

НАУЧНО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ПО ФУНДАМЕНТАЛЬНЫМ ПРОБЛЕМАМ ПРИЛОЖЕНИЙ  
ФИЗИКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

Республика Карелия, г. Петрозаводск

# **РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*Никитина Е.А.*

---

---

The research described in this publication was made possible in part by Award No. PZ-013-02 of the U.S. Civilian Research & Development Foundation for the Independent States of the Former Soviet Union (CRDF) and of Ministry of Education of Russian Federation.

Исследования, описанные в данной работе, были проведены в рамках проекта PZ-013-02, поддерживаемого совместно Американским фондом гражданских исследований и развития (АФГИР), Министерством образования РФ и правительством Республики Карелия.

---

---

НОЦ «Плазма»

<http://plasma.karelia.ru/>

ПЕТРОЗАВОДСК, 2003

# РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В настоящее время многие лаборатории мира занимаются проблемой синтеза фуллеренов, проявляется интерес ученых к таким новым углеродным формам, как алмазоподобные пленки, нанотрубки и наночастицы.

В связи с этим представляет интерес проанализировать возможности рентгеноструктурного анализа в исследовании атомной структуры углеродных материалов.

Известно, что атомная структура является для рентгеновских лучей трехмерной дифракционной решеткой, поэтому особенности трехмерного расположения атомов в пространстве находят свое отражение в наблюдаемых дифракционных картинах. И только производя обработку экспериментальных зависимостей интенсивности рассеяния рентгеновских лучей, можно получить количественную информацию об особенностях расположения атомов в той или иной фазе углерода. При исследовании неупорядоченных углеродных фаз особую важность приобретают методы компьютерного моделирования атомной структуры. Сопоставление кривых распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей экспериментальной и рассеянной кластером, – позволяет сделать заключение о том, насколько структура исследуемого материала соответствует расположению рассеивающих центров в модельном кластере.

Остановимся несколько подробнее на структуре интересующих нас фаз углерода.

Кристаллы графита (рис.1) представляют собой бесконечные сетки из гексагональных колец. Атомы в сетках связаны между собой ковалентными связями, кратчайшее расстояние между атомами составляет 1.42 А, число ближайших соседей в сетке – 3. Сетки располагаются друг под другом слоями, расстояние между слоями составляет 3.35 А, связи между атомами,

принадлежащих соседним слоям, – Ван-дер-Ваальсовы. В гексагональной модификации графита каждый второй слой развернут относительно первого на угол  $60^\circ$ , положение третьего слоя повторяет положение первого (рис.1).

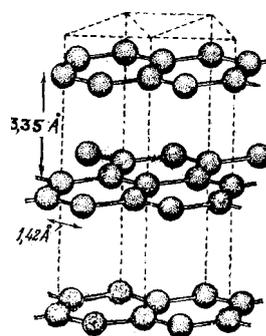


Рис. 1. Кристаллическая структура графита.

На Рис. 2 приведена дифракционная картина поликристаллического образца графита. Угловое положение отражения ( $002$  и отражений типа  $00l$ ) определяется межсеточным расстоянием. Наличие отражений типа  $hk0$  является следствием интерференции волн, рассеянных атомами, принадлежащими одной сетке. Наличие отражений типа  $hkl$ , где  $l$  не равно нулю, на дифракционной картине свидетельствует о наличии интерференционных эффектов между волнами, рассеянными атомами, принадлежащими разным сеткам. То есть данные отражения свидетельствуют о корреляции в расположении атомов, принадлежащих разным сеткам.

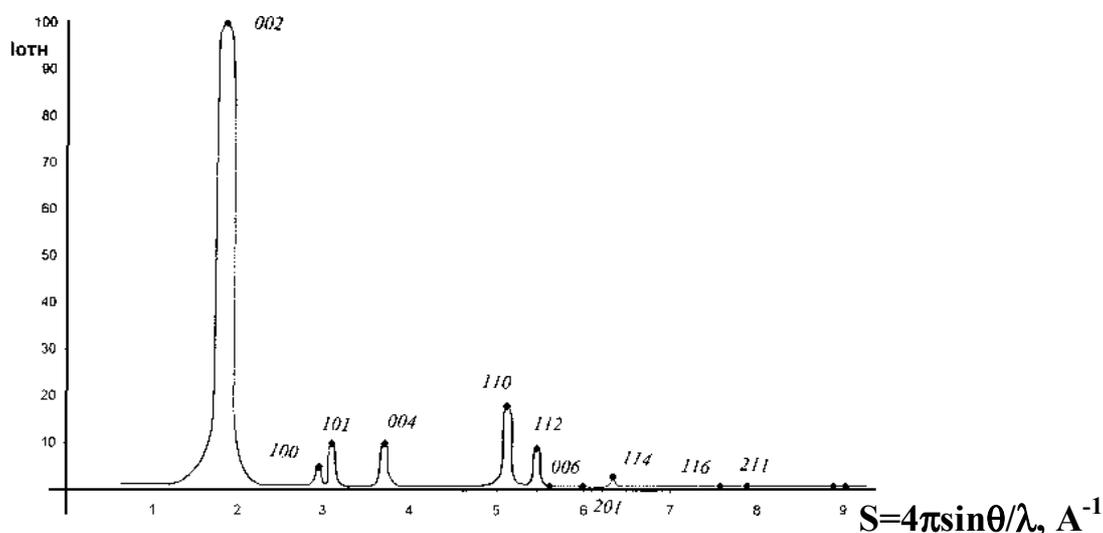


Рис. 2. Дифракционная картина поликристаллического образца графита.

Структуру алмаза можно представить как две ГЦК решетки, смещенные на  $\frac{1}{4}$  телесной диагонали (рис.3). В этом случае в элементарной ячейке оказываются занятыми атомами углерода 4 из 8 тетраэдрических пустот. Таким образом, все атомы углерода в алмазе имеют тетраэдрическую координацию,

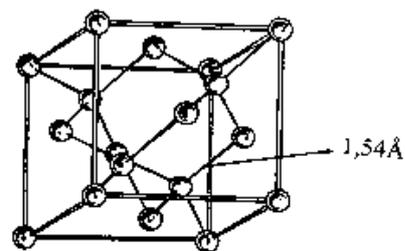


Рис. 3. Элементарная ячейка алмаза.

кратчайшее расстояние между атомами углерода – 1.54 Å, то есть больше, чем в графите. Дифракционная картина поликристаллического образца алмаза приведена на рис.4 и она существенно отличается от дифракционной картины графита. Наиболее сильное отражение от семейства плоскостей (111) находится при  $s=3 \text{ \AA}^{-1}$ .

