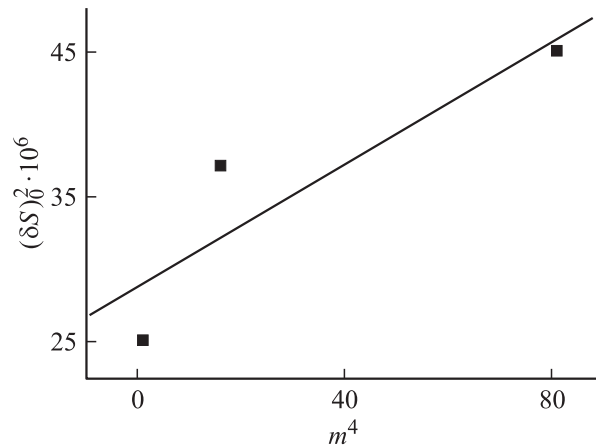
В случае малоугловых измерений гониометр вращали вручную и проводили при каждом фиксированном угле рассеяния набор 1000 импульсов, так что относительная погрешность измерений интенсивности составляла  $\sim 3-4\%$ .

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена дифрактограмма порошка фуллерена  $\text{C}_{60}$ , находящегося на стеклянной подложке. Рефлексы от фуллерена настолько резки и интенсивны, что для определения их положения и интенсивности рассеянием от подложки можно пренебречь. Согласно расчетам, для гранецентрированной кубической (ГЦК) и гексагональной плотно упакованной (ГПУ) решеток получаются практически одни и те же межплоскостные



**Рис. 1.** Широкоугольная дифрактограмма порошка фуллерена  $\text{C}_{60}$ , использованного в работе. Около рефлексов указаны их индексы в соответствии с ГЦК и ГПУ (в скобках) решетками.  $\text{CuK}\alpha$ -излучение.



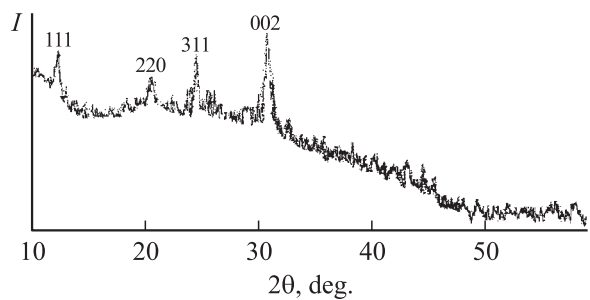
**Рис. 2.** Зависимость  $(\delta S)^2$  от  $m^4$  (формула (1)) для порошка фуллерена  $\text{C}_{60}$ .

расстояния, но различаются интенсивности соответствующих рефлексов. Большинство наблюдаемых нами наиболее сильных рефлексов по своей интенсивности лучше согласуется с ГЦК решеткой с симметрией  $Fm\bar{3}m$ , характерной для температур  $T > 260$  К [6], а межплоскостные расстояния с точностью до  $0.001-0.002$  nm соответствуют литературным данным [3,6–9].

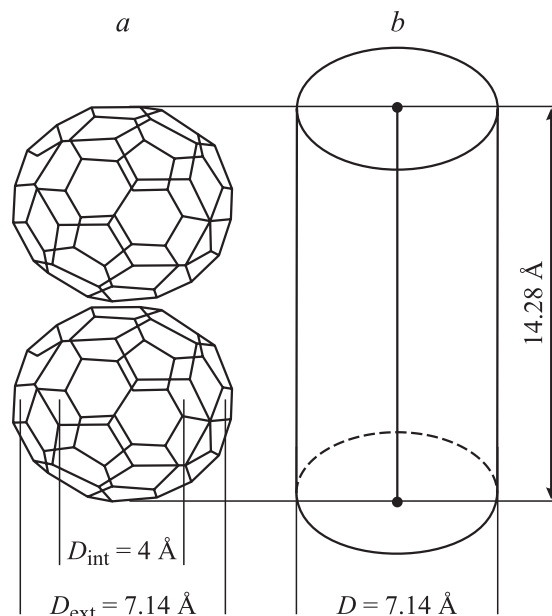
Построив по методу наименьших квадратов прямолинейную зависимость  $(\delta S)^2$  от  $m^4$  (рис. 2) для рефлексов 111, 222 и 333, по пересечению с осью ординат имеем  $L_{111} \approx 18 \pm 2$  nm, а по наклону прямой —  $g_{II} \approx 2\%$ .

