

А. И. Харламов, Н. В. Кириллова, Э. А. Зайцева, В. П. Смирнов,
М. Е. Головова, Р. Алварез-Пуэбла

Новое состояние углерода: прозрачные нитевидные анизотропные кристаллы

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Н. Т. Картелем)

For the first time, carbon as transparent thread-like anisotropic crystals is obtained. Their growth is carried out under reactionary conditions ensuring the generation of atoms of carbon (and also silicon) owing to the thermal evaporation (at temperatures higher than 1000 °C) of isotropic particles of carbon (and silicon). The transparent threads of carbon are formed in parallel with the formation of thread-like and tubular nanostructures of silicon carbide. The extremely original, inherent probably only in transparent carbon, morphology of the end of thread-like crystals (the macrothread end consists of a lot of microthreads) is revealed. The chemical composition of microthreads is determined by microanalyzers (Camebax-5X-50 and Superprobe-733) and by Raman spectroscopy with an ion – argon laser.

Великое множество соединений углерода, в частности с водородом, обусловлено, прежде всего, способностью его атома образовывать цепочки С–С-связей, направления которых, как полагали ранее, непременно соответствуют одному из трех углов — $109^{\circ}28'$, 120° и 180° , отвечающих трем sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридизациям его валентных электронов. В алмазе и молекуле метана атомы соединены посредством только тетраэдрических sp^3 -гибридизированных связей, а в графите и в молекуле бензола — посредством только тригональных sp^2 -связей. Однако открытие нового аллотропного состояния углерода — фуллерена и обнаружение углеродной нанотрубки (УН) как первых одноэлементных пространственно замкнутых (неплоских) моноциклических углеродных молекул с полый сердцевинной убедительно продемонстрировали, что углы между С–С-связями в углероде могут быть несколько отличными от стандартных, в частности 120° . Отклонение (иногда называют это степенью пирамидализации sp^2 -связей), несомненно очень незначительное от 120° , вызвано кривизной графенового листа из-за шарообразной или цилиндрической формы соответствующих молекул. При этом степень пирамидализации зависит от состава, размера молекулы фуллерена и диаметра УН. Однако это не первые молекулы, в которых атом углерода образует связи под углом, отличным от стандартного. В ранее открытых насыщенных углеводородных молекулах кубана C_8H_8 и $C_{20}H_{20}$ (додекаэдрической формы, построенной из углеродных пятиугольников) углы как С–С, так С–Н-связей также отличаются от стандартного [1], но уже угла, характерного для sp^3 -гибридизации. Так, углы между С–С-связями в молекуле $C_{20}H_{20}$ отклоняются от угла в тетраэдрической молекуле метана и составляют 108 – 110° . Геометрия молекулы кубана C_8H_8 предполагает расположение всех трех С–С-связей под углом 90° . Следовательно, в пространственно замкнутых валентнонасыщенных углеродных и углеводородных структурах как новом типе молекул углы между С–С-связями в принципе должны отличаться от значений, принимаемых для обычных органических молекул в соответствии с теорией гибридизации s , p -орбиталей атома углерода. Поэтому обнаружение и синтез новых углеродных и углеводородных архитектур будет, вероятно, связан

с поиском реакционных условий, специфических для построения только строго определенной архитектуры. Образование молекул углерода C_{20} при диссоциации галогеноводорода $C_{20}HBr_{13}$ в газовой фазе, а углеводорода $C_{36}H_4$ в условиях испарения углерода при лазерной импульсной обработке графита лишь подтверждают данное соображение. Молекулы фуллерена также образуются в условиях испаряющегося углерода в процессах электродуговой и лазерной обработки графита. Однако, как мы полагаем, главным фактором, определяющим образование именно шарообразных молекул углерода, является не столько высокая температура, необходимая для генерирования атомов углерода, сколько чрезвычайно высокий градиент как по температуре (более 2000 К), так и давлению на маршруте от испарения углерода до конденсации его молекул. Поэтому столь эффективным на увеличение выхода фуллерена оказывается весь набор технологических приемов [2], направленный на повышение этого градиента, в частности расширение газа и уменьшение длины пролета фуллерена с неперенным и существенным понижением температуры подложки для его конденсации.