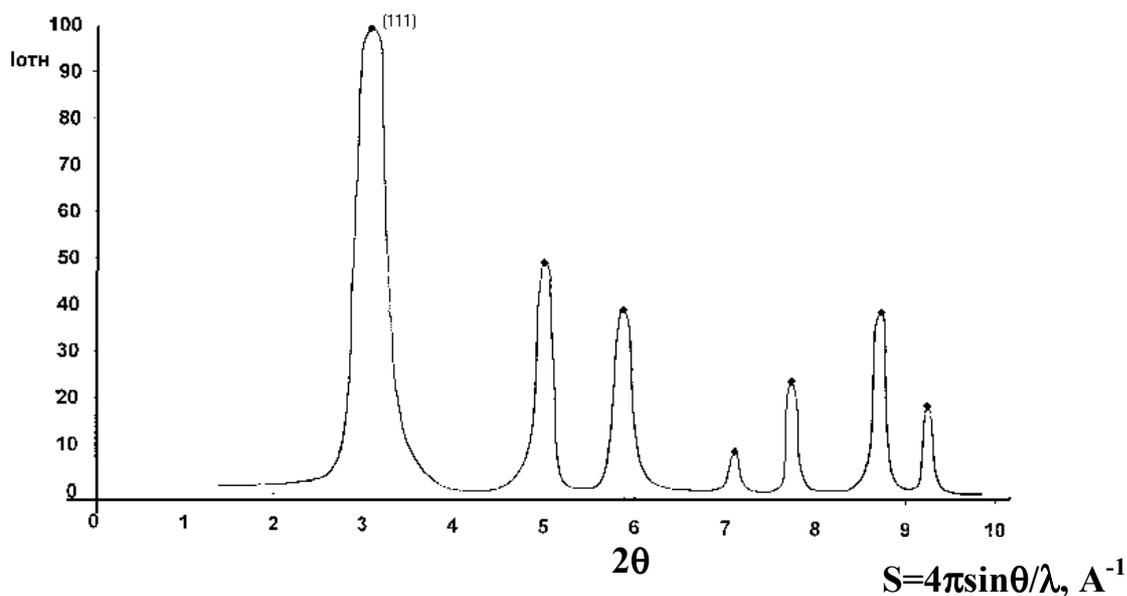


Рис. 4. Дифракционная картина поликристаллического образца алмаза.

Фуллерен представляет собой молекулу сферической формы, состоящую из 60 и более атомов углерода (рис.5). Для того, чтобы получить такую молекулу, необходимо взять 12 пятиугольных колец – пентагонов и любое количество шестичленных колец – гексагонов.

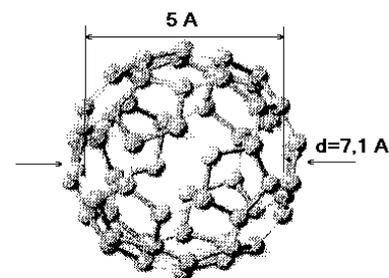


Рис 5. Молекула фуллерена  $C_{60}$ .

Молекула наиболее распространенного фуллерена  $C_{60}$  – это усеченный 12-вершинный икосаэдр в вершинах которого находятся атомы углерода (рис.6). Она имеет 10 осей симметрии 3-го порядка и 6 осей симметрии пятого порядка.

В молекуле фуллерена  $C_{60}$  первое координационное число равно 3. Каждый шестиугольник граничит с тремя шестиугольниками и тремя пятиугольниками, а каждый пятиугольник граничит только с шестиугольником. (рис.6) Все атомы углерода находятся в кристаллографически эквивалентных положениях – в вершине одного пятиугольника и 2-х шестиугольников. Диаметр молекулы – 7.1 Å, диаметр внешней полости – 5Å. Длина связи С-С в пятиугольнике – 1.43 Å (связь одинарная), в шестиугольнике 1.39 Å (двойная на границе двух гексагонов) и 1.43 Å (одинарная на границе гексагона и пентагона) (рис.7).

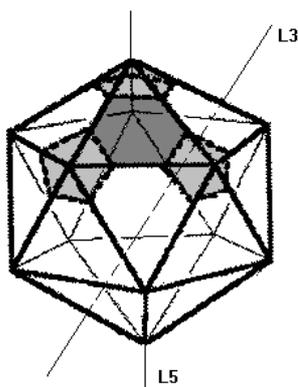


Рис. 6. Усеченный 12-вершинный икосаэдр

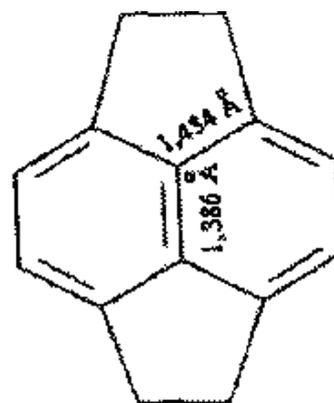
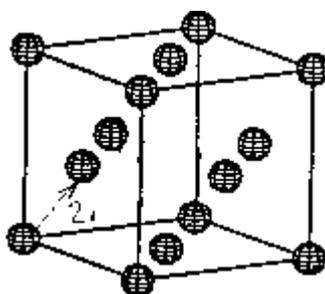


Рис. 7. Длины связей в молекуле фуллерена

В конденсированном состоянии фуллерены образуют молекулярный кристалл, называемый фуллеритом. При комнатной температуре он имеет ГЦК решетку, пространственная группа  $Fd\bar{3}m$  (рис.8). Параметр элементарной ячейки составляет 14.2 А, расстояние между ближайшими соседями 10 А, число ближайших соседей – 12. Связи в молекуле фуллерена – ковалентные, между молекулами в решетке – Ван-дер-ваальсовы. Молекулы фуллерена совершают вращательные движения вокруг положения равновесия с частотой  $10^{12}$  Гц. С понижением температуры ГЦК решетка переходит в простую кубическую.



*Рис. 8. Элементарная ячейка фуллерита.*

Фуллерен  $C_{70}$  образуется при испарении графита с помощью электрической дуги в количествах в 5-6 раз меньших, чем  $C_{60}$ . По форме он близок к эллипсоиду, размер осей которого 7.88 и 6.82 А (рис.9). В  $C_{70}$  имеются атомы углерода 5 типов, то есть имеется 5 кристаллохимически неэквивалентных позиций атомов углерода, например, есть вершины, где сходятся только шестичленные кольца (рис.9). Длины связи С-С принимают значения 1.38-1.46 А. Фуллерен  $C_{70}$  при комнатной температуре образует гексагональную плотную упаковку.

