

Новый способ синтеза нанокристаллов кубического углерода C₈

Н.С. Сухина, А.А. Жохов, В.М. Масалов,
И.И. Зверькова, С.С. Хасанов, Г.А. Емельченко
Институт физики твердого тела Российской академии
наук (ИФТТ РАН)
г. Черноголовка, Российская Федерация
emelch@issp.ac.ru

И.И. Ходос
Институт проблем технологии микроэлектроники и
особочистых материалов Российской академии наук
(ИПТМ РАН)
г. Черноголовка, Российская Федерация
khodos@iptm.ru

Аннотация - В данной работе мы синтезировали нанокристаллы (НК) кубического углерода C₈ путем карбонизации и осаждения паров антрацена на различные подложки. Методами электронной микроскопии высокого разрешения и электронной дифракции изучена морфология и структура полученных НК. Показано, что нанокристаллы C₈ имеют ОЦК решетку с параметром элементарной ячейки $a = (4.08 \pm 0.02) \text{ \AA}$.

Abstract - In this paper, we synthesized C₈ nanocrystals (NCs) by carbonization and deposition of anthracene vapor onto various substrates. The morphology and structure of the obtained NCs were studied by the methods of high-resolution electron microscopy and electron diffraction. It is shown that C₈ nanocrystals have bcc lattice with $a = (4.08 \pm 0.02) \text{ \AA}$ cell parameter.

Key words —Nanocrystal, carbon, bcc structure, phase C₈, anthracene.

I. ВВЕДЕНИЕ

Среди большого количества углеродных фаз, активно исследуемых последние годы, таких как графен, фуллерен, углеродные нанотрубки, алмаз, существует редко встречающаяся фаза, которая имеет плотность больше, чем у алмаза, – C₈. Впервые эта фаза была обнаружена в углеродных пленках, полученных при конденсации потоков углеродной плазмы в вакууме [1,2]. К настоящему времени появились несколько работ по получению нанокристаллов (НК) фазы C₈. В работе [3,4] нанокристаллы C₈ были синтезированы при лазерной абляции аморфной углеродной пленки под слоем воды. Углеродные квантовые точки со структурой фазы C₈ диаметром около 2 нм синтезированы при низкотемпературной карбонизации сахара в олеиновой кислоте [5]. В недавней работе [6] авторы синтезировали НК фазы C₈ и алмаза гидротермальным методом. Авторы [6] показали, что НК C₈ и алмаза демонстрируют обратимый фазовый переход (C₈ ↔ алмаз) при изменении pH раствора (основной ↔ кислотный). Следует отметить, что при синтезе фазы C₈ даже аналогичными методами нет их полной структурной идентичности, как например, в работах [3,4]. Дальнейшее изучение условий синтеза фазы C₈, ее структуры и свойств является важным и перспективным направлением исследований, учитывая

особенности структуры и потенциально уникальные свойства этой фазы.

В данной работе мы синтезировали нанокристаллы кубического углерода C₈ путем карбонизации и осаждения паров антрацена на различные подложки. Методами электронной микроскопии высокого разрешения и электронной дифракции изучена морфология и структура полученных НК.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по карбонизации и осаждению углерода на подложки проводили в трубчатом реакторе из кварцевого стекла, установленном горизонтально в печи с протоком инертного газа через реактор. Подложки устанавливали в центре реактора при температуре 900 °С. В качестве подложек использовали пластины из кварцевого стекла SiO₂ и сапфира Al₂O₃. Порошок антрацена был установлен в кварцевой кювете на входе реактора при температуре 220-240 °С. В качестве газ-носителя использовали азот, скорость протока составляла около 1 мл/сек. Длительность процесса осаждения составляла 5-15 минут. Структуру и морфологию полученных пленок изучали методами рентгенофазового анализа (SIEMENS D-500, излучение Cu-K_{α1}) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения (JEM-2100).

