

УДК 661.666:541.7:535.21

ФИЗИКА

В. И. КАСАТОЧКИН, В. В. САВРАНСКИЙ, Б. Н. СМИРНОВ,
В. М. МЕЛЬНИЧЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБИНА, КОНДЕНСИРОВАННОГО ИЗ ПАРОВ УГЛЕРОДА

(Представлено академиком А. М. Прохоровым 16 XI 1973)

Как было показано ранее (1), пары углерода, возогнанные при облучении пирографита лазерным пучком света, конденсируются в виде белого углеродного осадка на поверхности экрана из разных материалов. Методом электронной микродифракции было установлено, что в углеродном осадке содержатся монокристаллические частицы третьей аллотропной кристаллической формы углерода, сходные по кристаллической структуре с монокристаллами карбина, получаемого дегидрополиконденсацией ацетилена (2).

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования морфологии и кристаллической структуры карбина, полученного конденсацией углеродных паров на экранах из пирографита и стекла.

На рис. 1а приводится снимок, полученный на сканирующем электронном микроскопе с углеродной пленки, осажденной на поверхности полированной пирографитовой пластинки. Пленка углерода была получена из паров углерода, возогнанного при облучении лазерным пучком другой пластинки пирографита, использованной в качестве источника углеродных паров. Для возгонки паров углерода был использован неодимовый лазер с энергией в импульсе 500 дж в режиме свободной генерации при длительности импульса $1 \cdot 10^{-3}$ сек. На снимке отчетливо воспроизводится сферическая форма углеродных частиц, иллюстрирующая особенности роста частиц белого углерода из газовой фазы. На рис. 1 приводятся также типичные изображения в просвечивающем электронном микроскопе частиц механически диспергированных образцов углеродного осадка. Наряду с плотными, хорошо ограниченными кристаллическими частицами имеются прозрачные частицы с тонкой структурой анизотропной сетки волокнистого характера (рис. 1б).

На изображениях диспергированных углеродных осадков встречаются также частицы в виде волокна (рис. 1в) с внутренними уплотнениями. Эти наблюдения дают основание предположить, что плотные частицы образуются укладкой субмикроскопических волокнистых частиц.

Углеродные осадки изучались методом электронной микродифракции монокристаллических частиц, а также электронной дифракцией поликристаллических образцов. Не все частицы, исследованные методом электронной микродифракции, дают дифракционную картину кристаллов. На многих из них наблюдается рассеяние жидкостного типа. Значит, значительная доля частиц в образцах углеродного осадка имеет стеклоподобную аморфную структуру.

На рис. 2 представлена типичная точечная дифракционная картина базисной плоскости обратной решетки кристалла карбина с гексагональной симметрией расположения дифракционных пятен. Дифракционные кольца на снимке возникают от эталонной пленки золота, полученной испарением.

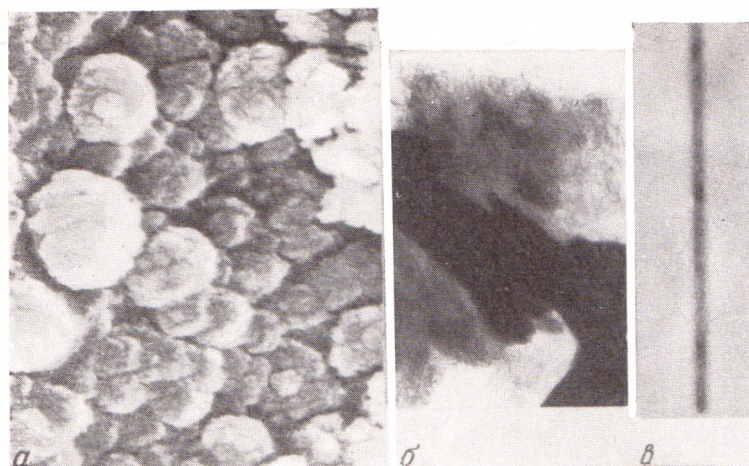


Рис. 1. *a* – Снимок углеродного осадка на сканирующем электронном микроскопе, 2000 \times ; *б* – электронномикроскопическое изображение волокнистой сетки на просвет 40 000 \times ; *в* – электронномикроскопическое изображение волокна, 80 000 \times