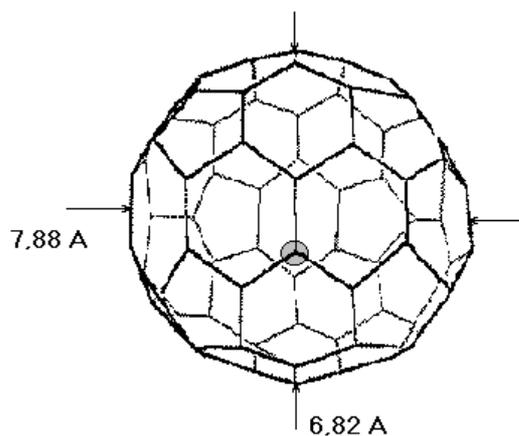


Рис. 9. Фуллерен  $C_{70}$ .

Суммарное количество фуллеренов с числом атомов углерода больше, чем 70 в смеси обычно не превышает 1-2%.

Рентгенограммы фуллеритов  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и фуллеритов  $C_n$ , где  $n > 70$ , приведены на рис.10. анализ рентгенограмм показывает, что вследствие большого параметра элементарной ячейки, первые и наиболее сильные отражения наблюдаются при достаточно малых углах рассеяния (около 10 градусов для фуллерита  $C_{60}$  и менее 10 градусов для остальных).

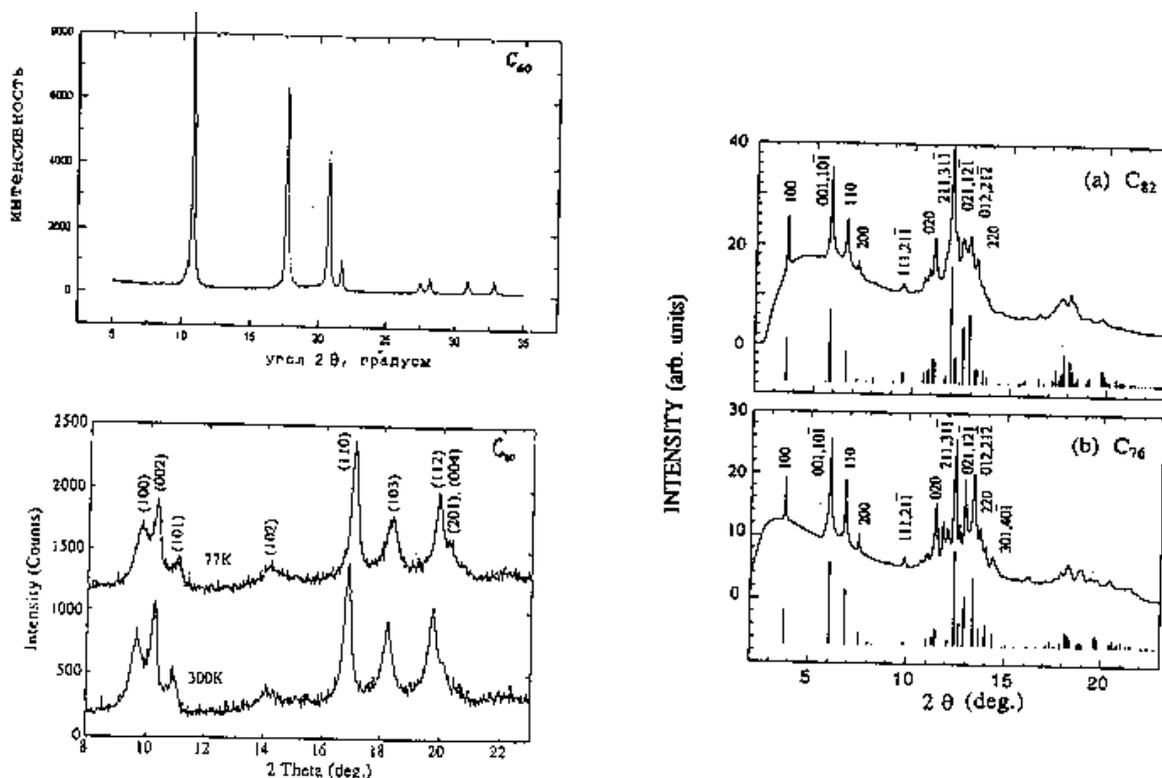


Рис. 10. Рентгенограммы фуллеритов  $C_{60}$ , [1]  $C_{70}$  [2] и фуллеритов  $C_n$ , где  $n > 70$  [3]

В фуллеренсодержащей саже фуллерены могут находиться в неупорядоченном состоянии, а не в виде фуллерита. Вид дифракционной картины представлен для фуллеренов, расположенных неупорядоченно друг относительно друга на рис.11. Видно, что и в данном случае наиболее сильное отражение наблюдается при достаточно малом значении угла рассеяния.

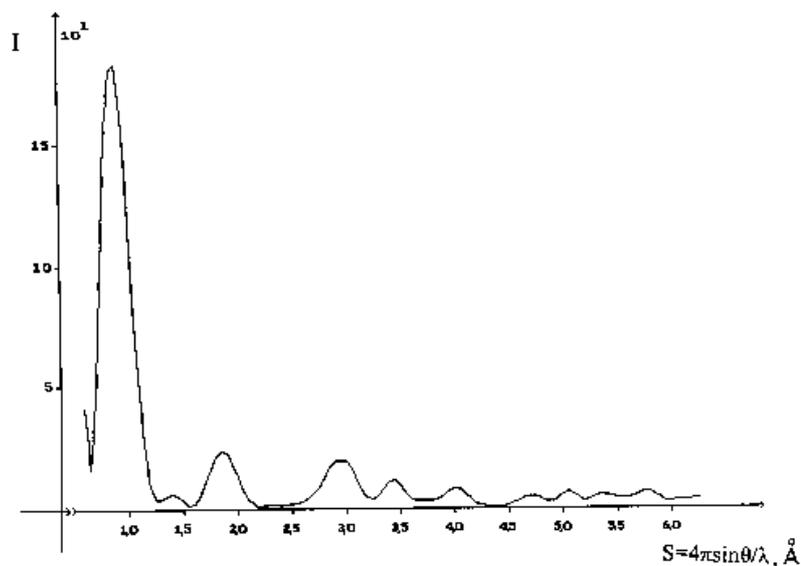


Рис. 11. Дифракционная картина для фуллерена  $C_{60}$  в неупорядоченном состоянии

На рис.12 приведены кривые распределения интенсивности рассеяния для фуллерита  $C_{60}$ , составляющего основную долю среди других фуллеритов и фуллеренсодержащей сажи. Видно, что дифракционная картина для фуллеренсодержащей сажи не имеет особенностей при значении угла в 10 градусов. Это факт может являться следствием достаточно низкого содержания фуллерита в данной саже, или следствием того, что фуллерены в ней находятся в неупорядоченном состоянии, то есть не образуют кристаллической решетки.