Как ранее нами было показано [3], заметное испарение углерода (как и кремния) происходит и при значительно более низких температурах (ниже 1100 °С) и особенно в окрестностях локального более высокотемпературного (из-за экзотермичности реакции) наночетра образования карбида кремния, что и обеспечивает рост его анизотропных частиц из атомов Si и C. Однако в данных реакционных условиях температурный градиент (не более 300 К) существует лишь в окрестностях наночетра, поэтому генерируемые атомы углерода находятся практически в безградиентных, равновесных реакционных условиях. Возможно, что атомы углерода, не достигающие наночетра роста анизотропных частиц SiC, будут образовывать C–C-связи и, таким образом, участвовать в построении углеродной архитектуры (как, например, нанотрубки или онион, так и новой), но необязательно составленной из графеновых листов. О способности участия атомов C и Si в реакции вне высокотемпературного наночетра из расплавленного кремния (на котором осуществляется рост нитевидного SiC) свидетельствует факт образования в этих же реакционных условиях SiC трубчатой структуры [3]. Среди множества высокотемпературных наночетров роста анизотропных наночастиц SiC сублимация атомов C, а также и Si с построением их анизотропных частиц может быть крайне ограниченной, поэтому обнаружение микропримесных количеств последних в продукте предполагает несколько иной подход для аттестации продукта. Напомним лишь, что уникальное открытие УН в 1991 г. Ижимом [4] состоялось благодаря использованию нестандартного метода для наблюдения уже хорошо изученного (как считалось) катодного углеродного конденсата.

Отличительная особенность проведенного нами исследования состоит в комплексном подходе к изучению морфологии частиц карбидокремниевоегo продукта не только, как это обычно бывает, на нано- и микроуровне с помощью электронной микроскопии, но и на макроуровне посредством оптической микроскопии. В поляризованном свете предоставляется уникальная возможность дополнительно, по сравнению с рентгенофазовым анализом, идентифицировать изолированную макро- или микрочастицу, содержащуюся в продукте, по типу кристаллической структуры (изотропные или анизотропные), степени кристалличности (аморфные или кристаллические), цвету и ее прозрачности. Использование кристаллооптического метода для аттестации твердофазного продукта реакции на разных стадиях ее прохождения позволяет также выявить присутствие бипродуктов (особенно содержащихся в виде микропримесей), что способствует лучшему пониманию механизма основного маршрута реакции между твердофазными реагентами. Лимитирующим в при-

менении этого метода размер анализируемых частиц не должен быть менее 2–3 мкм. Анизотропные частицы как нитевидные, так и трубчатые — наиболее подходящие объекты для изучения.

В настоящем сообщении представлены оригинальные экспериментальные результаты, показывающие, что в реакционных условиях зарождения и роста анизотропных наночастиц карбида кремния из испаряющихся атомов Si и C формируются также анизотропные макрочастицы углерода в виде прозрачных в большинстве своем окрашенных (зеленых, голубых, красных) нитей и лент.

Опыты по оптимизации условий получения прозрачных нитевидных кристаллов проведены на установке, описанной нами ранее [3], для синтеза нитевидных и трубчатых анизотропных наночастиц SiC при использовании в качестве реагентов порошкообразных Si и C. В исследовании посредством оптического микроскопа, в первую очередь, были использованы образцы SiC, синтезированные из порошков кремния и углерода, результаты изучения которых с помощью рентгенофазового анализа и электронной микроскопии были представлены и обсуждены нами ранее [3].