Минимальное значение размера кристаллитов по тем же рефлексам (без учета влияния искажений решетки), а также по рефлексу 220 составляет 20–30 nm. Таким образом, по данным широкоугольной рентгенографии кристаллиты в исходном фуллерене  $\text{C}_{60}$  достаточно совершенны и составляют в поперечнике 20–30 nm.

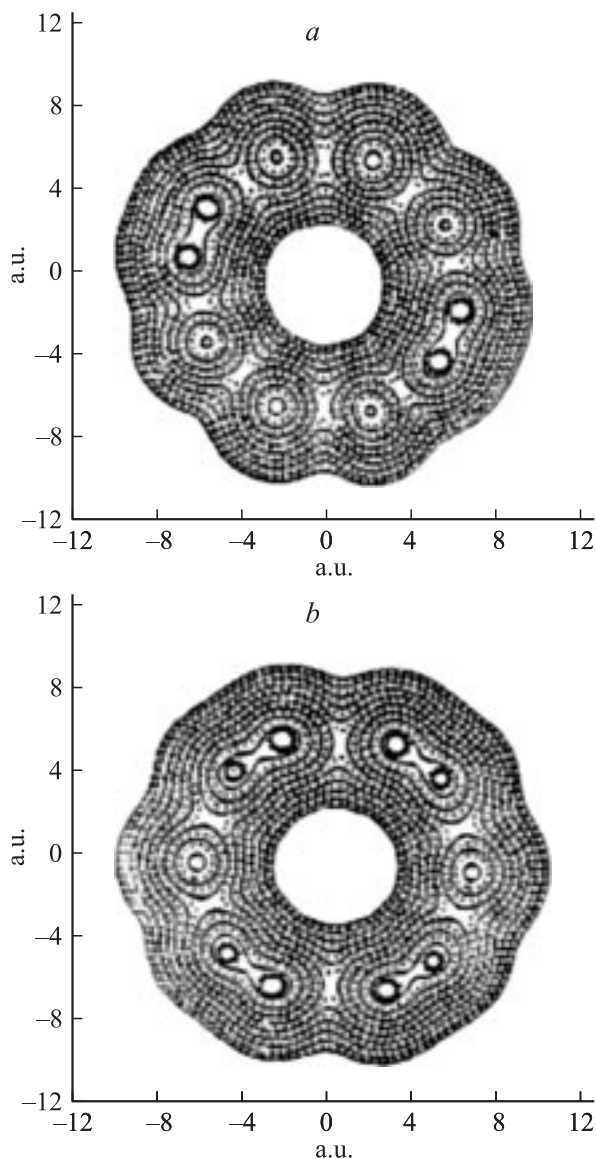
Следует отметить, что в зависимости от технологии получения различные порошки фуллерена  $\text{C}_{60}$  могут заметно отличаться по структуре. Так, в работе [3] исследовалось семь различных партий фуллерена  $\text{C}_{60}$ , и эти партии отличались фазовым составом. Как считают авторы работы [3], в порошкообразных фуллеренах кроме кристаллической фазы с совершенными кристаллитами имеется фаза мелких „кристаллитов“ с размером 2–4 nm и фаза единичных молекул  $\text{C}_{60}$ . Обе последние фазы проявлялись на широкоугольных рентгенограммах в виде гало под рефлексами соответственно вблизи  $10-15^\circ$  и  $17-30^\circ$  (при  $\text{CuK}\alpha$ -излучении). На рис. 1 указанные гало (затушеваны) проявляются не так ярко, как в работе [3]. Следует отметить, что представления о „кристаллитах“ с размером 2 nm не имеют физического смысла, поскольку межмолекулярные расстояния в кристаллической решетке фуллерена  $\text{C}_{60}$  составляют 1 nm (диаметр молекулы более 0.7 nm) и на протяжении 2 nm дальний порядок образоваться не может. По-видимому, авторы [3] имели в виду не кристаллиты, а конгломераты, состоящие из двух-четырех молекул.



**Рис. 3.** Широкоугольная дифрактограмма порошка фуллереновой сажи. Около рефлексов указаны их индексы в соответствии с ГЦК решеткой фуллерена  $C_{60}$ .  $CoK_{\alpha}$ -излучение. 002 — графит.