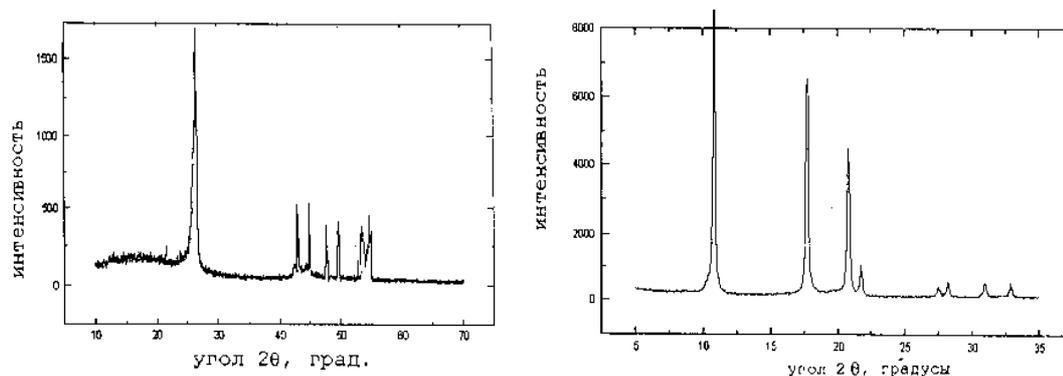


Рис. 12. Рентгеновский спектр фуллеренсодержащей сажи и фуллерена  $C_{60}$ [1]

Однако, для идентификации наличия фуллерита  $C_{60}$ , по всей видимости, достаточно его наличия в виде тонкой пленки. На дифракционной картине от такой пленки (рис.13) уже присутствуют три наиболее сильных отражения, характерных для фуллерита  $C_{60}$ . [4]

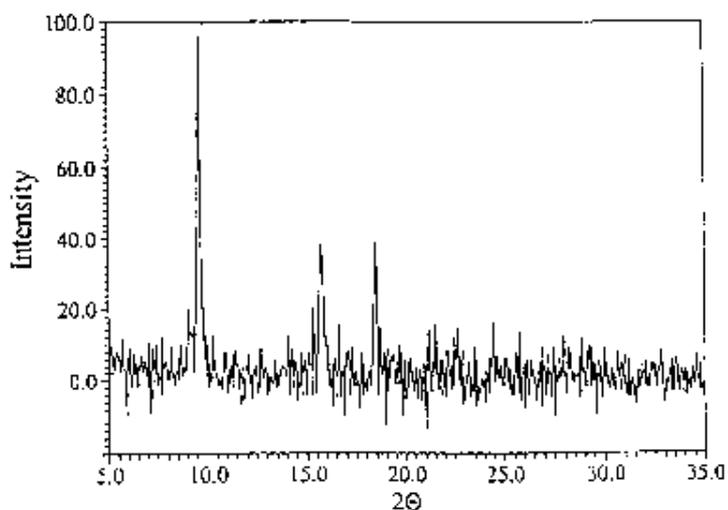
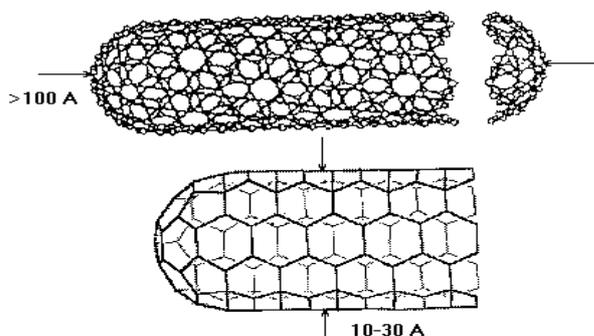


Рис. 13. Рентгенограмма пленки фуллерита  $C_{60}$ . [4]

В последнее время получены пленки полифуллерена, в которых атомы связаны химическим взаимодействием. В этих пленках фуллерен служит основой полимерной цепи, а связь между молекулами осуществляется с помощью бензольных колец («нить жемчуга»).

Наночастицы – это замкнутые структуры, но превышающие фуллерены по размерам. Они могут содержать несколько слоев. В них содержится 12 пятиугольников, кроме того, наблюдаются дополнительные пары из пяти и семиугольников.

Нанотрубки – это полые цилиндрические образования из гексагонов, имеющие, как правило, на конце сферическую крышку, включающую пентгоны (рис.14). Такие трубки образуются при конденсации паров графита на плоской графитовой подложке. Диаметр трубок 10-30 А, длина достигает сотен ангстрем. Трубки могут быть многослойными. Вершины реальных трубок, как правило, далеки от идеальных полусфер.



*Рис. 14. Модель однослойной нанотрубки*

Многослойные нанотрубки (рис.15 а) бывают типа «русской матрешки» и представляет собой совокупность коаксиально вложенных друг в друга однослойных нанотрубок. Другая разновидность – коаксиально вложенные друг в друга коаксиальные призмы (рис.15 б). И третья разновидность – это структура, напоминающая свиток. Для всех приведенных структур расстояние между соседними графитовыми слоями больше, чем в графите и составляет 3.4 А (3.5 А по другим данным). Радиус внутренней полости нанотрубки составляет 12-14 А.

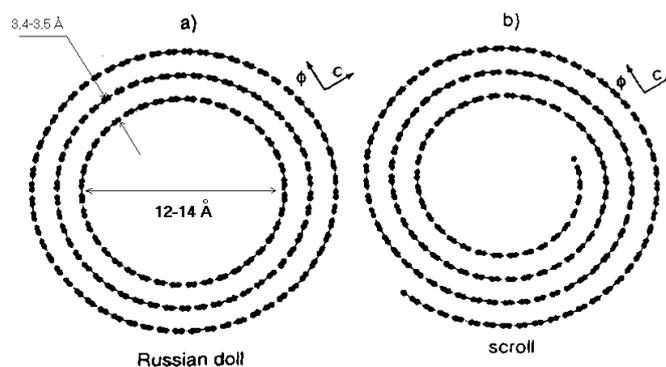


Рис. 15. Многослойные нанотрубки типа: а) «русской матрешки»; б) свиток [5]

Реализация той или иной структуры нанотрубки определяется условиями ее синтеза. Наличие дефектов в нанотрубке приводит к тому, что ее слои становятся гофрированными. Другой тип дефектов связан с тем, что в поверхность трубки внедряется некоторое количество пятиугольников и семиугольников, что придает трубке выпуклые и вогнутые изгибы соответственно. Трубки становятся изогнутыми и спиралевидными. Нанотрубки получаются из протяженных фрагментов графита. Однослойные нанотрубки получаются при добавлении в анод небольших количеств Fe, Co, Ni, Cd, то есть при участии катализаторов. При распылении графита на катоде образуется нарост, имеющий форму чаши, он имеет значительно меньшую плотность, чем у графита, и предполагается, что он состоит в основном из нанотрубок. Широкие перспективы использования нанотрубок открываются при капсулировании внутрь трубок сверхпроводящих кристаллов, например TaC. В этом случае типичная длина трубки составляет 200 нм (2000Å), расстояние между слоями 3.48 Å, размеры капсулированных кристаллов TaC составляют 70 Å. Такие кристаллы хороши тем, что не подвержены окислению.