Продукт, полученный на разных стадиях прохождения реакции, аттестовали посредством рентгенофазового (Дрон УМ-1 с K_{α} -излучением и никелевым фильтром) и кристаллооптического (МИН 8 в поляризованном желтом (Na) свете) методов анализа. За изменением морфологии частиц продукта наблюдали посредством сканирующей (Superprobe-733) и трансмиссионной (прибор JEOL, JEM-100CX) электронной, а также оптической микроскопии. Качественный химический анализ извлеченных из продукта отдельных прозрачных макронитей осуществляли с использованием электронно-микроскопического рентгеноспектрального анализатора (Camebax-5X-50). Некоторые образцы исследовали посредством электронно-зондового микроанализатора (Superprobe-733), а также микрорамановской спектроскопии с ион-аргонным лазером (возбуждение при 514; 633 и 785 нм).

Обнаружено, что в большинстве (в 46 из 54) продуктов присутствуют, как правило, окрашенные в различные цвета анизотропные частицы (нити, ленты) длиной до 30 мм и диаметром более 30 мкм (рис. 1). Некоторые нити видны даже невооруженным глазом. Количество окрашенных нитей в каждом из образцов (при увеличении даже в 56 раз) достаточно ограничено, тогда как окрашенных изотропных частиц вообще не было обнаружено. Сопоставление данных наблюдений продуктов посредством оптической и электронной микроскопии дало основание предположить, что наиболее заметное количество окрашенных нитей образуется в тех образцах, которые, наряду с нанонитями SiC, содержат и трубчатые анизотропные наночастицы (рис. 2, *a*).

Исследование в поляризованном свете обнаруженных нитей показало, что большинство из них — это прозрачные двупреломляющие (анизотропные) кристаллы с преимущественно направленной кристаллизацией (угасание волнистое). Примечательно, что направление кристаллизации по длине нити иногда кардинально меняется, что сказывается на изменении морфологии частицы. Лишь только некоторые из нитей монокристаллические (гаснут одновременно). Все (более 50) исследованные макронити характеризуются практически одним и тем же значением коэффициента двупреломления (n), равным примерно 1,575–1,580, что наиболее близко к значению n кварца ($1,554n_g$ и $1,543n_p$). Отметим, что SiC, Si, и SiO, образование которых, также как и кварца, в данных реакционных условиях можно было бы считать вполне допустимым, характеризуются значительно более высоким n (более 2,3), а β -SiC, SiO и Si, к тому же, кубические (изотропные, а не анизотропные) кристаллы. К сожалению, провести химический и (или) рентгенофазовый анализ макронитей