**Рис. 5.** Схема конгломерата из двух молекул  $C_{60}$  с указанием внешнего и внутреннего диаметров молекулы (a) и его цилиндрическая модель (b).



**Рис. 4.** Результат компьютерного расчета распределения электронной плотности в двух центральных сечениях молекулы  $C_{60}$ , проходящих через две (a) и четыре (b) двойные связи [10].

На широкоугольной дифрактограмме порошка фуллереновой сажи (рис. 3) явно проявляется всего четыре рефлекса, из которых первые три соответствуют ГЦК решетке чистого фуллерена  $C_{60}$ , а четвертый рефлекс следует отнести к наиболее сильному отражению 002 от решетки графита. Размеры кристаллитов, рассчитанные по формуле Шеррера для кристаллитов фуллерена  $C_{60}$  в фуллереновой саже, составляют  $\sim 20$  nm по ширине рефлекса 220 и  $\sim 25$  nm по ширине рефлекса 111, т.е. кристаллиты в исследованной нами фуллереновой саже имеют те же размеры, что и в порошкообразном фуллерене.

Прежде чем рассмотреть результаты малоугловых измерений, отметим, что, согласно расчетным и экспериментальным данным, молекула фуллерена  $C_{60}$  представляет собой усеченный икосаэдр и имеет внутреннюю полость с нулевой электронной плотностью (рис. 4, a, b) [10]; диаметр внутренней полости составляет 0.4 nm, а внешний диаметр равен 0.714 nm (рис. 5, a) [11]. С учетом указанных размеров в первом приближении молекулу  $C_{60}$  можно моделировать сферической оболочкой с равномерным распределением плотности, тогда ее радиус инерции равен 0.30 nm.

На рис. 6 показаны малоугловые рентгенограммы фуллерена  $C_{60}$  и фуллереновой сажи, а на рис. 7 — те же рентгенограммы, перестроенные в координатах Гинье. Обращает на себя внимание равенство наклонов прямолинейных участков на кривых 1 и 2 в самой их „малоугловой“ части, при этом радиус инерции в обоих случаях составляет  $\sim 10$  nm. Если принять, что рассеивающие частицы являются однородными по плотности кубами, тогда ребро куба равно 20 nm, что хорошо

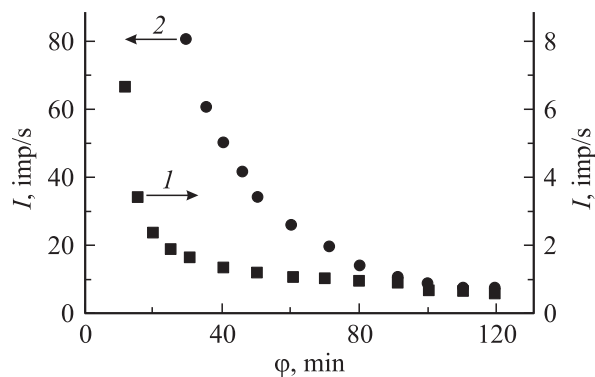


Рис. 6. Малоугловые рентгенограммы порошков фуллерена  $C_{60}$  и фуллереновой сажи.

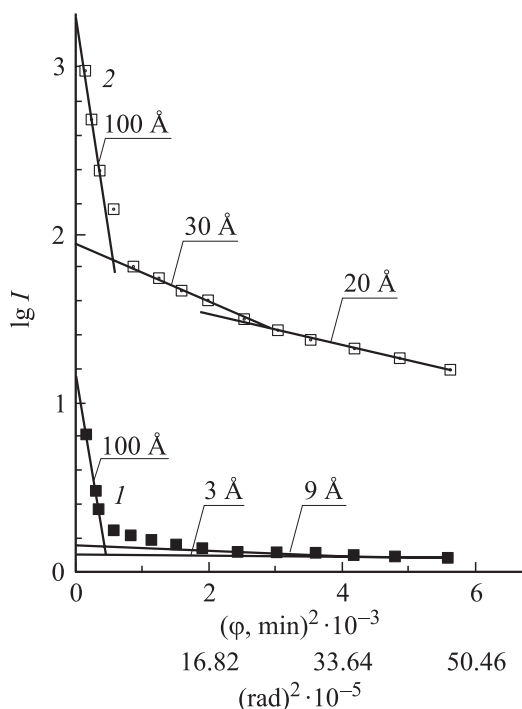


Рис. 7. Те же рентгенограммы, что и на рис. 6, в координатах Гинье. Цифры около различных прямолинейных участков кривых — соответствующие радиусы инерции.