На рис.16 приведены экспериментальное и модельное распределение интенсивности рассеяния для многослойной трубки. Видно, что на дифракционной картине ярко выражены отражения типа  $00l$  и  $hk0$ , и менее ярко отражения типа  $hkl$ , свидетельствующие об упорядоченном

расположении соседних сеток друг относительно друга. Для однослойных нанотрубок на дифракционной картине отражение типа 001 будет отсутствовать.

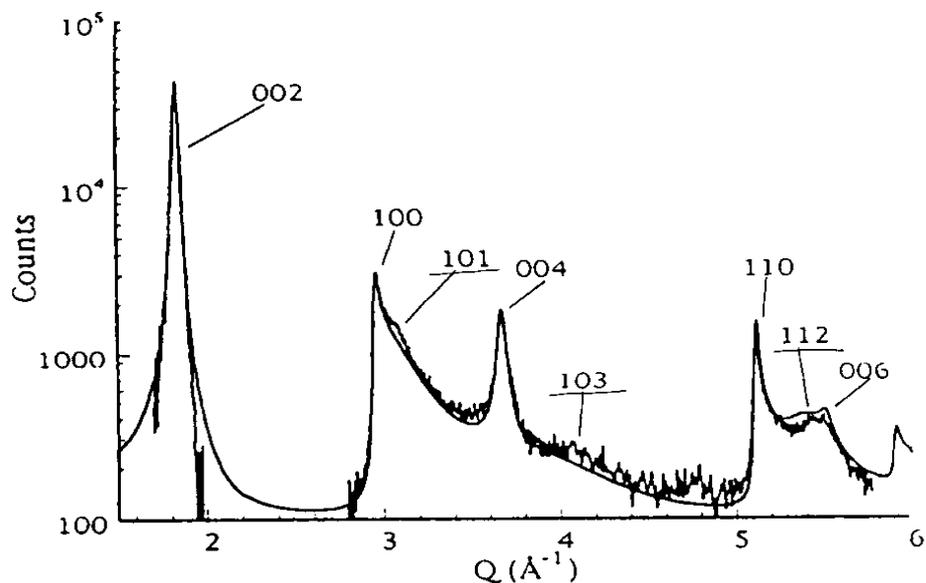


Рис. 16. Экспериментальная и модельная кривые распределения интенсивности рассеяния для многослойной углеродной трубки.[5]

Дифракционная картина от нанотрубки очень напоминает дифракционные картины неупорядоченных углеродных материалов – стеклоуглерода, спектральночистого угля, шунгита, антрацита (рис.17). На Рис. 17 приведены интерференционные функции  $H(s)$ , которые получаются в результате преобразований распределений интенсивности рассеяния рентгеновских лучей [6]. Кривые  $H(s)$  более контрастны, чем кривые распределения интенсивности рассеяния и позволяют увидеть даже слабо различимые особенности зависимостей  $I(s)$ .

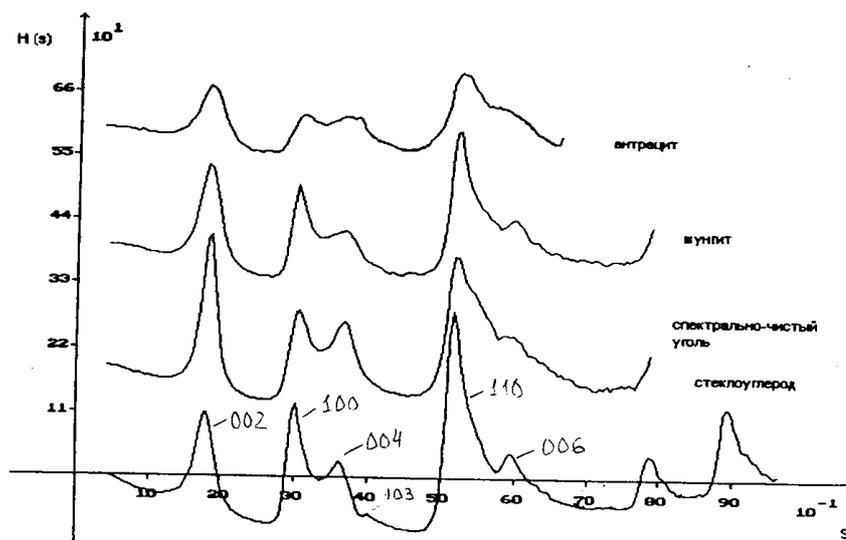


Рис. 17. Кривые  $H(s)$  для исследуемых образцов

Структура неупорядоченных углеродных материалов по данным эксперимента и компьютерного моделирования такова [7]. Графитоподобные сетки в них состоят из ограниченного числа атомов ( $< 1000$ ) (рис.18). Сетки укладываются в пакеты, число сеток в пакетах  $< 10$  (табл.1). Ориентировка сеток друг относительно друга в пакетах носит случайный характер. Об этом свидетельствует практически полное отсутствие отражений типа  $hkl$ , где  $l$  не равно 0, то есть отражений, свидетельствующих о корреляции в расположении атомов, принадлежащих соседним сеткам. Межсеточное расстояние вследствие неупорядоченного расположения сеток в пакетах больше, чем в графите и составляет порядка 3.5 А. (табл.1). Как уже указывалась, такое же увеличенное межсеточное расстояние характерно и для многослойных трубок.

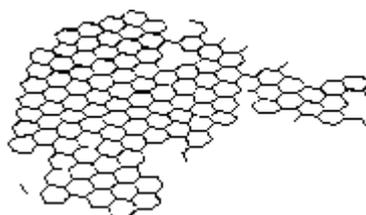


Рис 18. Сетка из гексагональных колец (~300 атомов углерода)

## Характеристика пакетов из сеток для исследования образцов.

	стеклоуглерод	Спектрально чистый уголь	шунгит	Антрацит
Число атомов	680	340	280	70
Число слоев	5	6	5	4
Расстояние между слоями	3,45 Å	3,48 Å	3,45 Å	3,43 Å

Основные этапы компьютерного моделирования неупорядоченных углеродных материалов представлены на рис.19. На первом этапе по высоте и ширине отражений типа  $hk0$  экспериментальной кривой  $H(s)$  для шунгита (рис.19 а) и модельной кривой  $H(s)$  (рис.19 в) подбирается число атомов в графитоподобных сетках. Затем, по положению, высоте и ширине отражений типа  $00l$  подбирается межсеточное расстояние, число сеток в пакете, соответственно (рис.19 б). В случае, если бы расположение сеток в пакетах друг относительно друга носило бы не случайный характер, а соответствовало их взаимному расположению в графите, то интерференционная функция имела вид, представленный на рис.19 г.