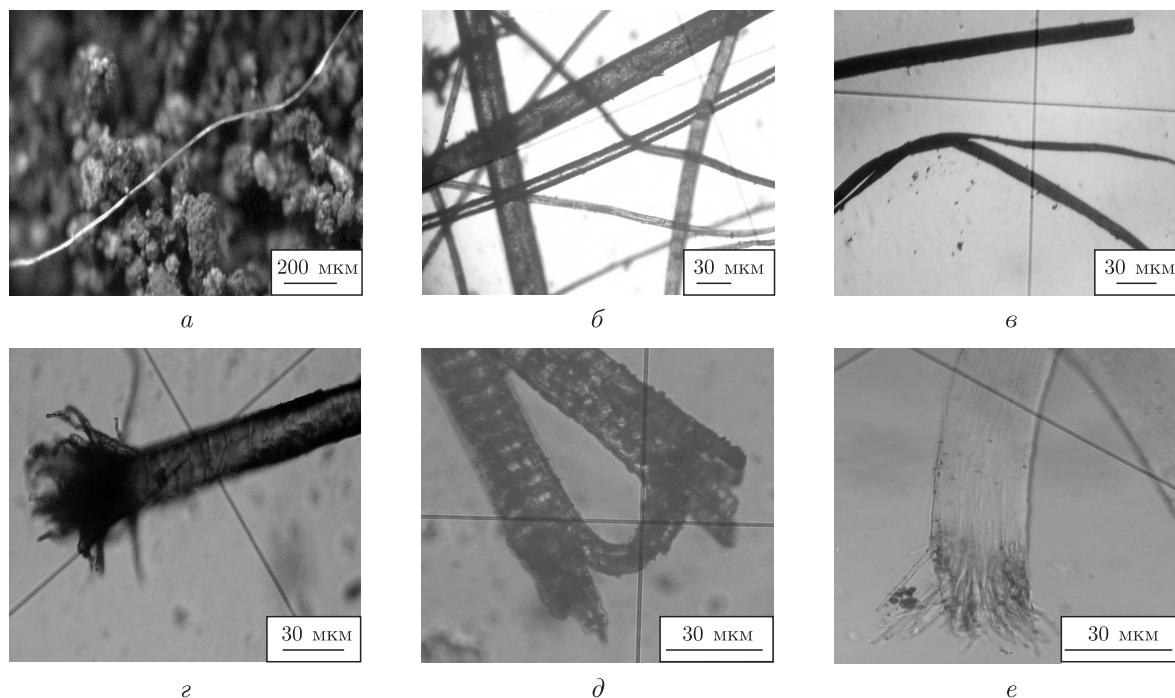


Рис. 1. Изображения оптической микроскопии прозрачного нитевидного углерода: *a* — нахождение нити в карбидокремниевом продукте; *б* — извлеченные из нескольких карбидокремниевых продуктов нити в основном коричневого цвета; *в* — прозрачные окрашенные ленты; *г* — один из концов прозрачной красной нити; *д* — структура коричневой нити в разломе; *е* — изображение прозрачной нити в иммерсионной жидкости с коэффициентом двупреломления, равным 1,546

пока не представляется возможным из-за их малого количества. Поэтому химический состав только отдельных разного цвета макронитей был оценен с помощью рентгеноспектрального анализатора (Сamebax). Видно (рис. 3), что основным элементом нитей является углерод. Углерод присутствует в наибольших количествах в каждой из исследованных (более 15) образцах. В то же время, кремний и кислород содержатся не во всех макронитях и лишь в примесных количествах. Электронно-зондовый микроанализ макронитей (см. рис. 2, б) на Superprobe-733 также показал, что углерод содержится во всех 5 исследованных образцов, тогда как кремний в двух макронитях вообще не обнаружен.

С другой стороны, из микрорамановских спектров следует (рис. 4), что прозрачная макронить не соответствует кварцу несмотря на близость значений их коэффициентов двупреломления, поскольку ни на одной из трех кривых не проявляется даже основной, наиболее интенсивный пик (примерно 125 см^{-1}), характерный для кварца [5]. Отсутствуют также и менее интенсивные линии кварца (при 275 и 475 см^{-1}). Вместе с тем, едва, но заметны пики при 530 и 300 см^{-1} . Если учесть, что для кремния линия при 521 см^{-1} является главной [6], а при 300 см^{-1} — сопутствующей, то можно предположить, что наблюдаемые в спектрах линии относятся к Si-содержащему соединению. Отметим, что основные пики, характерные для $\beta\text{-SiC}$, проявляются при 789 и 972 см^{-1} [6, 7].

Уникальным в морфологии обнаруженных прозрачных макронитей углерода является структура одного из их концов (см. рис. 1, 2, б), что, несомненно, проливает свет не только на микроструктуру всей нити, но и на механизм ее формирования. В разломе нити также видны отдельные меньшего диаметра нити и, следовательно, углеродные макронити, по