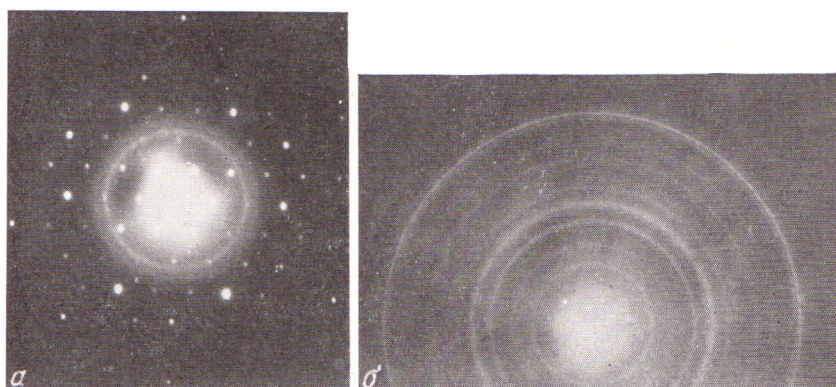


Рис. 2. *a* – Снимок электронной микродифракции монокристаллической частицы; *б* – электронограмма порошка

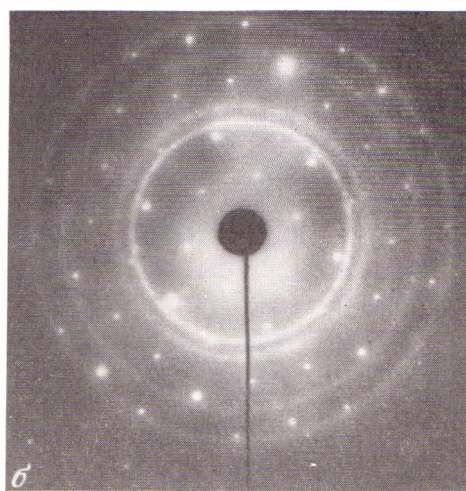
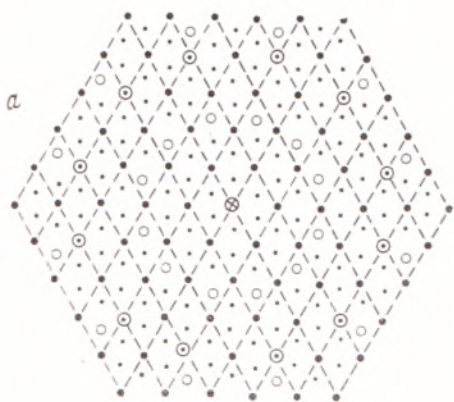


Рис. 3. *a* – Дифракционная картина, рассчитанная для двойника графита; *б* – снимок электронной микродифракции карбида

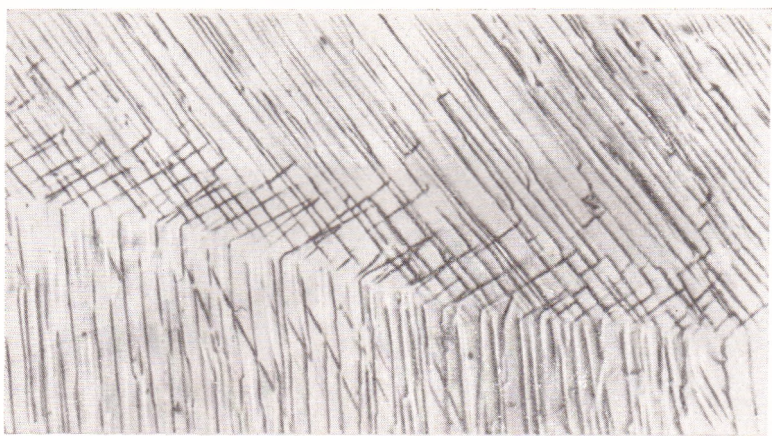


Рис. 1. Выявление приграничных районов на деформационном рельефе при низкотемпературной деформации, 500×