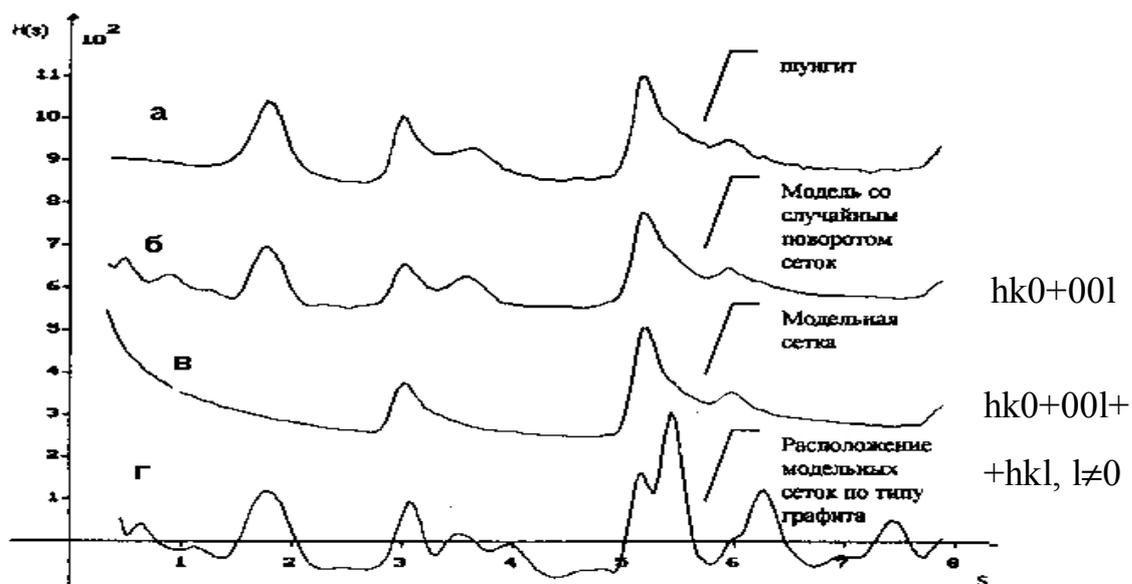


Рис. 19. Кривые  $H(s)$  для шунгита: Экспериментальная (а) и модельные (б, в, г)

В ряде неупорядоченных углеродных материалов, приведенных в табл.1 отсутствует сажа. Дифракционная картина сажи, полученной при распылении шунгита представлена на рис.20. Положение наиболее сильного отражения (рис.20) соответствует межсеточному расстоянию 3.45 А. То есть и в саже присутствуют графитоподобные слои с межсеточным расстоянием больше, чем в графите, как в неупорядоченных углеродных материалах. А ответить на вопрос о количестве атомов в сетках и числе сеток в пакетах, в принципе, может позволить метод компьютерного моделирования неупорядоченных углеродных материалов. На данной рентгенограмме (рис.20) присутствуют также линии карбида тантала TaC. Это объясняется тем, что распыляемый образец находился в танталовом держателе, и наряду с распылением шунгита происходило распыление и держателя.