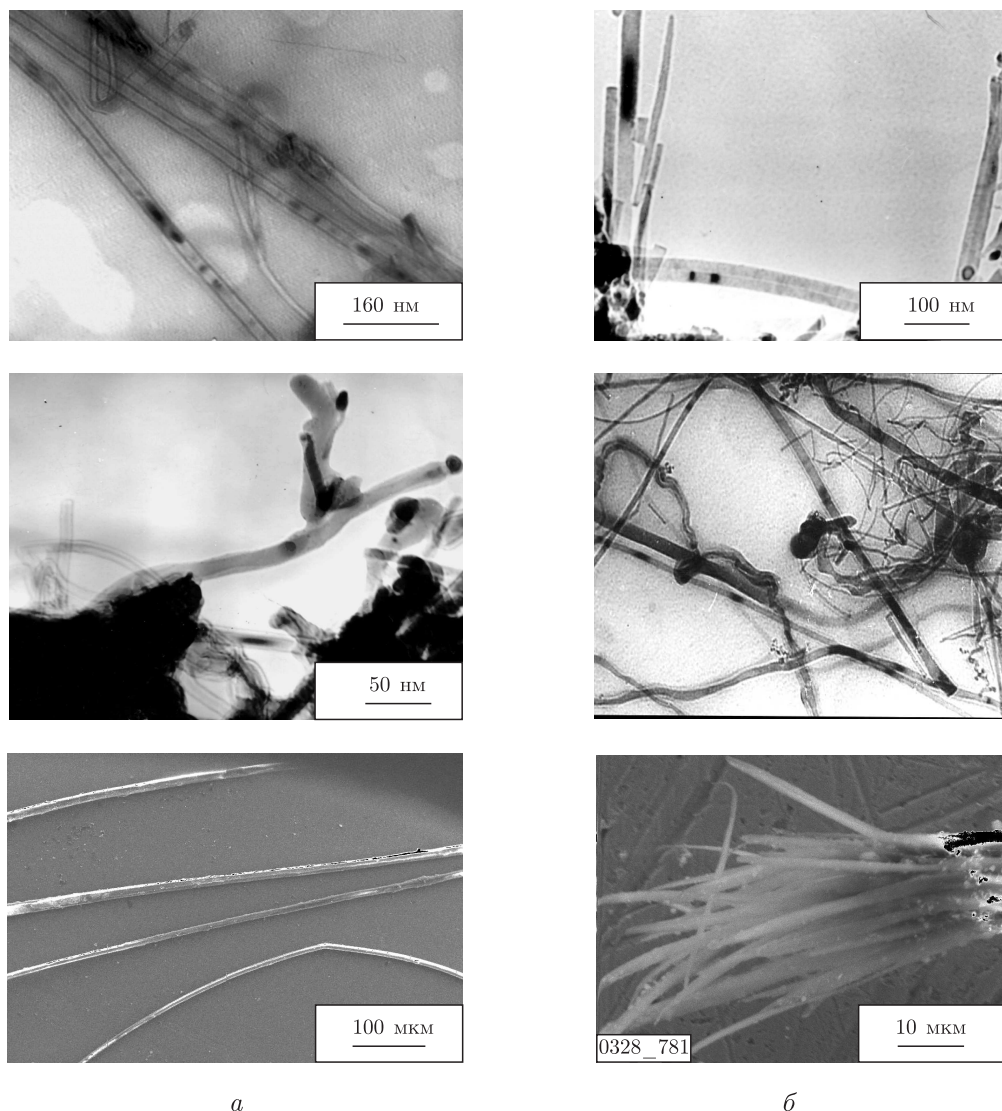


Рис. 2. Изображения сканирующей (а) и трансмиссионной (б) электронной микроскопии макронитей (а) и наноструктур (б), обнаруженных в нанонитевидном карбиде кремния

сути, являются канатами. Окончание микронитей свечкообразное, но иногда и в форме крючка. Не исключено, что микронити в действительности являются трубками.