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлено электрон-микроскопическое изображение образцов после диспергирования в спиртовом растворе углеродной пленки, осажденной на сапфировой подложке. На рис. 1а изображен общий вид НК C₈, объединенных в группы примерно по десятку частиц в каждой. Морфологически наночастицы представляют собой пластины с размерами от 5 нм до 25 нм. На рис. 1б показаны картины прямого разрешения атомной решетки этих образцов. Большинство нанокристаллов демонстрирует решетку с межплоскостными расстояниями 0.29 нм, соответствующими плоскостям (011), и 0.204 нм, соответствующими плоскостям (200). На Рис. 1с представлена картина электронной дифракции НК C₈ с участка, показанного Рис. 1а.

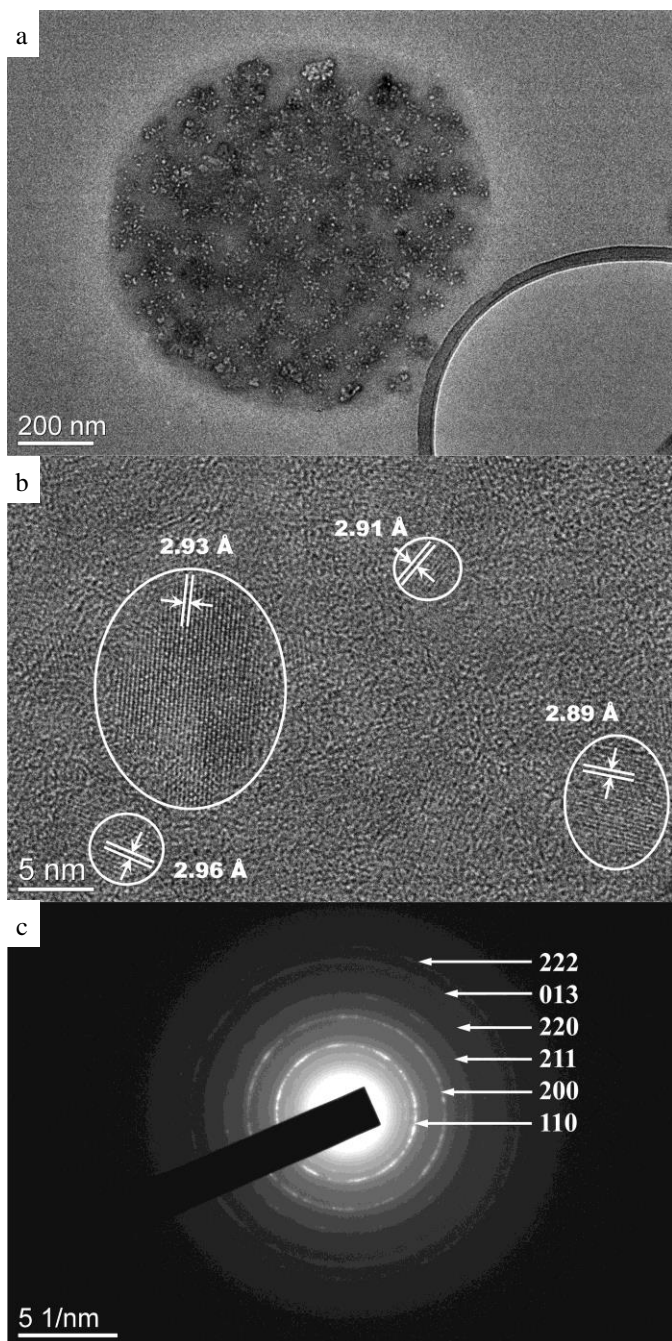


Fig. 1. (a) TEM image of as-prepared C_8 NCs. (b) HRTEM image of C_8 NCs. (c) SAED pattern of C_8 NCs.

Дифракционная картина подобна таковым в работах [5,6]. Расчеты электронограммы представлены в таблице 1. Следует отметить пропорциональный сдвиг всех экспериментальных межплоскостных расстояний в сторону уменьшения по сравнению с литературными данными [1,2]. Статистический коэффициент пропорциональности, оцененный по 22 экспериментальным значениям межплоскостных расстояний, составил 0.954 ± 0.3 %. Погрешность измерений абсолютных значений межплоскостных расстояний с учетом данных стандартного образца (НК

TABLE I.