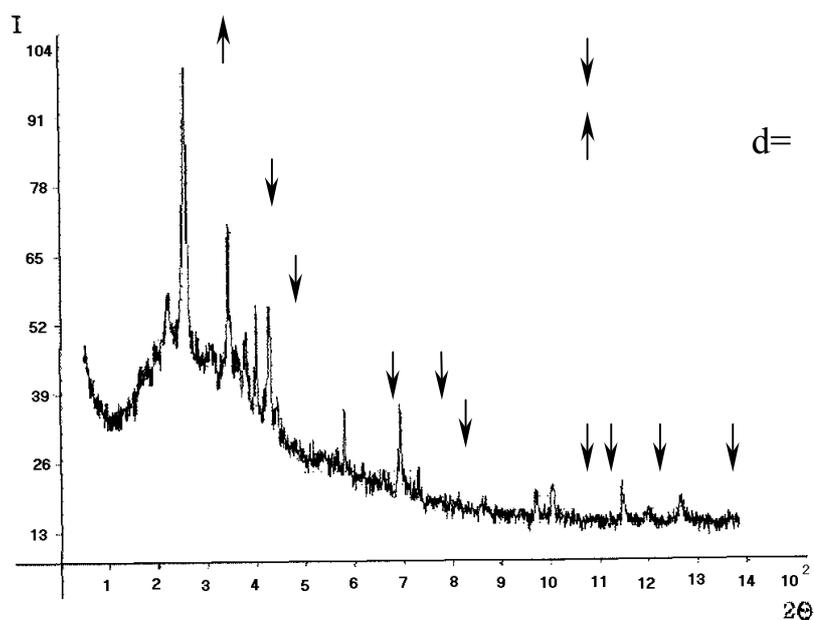


Рис. 20. Рентгенограмма сажи, полученной при распылении шунгита

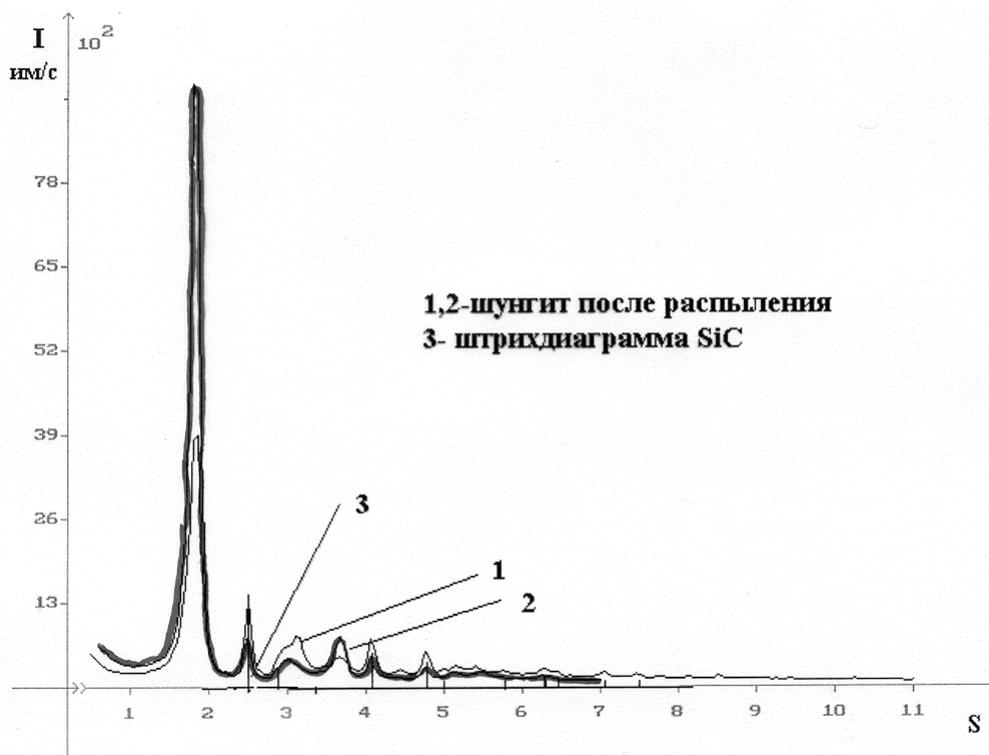
Шунгит, как углеродсодержащий материал может быть объектом плазменно-дугового распыления. Использование шунгита вместо графита при распылении может представлять интерес, поскольку шунгит дешев, в нем содержатся окислы металлов – катализаторы образования перспективных углеродных материалов.

Качественный фазовый анализ показал, что помимо углеродной составляющей в исходных образцах шунгита, содержалось до 20 % альфа кварца (рис.21).



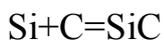
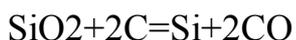
Рис. 21. Рентгенограммы: 1 – до распыления, 2 – углеродсодержащая составляющая шунгита; 3 – штрихдиаграмма  $\alpha$ -кварца

Качественный фазовый анализ образца шунгита после распыления показал, что в нем произошли изменения, заключающиеся в следующем: появились линии карбида кремния (рис.22).



*Рис. 22. Рентгенограммы: 1, 2 – шунгит после распыления;  
3 – штрихдиаграмма карбида кремния*

Образование SiC обязано протеканию в образце следующих химических реакций:



Кроме того, в самой углеродсодержащей составляющей шунгита происходят изменения: на рентгенограмме появляются максимум, соответствующий отражению (101) (рис.23). То есть появляется отражение, свидетельствующее о наличии корреляции в расположении атомов, принадлежащим разным сеткам. Известно [8], что шунгит достаточно стоек к графитизации при нагревании. Структурные изменения в нем при нагревании, выявленные на основе анализа дифракционных картин (рис.24),

могут быть проинтерпретированы следующим образом: при увеличении температуры увеличивается число атомов в графитовых сетках, увеличивается число сеток в пакетах (об этом говорят так же увеличение размеров областей когерентного рассеяния с ростом температуры (рис.25), но их взаимное расположение сеток в пакете по-прежнему остается разупорядоченным, поскольку не появляется на распределении интенсивности рассеяния дополнительных максимумов.

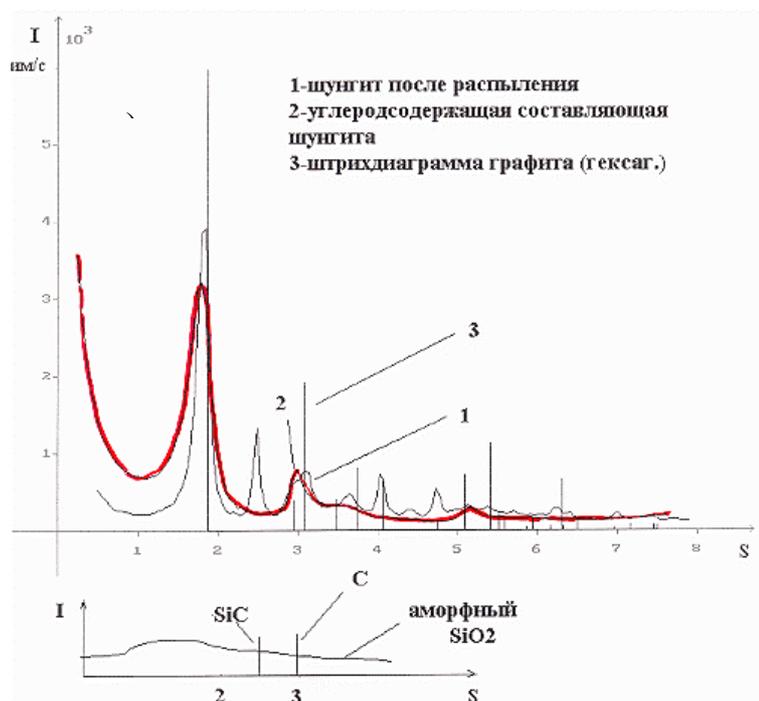
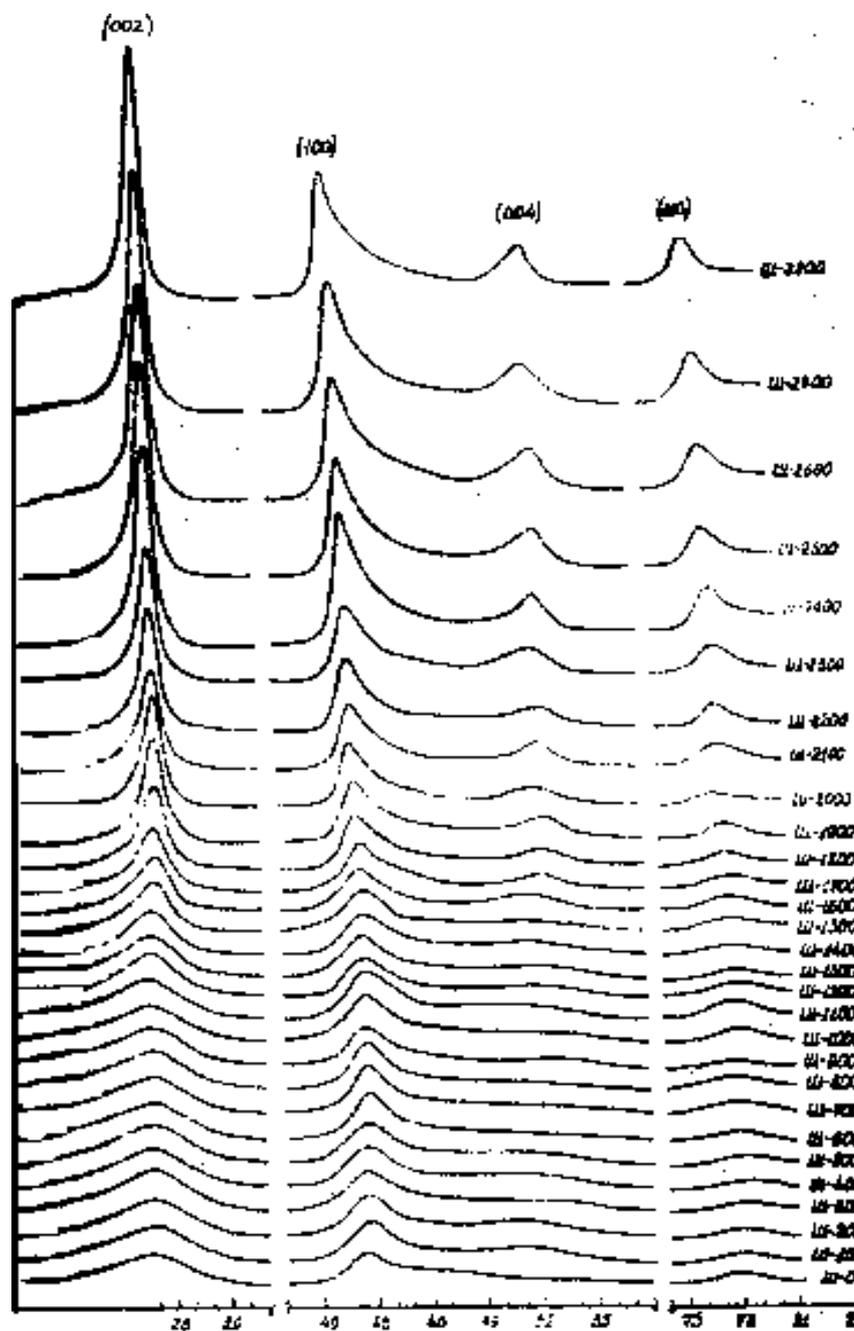