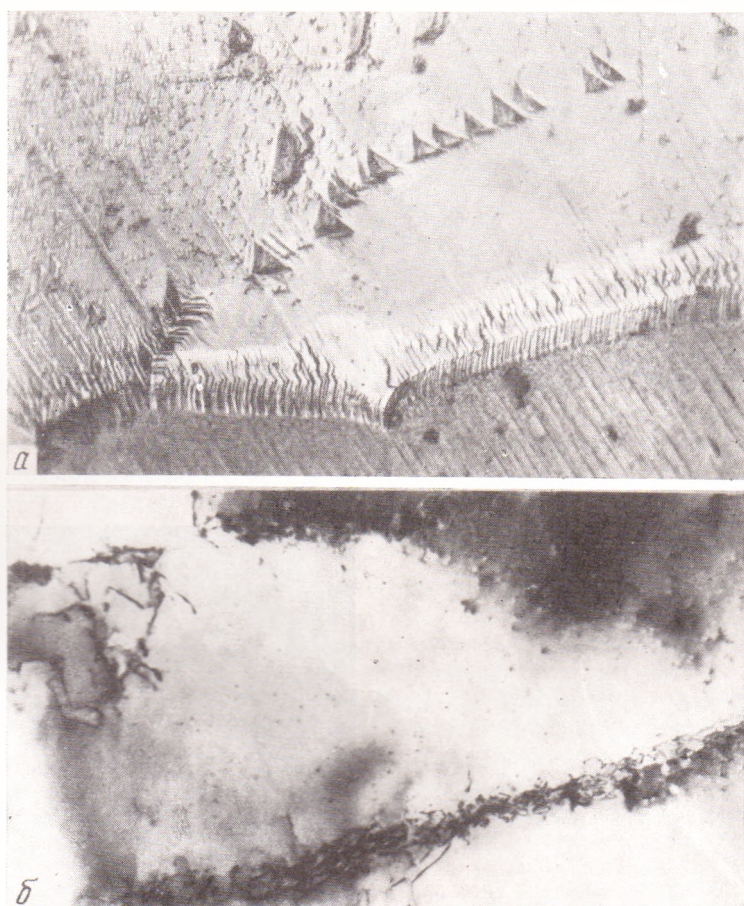


Рис. 2. Структура в районе мигрирующей границы: а — внизу — высокоугловая граница, сверху — ряд ямок травления обозначает старое положение мигрирующей границы и соответствует малоугловой наследственной границе как результату локализации деформации в приграничных районах, 440×; б — дислокационное строение наследственных границ, 30 000×

В табл. 1 приводятся межплоскостные расстояния d_{hkl} и индексы hkl отражающих плоскостей. Параметр a гексагональной решетки кристалла характеризуется величиной $a=9,11$ Å. Однако на других снимках того же образца углеродного осадка получается иной набор межплоскостных расстояний, отвечающий другой величине параметра a . Для разных монокристаллических частиц нами были определены следующие величины параметров: $a_1=8,24$; $a_2=8,80$; $a_3=8,94$; $a_4=9,02$; $a_5=9,11$ Å.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния кристаллической модификации карбина

	d_{hkl} , Å	hkl		d_{hkl} , Å	hkl
1	4,56	11.0	9	1,05	71.0
2	2,63	30.0	10	0,995	63.0
3	2,28	22.0	11	0,911	55.0
4	1,72	41.0	12	0,877	90.0
5	1,52	33.0	13	0,861	82.0
6	1,52	60.0	14	0,818	74.0
7	1,26	52.0	15	0,759	86.0
8	1,14	44.0	16	0,749	101.0

Ранее (², ³) были определены величины параметра a гексагональной ячейки карбина, синтезированного из ацетилена: $a=4,76$; $a=5,08$ и $a=5,16$ или, учитывая множитель $3^{1/2}$, соответственно 8,24; 8,80 и 8,94 Å. Для природного и синтетического белого углерода (⁴, ⁵) (чаоита), сходных с карбином по кристаллической структуре, методами рентгеновской и электронной дифракции была определена величина $a=8,94$ Å. Кроме того, для «углерода VI» (⁶), образующегося рядом с чаоитом в кратере графита при облучении лазерным пучком света, была определена $a=5,33$ Å или $a \cdot 3^{1/2}=9,23$ Å. Отсюда можно сделать вывод, что кристаллическая структура третьей аллотропной формы углерода (карбина) характеризуется целым рядом модификаций с относительно близкими параметрами a гексагональной ячейки.

При изучении кристаллической структуры и свойств карбина была предложена (²) принципиальная схема химического строения, согласно которой третья аллотропная кристаллическая форма углерода (карбин) состоит из параллельно ориентированных цепочек углеродных атомов с sp -гибридизацией валентных электронов в виде прямолинейных макромолекул полиинового ($-C \equiv C - C \equiv C - \dots$) или кумуленового ($=C=C=C= \dots$) типов.

Прямым доказательством цепной природы углерода в карбине служит наблюдаемая в комбинационных спектрах белого углерода (чаоита) полоса при 2140 см^{-1} (⁷), отвечающая валентным колебаниям тройной сопряженной связи ($-C \equiv C - \dots$). Альтернирование в сопряженной системе тройных связей зависит от длины макромолекулы. Изменение распределения электронной плотности и длин связей вдоль атомной цепочки, а следовательно, ее эффективного диаметра в зависимости от молекулярного веса может служить одним из факторов, определяющих дискретный набор параметра a кристаллических модификаций карбина. Различия в альтернировании, как следует предполагать, служат также препятствием кристаллизации цепного углерода.

Характер электронограммы порошка (рис. 2б) с хорошо разрешенными резкими линиями не согласуется с возможным предположением об образовании твердых растворов. Результаты расчета электронограммы показывают, что в состав изученного образца входят в преобладающем количестве ранее идентифицированные α - и β -модификации карбина с параметрами гексагональной ячейки $a_\alpha=8,94$; $c_\alpha=15,36$ и $a_\beta=8,24$ и $c_\beta=7,68$ Å.