Таким образом, нами впервые обнаружено новое состояние углерода в виде прозрачных нитевидных анизотропных кристаллов. Их рост протекает параллельно с формированием нитевидных и трубчатых наноструктур SiC из атомов Si и C. Следует отметить, что первый обнаруженный нами факт образования нанотрубок карбида кремния, был затем подтвержден в работах [8–11]. Более того, в статье [11] убедительно показано, что нанотрубки SiC, формируемые при температурах менее 1000 °С на поверхности кремния при взаимодействии SiO и многостенных УН, имеют слоистую структуру, в которой межслоевое расстояние заметно (увеличено на 0,10–0,20 нм) отличается от расстояния между {111}-слоями в β -SiC (0,25 нм). В соответствии с валентным состоянием атомов кремния и углерода, определенных из спектров потерь низкоэнергетических электронов, авторы [11] заключили,

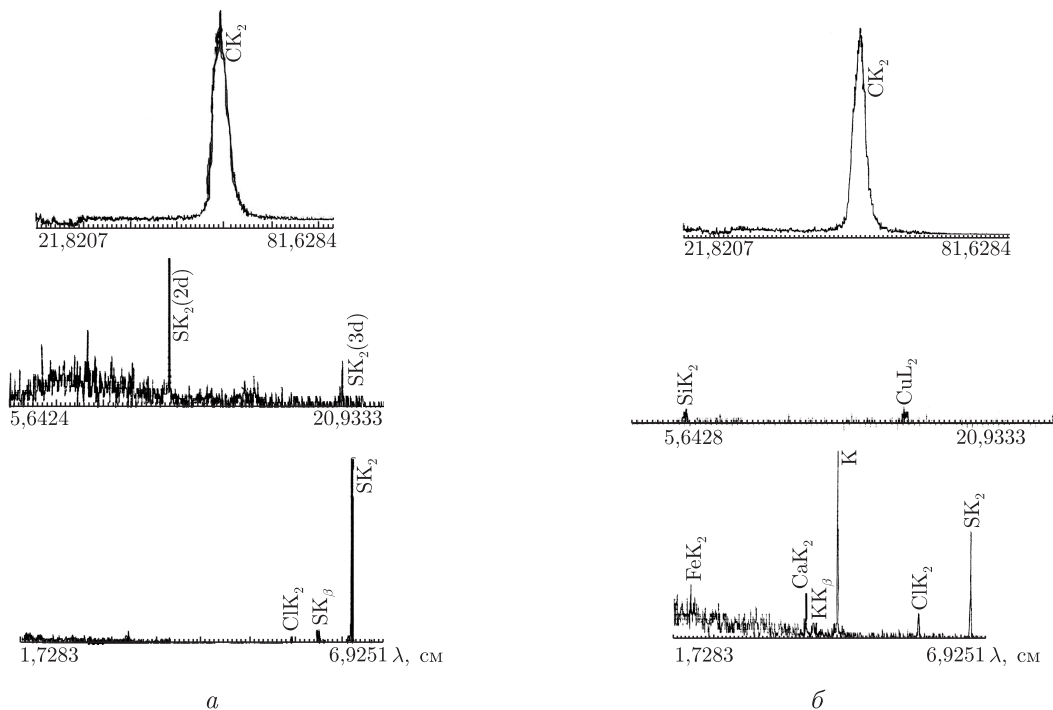


Рис. 3. Спектры рентгеноспектрального микроанализа (а, б) двух прозрачных нитей углерода