Рис. 23. (а) – Рентгенограмма шунгита после распыления – 1, углеродсодержащей составляющей исходного шунгита – 2, штрихдиаграмма графита – 3.  
(б) – Положение отражений алмазоподобной фазы и фазы SiC.



20

*Рис. 24. Дифракционные спектры I-разновидности шунгита и продуктов его термической обработки через 100<sup>0</sup>С, снятые на монохроматизированном медном излучении.*

При плазменно-дуговом распылении шунгита в вакууме на стеклянные пластинки (аморфный окисел кремния) осаждались тонкие углеродные пленки. На рентгенограммах осажденных пленок присутствовали отражения (111) карбида кремния SiC и алмаза, а так же размытое гало аморфного углерода (рис.25). По характеру проводимости пленки являлись диэлектриками.

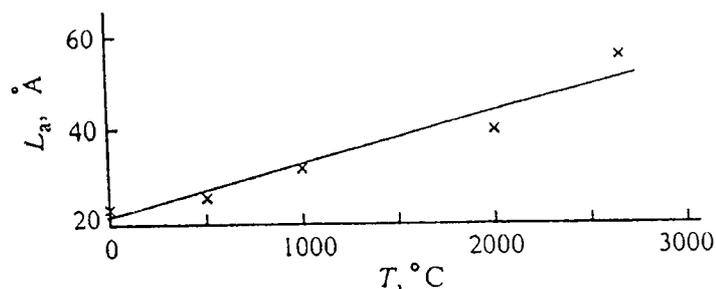


Рис. 25. Зависимость размеров микрокристаллов шунгита-I от температуры отжига образцов [8]

Относительно углеродных пленок известно следующее. Помимо плазменно-вакуумного метода их еще можно получать различными способами, в частности: детонационный синтез, газофазное химическое осаждение, метод лазерного испарения, анодное травление. Получаемые различными методами пленки по структуре могут быть от чисто алмазных до графитовых (наноразмерные графиты). Причем, эти две углеродные фазы в пленках могут сосуществовать. Так, в пленках, полученных методом детонационного синтеза, имеются частицы с алмазной структурой (ядро) размером 40-50 Å, которые окружены углеродом луковичной формы размером 4-10 Å, представляющего из себя графитоподобные слои (рис.26) [9]. На рентгенограммах таких пленок наблюдаются отражения (111) и (220) алмаза, а так же диффузное гало, соответствующее рассеянию на графитоподобной оболочке.

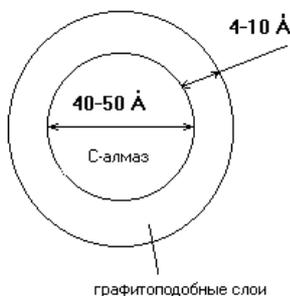


Рис. 26. Фрагмент структуры ультрадисперсного алмаза.

## Выводы:

1. Таким образом, методы рентгенографического анализа и компьютерного моделирования позволяют извлекать достаточно большую информацию о структурном состоянии вещества.
2. Кроме того, могут позволить контролировать чистоту протекания этапов технологического процесса синтеза углеродных материалов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. <http://ktf.krk.ru/courses/fulleren>
2. J. Janaki, G.V.N. Rao, V. Sankara Sastry, Y. Hariharan, T.S. Radhakrishnan, C.S. Sundar, A. Bharati, M.C. Valsakumar, N. Subramanian. Solid State Communications, Vol. 94, No. 1, pp. 37-40, 1995
3. H. Kawada, Y. Fujii, H. Nakao, Y. Murakami, T. Watanuki, H. Suematsu, K. Kikuchi, Y. Achiba, I. Ikemoto [journal] Phys. Rev. B vol.51 no. 14, p.8723-8730, 1995
4. O.A.Gudaeв, V.K. Malinovsky, A.V. Okotrub, Yu.V. Shevtov, Fullerene science and technology. V.6, N.3,1998
5. D. Reznik, C.H. Olk, D.A. Neumann, J.R.D. Copley// Physical review, Vol.52, No.1,1995, pp.116-124
6. Л.А. Алешина, А.Д. Фофанов// Рентгеноструктурный анализ аморфных материалов. Петрозаводск, 1987, 88с.
7. Л.А. Алешина, Е.А. Никитина, А.Д. Фофанов Рентгеноструктурное исследование особенностей атомного строения аморфных углеродсодержащих материалов природного и искусственного происхождения.// Национальная конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов. Сборник докладов., Т.2, Дубна, 1997
8. С.В. Холодкевич, В.И. Березкин, В.Ю. Давыдов// Физика твердого тела, 1999, т. 41, вып. 8
9. Е.А. Алексенский, М.В. Байдакова, А.Я. Вуль, А.Т. Дидейкин, В.И. Сиклицкий, С.П. Вуль// Физика твердого тела, 2000, том 42, вып. 8