согласуется с данными широкоугольной рентгенографии о размерах кристаллитов  $C_{60}$  как в порошке фуллерена, так и в порошке фуллереновой сажи.

Обратимся ко второму участку на кривой 1 (рис. 7). Здесь с учетом погрешности измерений проведены две прямые линии: наклон одной из них дает радиус инерции  $\sim 0.9$  nm, а наклон второй —  $\sim 0.3$  nm. Первое значение хорошо согласуется с конгломератами, состоящими из 2 молекул  $C_{60}$ . Действительно, аппроксимируем такой конгломерат цилиндром с высотой  $H$ , равной 2 диаметрам молекулы  $C_{60}$ , и радиусом  $R$ , равным радиусу молекулы  $C_{60}$  (рис. 5, b). Воспользовавшись соотношением для однородных цилиндров  $R_g = (R^2/2 + H^2/3)^{1/2}$ , по-

лучим  $R_g = 0.86$  nm, что хорошо согласуется с экспериментальным значением. Наклон же второй линии соответствует одиночным молекулам  $C_{60}$ , которые, согласно моделированию формы аморфного гало широкоугольных рентгенограмм [3], имеются в большом количестве в порошкообразном фуллерене  $C_{60}$ , получаемом методом Хуффмана–Кречмера.

Второй и третий прямолинейные участки на кривой 2 (рис. 6) соответственно дают для фуллереновой сажи частицы с радиусами инерции 3 и 2 nm, что пока трудно отнести к каким-либо структурным элементам. Таким образом, согласно обеим рентгенографическим методикам, в порошке фуллерена  $C_{60}$  наряду с частицами размером  $\sim 20$  nm, соответствующим кристаллитам, имеются конгломераты из двух молекул  $C_{60}$  или отдельные молекулы фуллерена. В фуллереновой саже также имеются кристаллиты  $C_{60}$  размером 20–25 nm.

Работа выполнена в рамках междисциплинарного проекта „Природа и механизмы термической и термоокислительной деструкции фуллерено-полимерных систем“ при финансовой поддержке Санкт-Петербургского научного центра.

## Список литературы

- [1] *Китайгородский А.И.* Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М., Л.: ГИТТЛ, 1952. 130 с.
- [2] *Гинье А.* Рентгенография кристаллов. Пер. с фр. под ред. Н.В. Белова. М.: ГИФМЛ, 1961. 604 с.
- [3] *Королев Ю.М., Козлов В.В., Поликарпов В.М., Антунов Е.М.* // Высокомолекулярные соединения. А. 2001. Т. 43. № 11. С. 1933–1940.
- [4] *Krätschmer W., Huffman D.R.* // Phil. Trans. Royal Soc. London. A. 1993. Vol. 343. N 1667. P. 33–38.
- [5] *Alexander L.* X-Ray Diffraction Studies in Polymer Science. New York; London; Sydney; Toronto: Wiley, 1969. P. 429.
- [6] *Heyney P.A., Fisher J.E., McGhie A.R., Romanov W.J., Denenstein A.M., McCauley J.P., jr., Smith III A.B.* // Phys. Rev. Lett. 1991. Vol. 66. N 22. P. 2911–2914.
- [7] *Heyney P.A.* The Fullerenes / Ed. H.W. Kroto, J.E. Fischer, D.E. Cox. London: Pergamon Press, 1993. P. 163.
- [8] *Fleming R.M., Hessen B., Siegrist T., Kortan A.R., Marsh P., Tycko R., Dabbagh S., Haddon R.C.* Crystalline Fullerenes. Fullerenes: Synthesis, Properties and Chemistry of Large Carbon Clusters / Ed. G.S. Hammond, V.J. Kuck. Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 1992. Vol. 481. P. 25–39.
- [9] *Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R.* // Nature. 1990. Vol. 347. N 6291. P. 354–358.
- [10] *Козырев С.В., Поткин В.В.* // Физика и техника полупроводников. 1993. Т. 27. № 9. С. 1409–1434.
- [11] *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* // Успехи физических наук. 1993. Т. 163. № 2. С. 33–60.