Полученные результаты раскрывают некоторые особенности процесса конденсации паров углерода, возогнанного лазерным пучком света.

Как было показано (⁸), концентрация длинных молекулярных цепочек в углеродных парах возрастает с повышением температуры испарения углеграфитового материала. При быстрой конденсации высокотемпературных паров углерода на холодной поверхности экрана, как показывают полученные нами данные, часть молекулярных цепочек фиксируется в виде частиц углеродного стекла. Другая их часть релаксирует в осадке с возможным продольным химическим ростом, в более длинные молекулярные цепочки и образует монокристаллические частицы.

В нашем исследовании, так же как и в исследованиях других авторов, используется электронная микродифракция в качестве одного из тестов идентификации монокристаллов карбина и методов исследования его кристаллической структуры. Нами рассмотрен вопрос о возможных других причинах возникновения дифракционной картины, подобной картине карбина. Одной из возможностей возникновения рефлексов, отвечающих большим периодам решетки, является двойникование микрористаллов графита. Предполагается (⁹), что первично дифрагированный луч претерпевает вторичное рассеяние на части монокристалла графита, повернутой относительно исходного вокруг оси *c* на определенный угол φ .

Дифракционная картина в общем случае будет иметь весьма сложный вид из-за наличия двух полупериодов, пропорциональных $3^{-1/2} \sin^{1/2} \varphi$ и $\cos^{1/2} \varphi$. Правильная гексагональная сетка получится, если отношение этих полупериодов равно рациональной дроби

$$\frac{\sin^{1/2} \varphi}{3^{1/2} \cos^{1/2} \varphi} = \frac{m}{n},$$

где *m*, *n* — любые целые числа.

Параметр *a* получающейся сетки определяется соотношением

$$a = a_{\text{гп}} (n^2 + 3m^2)^{1/2}.$$

Возможные значения второго множителя для рациональных углов двойникования равны: $1^{1/2}$, $7^{1/2}$, $13^{1/2}$, $19^{1/2}$ и т. д. В частности, углу двойникования $27^\circ 48'$ соответствует параметр

$$a = a_{\text{гп}} \cdot 13^{1/2} = 8,87 \text{ \AA}.$$

На рис. 3а точками изображена дифракционная картина по данным расчета рассеяния электронов на двойнике графита и в том же масштабе на рис. 3б — электронный микродифракционный снимок, полученный нами на монокристалле модификации карбина с $a = 8,94 \text{ \AA}$. Сравнение показывает, что

1) На реальной дифракционной картине карбина наблюдается лишь небольшая доля дифракционных пятен, близких для двойника графита. На рисунке они отмечены точками, расположенными на пересечении пунктирных прямых.

2) На электронограмме карбина отсутствуют основные рефлексy графита от плоскостей с индексами 10.0 ($d_{100} = 2,13 \text{ \AA}$) и 20.0 ($d_{200} = 1,06 \text{ \AA}$). На рис. 3а они отмечены большими светлыми кружками.

3. Рассчитанная величина параметра решетки графитового двойника $a = 8,87 \text{ \AA}$ меньше наблюдаемого ($8,94 \text{ \AA}$) и выходит за пределы допустимой ошибки измерения. Разница в значениях параметра возрастает для других изученных модификаций карбина.

4) Двойникованием графита вообще невозможно объяснить наличие кристаллических модификаций карбина.

К этому следует добавить, что двойникование кристаллов графита не может резко изменить физические свойства графита. Карбин отличается

белым цветом порошка, высокой плотностью, значительно превышающей плотность графита и т. д.

Рассмотрение вопроса приводит к выводу, что точечная дифракционная картина, получаемая методом электронной микродифракции, служит надежным методом идентификации карбина и его исследования.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
31 X 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Касагочкин, В. В. Савранский и др., ДАН т. 201, № 5, 1104 (1971).
² В. И. Касагочкин, А. М. Сладков и др., ДАН, т. 177, № 2, 358 (1967). ³ В. И. Касагочкин, Т. М. Бабчиницер и др., ДАН, т. 184, 353 (1969). ⁴ A. El Goresy, G. Donney, Science, v. 161, 363 (1968). ⁵ A. G. Whittaker, P. Z. Kintner, Science, v. 165, 589 (1969). ⁶ A. G. Whittaker, G. M. Wolten, Science, v. 178, 54 (1972). ⁷ R. Kammerck, M. Nakamizo, P. L. Walker, IX Conf. on Carbon, U. S. A., June, 1973. ⁸ F. M. Wachi, D. E. Gilmartin, Carbon., v. 8, 141 (1970). ⁹ В. Г. Нагорный, А. П. Набатников и др., Тез. Всесоюз. конфер. по электронной микроскопии, Тбилиси, 1973.