Электронограмма углеродной фазы C_8				
hkl	$d, \text{Å}$ <i>exp.</i>	I <i>exp.</i>	$d, \text{Å}$ <i>PDF 72-2091</i>	I, C_8 <i>PDF 72-2091</i>
110	2.90	Оч. сильная	3.02642	999
200	2.04	Сильная	2.14000	473
211	1.67	Слабая	1.74730	45
220	1.44	Слабая	1.51321	44
013	1.29	Слабая	1.35345	199
222	1.18	Слабая	1.23553	3

Ау) составила 3 %. Это значит, что отклонение экспериментальных значений в табл. 1 от литературных данных является значимым. Индексы плоскостей удовлетворяют ОЦК решетке. Параметр элементарной ячейки в рамках кубической ОЦК решетки, рассчитанный по экспериментальным значениям межплоскостных расстояний в табл. 1, равен $a = 4.08 (0.02) \text{ \AA}$.

Некоторое уменьшение параметра решетки НК C_8 в нашей работе (4.08 \AA) по сравнению с приведенным в работах [1,2] значением 4.28 \AA можно объяснить влиянием различных термодинамических условий синтеза в наших экспериментах и в цитируемых работах. Так в работах [1,2] осаждение потока углерода происходит на холодную подложку. Гидротермальный синтез НК C_8 [6] проводится при температуре $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Авторы [3] демонстрируют близкий нашему значению параметр решетки 4.19 \AA для НК C_8 , полученных при импульсном лазерном нагреве интерфейса углерод-вода. Все эти вариации параметра решетки НК C_8 указывают на влияние условий синтеза на формирование структуры фазы C_8 .

Рентгенофазовый анализ порошков, осажденных на подложки сапфира, выявил пик в форме гало с максимумом при 0.35 nm и полушириной 5.5 градусов, что соответствует наноразмерному графитоподобному углероду. На дифрактограмме порошка с подложки из кварцевого стекла к широкому гало добавились рефлексы от кристаллов кристобаллита, которые образовались при нагреве подложки. Выявить дифракционные рефлексы нанокристаллов C_8 удалось только после диспергирования порошка и отделения мелкой фракции из суспензии.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложен новый простой способ синтеза кубических нанокристаллов фазы C_8 . Показано, что при карбонизации паров антрацена происходит осаждение углеродной пленки на подложку с образованием в ней пластинчатых нанокристаллов C_8 размером $5\text{-}25 \text{ nm}$. Анализ электронограмм и электронно-микроскопических изображений прямого разрешения решетки подтвердил образование углеродных нанокристаллов C_8 объемноцентрированной кубической структуры с параметром элементарной ячейки $4.08 (0.02) \text{ \AA}$.

Дальнейшее развитие предложенного способа даст возможность синтеза новых углеродных наноматериалов.

ACKNOWLEDGMENT

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-29-06164 офи-м.

REFERENCES

- [1] Н.Н. Матюшенко, В.Е. Стрельницкий, В.А. Гусев, Новая плотная модификация кристаллического углерода C₈, Письма в ЖЭТФ, 1979, 30, 218-221.
- [2] Н.Н. Матюшенко, В.Е. Стрельницкий, В.А. Гусев, Электронографическое исследование структуры кристаллической фазы углерода C₈, Кристаллография, 1981, 26, 484-486.
- [3] P. Liu, H. Cui, and G. W. Yang, Synthesis of Body-Centered Cubic Carbon Nanocrystals, Cryst. Growth Des., 2008, 8, p. 581.
- [4] P. Liu, Y. L. Cao, C. X. Wang, X. Y. Chen, and G. W. Yang, Micro- and Nanocubes of Carbon with C₈-like and Blue Luminescence, Nano Lett., 2008, 8, № 8, pp. 2570-2575.
- [5] X. Chen, W. Zhang, Q. Wang and J. Fan, C₈-structured carbon quantum dots: Synthesis, blue and green double luminescence, and origins of surface defects, Carbon, 2014, 79, p. 165.
- [6] W. Zhang, B. Fan, Y. Zhang and J. Fan, Hydrothermal synthesis of well crystallized C₈ and diamond nanocrystals and pH-controlled C₈ ↔ diamond phase transition, CrystEngComm, 2017, 19, p. 1248.