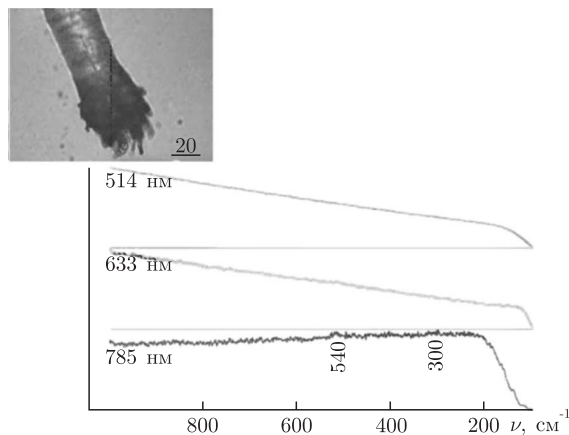


Рис. 4. Рамановские спектры прозрачной макронити

что в полученной нанотрубке реализуется π -связь между атомами Si и C и потому слоистые нанотрубки SiC — это новый политип карбида кремния. Нельзя здесь оставить без внимания, что эти столь убедительные экспериментальные результаты по описанию именно слоистой структуры нанотрубок SiC, в работе [12] подвергаются сомнению, в некоторой степени эти результаты даже искажаются. Авторы [12] полагают, что, поскольку “существование одного или нескольких изолированных плоских SiC-слоев ни разу экспериментально не обнаружено”, то приведенные в статье [11] данные о слоистой структуре нанотрубки “нельзя считать доказательством существования обычных слоистых SiC нанотрубок”. Аргумент более, чем сомнительный [12]. Отдельные “изолированные плоские слои” углерода

(графеновые листы) все еще экспериментально не обнаружены, хотя одностенные и многостенные УН уже банальны. Еще раз отметим, что все необходимые экспериментальные результаты, которые могут указывать, что SiC нанотрубка имеет слоистую структуру, в [11] приведены. Поскольку статья [12], в принципе, содержит чрезвычайно много неточностей, в том числе и в химическом отношении, полагаем, что ее авторы выбрали не столь удачный объект для анализа чужих экспериментальных результатов.

1. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. – Москва: Техносфера, 2004. – 336 с.
2. Трефилов В. И., Щур Д. В. Фуллерены – основа материалов будущего. – Киев: Изд-во АДЕФ, 2001. – 148 с.
3. Харламов А. И., Кириллова Н. В., Каверина С. Н. Полые наноструктуры карбида кремния // Теорет. и эксперим. химия. – 2002. – **38**, № 4. – С. 232–237.
4. Iijima. S. Helical microtubules of graphite carbon // Nature. – 1991. – **354**. – P. 56–581.
5. Furuichi H. Transformation of SiO₂ to amorphous state by shearing // Phys. Rev. B. – 2003. – **64**. – P. 075414–075418.
6. Kholmantov I., Kharlamov A. I., Milani P. et al. A Simple Method for the Synthesis of Silicon Carbide Nanorods // J. Nanosci. and Nanotechnol. – 2002. – **2**, No 5. – P. 453–456.
7. Wei B. Q., Ward J. W., Vajtai R. et al. Simultaneous growth of silicon carbide nanorods and carbon nanotubes by chemical vapor deposition // Chem. Phys. Let. – 2002. – **354**. – P. 264–268.
8. Keller N., Pham-Huu C., Ehret G. et al. Synthesis and characterization of medium surface area silicon carbide nanotube // Carbon. – 2003. – **41**. – P. 2131–2139.
9. Taguchi T., Igawa N, Yamamoto H. Synthesis of Silicon Carbide Nanotubes // J. Am. Ceram. Soc. – 2005. – **8**. – P. 459–461.
10. Pham-Huu C., Keller N., Ehret G. et al. The first Preparation of Silicon Carbide Nanotubes by Shape Memory Synthesis and Their Catalytic Potential // J. Catalysis. – 2001. – **200**. – P. 400–410.
11. Sun X. H., Li C. P., Wong W. K. et al. Formation of Silicon Carbide Nanotubes and Nanowires via Reaction of Silicon (from Disproportionation of Silicon Monoxide) with Carbon Nanotubes // Ibid. – 2002. – **124**. – P. 14464–14471.
12. Покропивный В. В., Силенко П. М. Нанотрубки и нанотрубчатые волокна из карбида кремния: синтез, стабильность, структура и классификация // Теорет. и эксперим. химия. – 2006. – **42**, № 1. – С. 3–13.

*Институт проблем материаловедения
им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев
Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко
Университет Виндзор, Канада*

Поступило в редакцию 06.11.2006