SỰ TỰ NÉN CỦA CARBON ONIONS DƯỚI TÁC DỤNG CỦA CHÙM ĐIỆN TỬ

Đến tòa soạn 05/12/2016

Lê Thành Cương

Khoa Khoa học Cơ bản, Đại học Công Nghiệp Việt Trì **Nguyễn Đức Dũng, Tạ Quốc Tuấn, Phạm Thành Huy** Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ (AIST), Đại học Bách Khoa Hà Nội

Ngô Ngọc Hà

Viện Đào tạo Quốc tế về Khoa học Vật liệu (ITIMS), Đại học Bách Khoa Hà Nội

SUMMARY

SELF-COMPRESSION OF THE CARBON ONIONS UNDER ELECTRON IRRADIATION

Diamond structures as well as the Iron carbide compound is the special structures, hardly generated in normal conditions, they are formed in the extreme conditions, temperature and pressure is very higher. However, under the effect of high energy electron beam irradiation, Carbon onions structures are formed, they are self-compression constitute Iron carbide structures and Diamond inside core, the process was observed by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM).

Keywords: Carbon onions, Diamond, Iron carbide, HRTEM, self compression

1. MỞ DÂU

Carbon là một nguyên tố phi kim có hóa trị 4, một trong những nguyên tố phổ biến. Carbon có nhiều dạng thù hình khác nhau, phổ biến nhất là 3 dạng thù hình gồm Carbon vô định hình, Graphit và Diamond (Kim cương). Sau này, một số cấu trúc Carbon kích thước nano được phát hiện, như Fullerene, Nanotubes, Graphene, Carbon onions. Trong đó, Carbon onions là cấu trúc kích thước nano gồm các lớp Carbon cuộn lại thành các mặt cầu đồng tâm, với khoảng cách giữa các lớp là 0,335 nm, chúng được hình thành từ Graphit dưới sự tác dụng của chùm điện tử [1,2]. Với cấu trúc này thì ứng suất kéo do mỗi lớp Carbon trong cấu trúc Carbon onions gây ra có thể là rất lớn bởi lực liên kết mạnh giữa các nguyên tử Carbon liên kết cộng hóa trị trong ô lục giác. Do đó, ở bên trong cấu trúc gây nên một áp suất lớn do ứng suất kéo mỗi lớp gây ra, càng về phía tâm của Carbon onions thì áp suất càng tăng làm cho khoảng cách giữa các lớp giảm dần về phía lõi [3].

Diamond là cấu trúc đặc biệt của Carbon một trong những chất cứng nhất và khó được tao ra nhất chúng được hình thành trong điều kiện cực đoan như trong lõi trái đất hay trong núi lửa. Trong phòng thí nghiệm, bằng các phương tiện kỹ thuật để tạo ra sự chuyển pha từ Graphit sang Diamond là rất khó thực hiện, đòi hỏi điều kiên áp suất và nhiệt đô rất cao. Vấn đề này đã được nghiên cứu cả về lý thuyết và thực nghiệm trong nhiều thập kỷ, và đã được chứng minh bằng thực nghiệm rằng quá trình chuyển pha này không thể thiếu điều kiên áp suất cao [4]. Gần đây rất nhiều báo cáo về sự tác dụng của chùm điện tử lên các cấu trúc Carbon bằng HRTEM đã được công bố. Môt số nghiên cứu chỉ ra rằng đối với cấu trúc Carbon onions khi tác dung chùm điên tử năng lương cao, do áp suất của các lớp Graphit gây ra trong lõi cấu trúc onions là rất lớn và hình thành nên cấu trúc tinh thể Diamond [1, 2, 5-7].

Các hợp chất Iron carbide (Fe_xC_y) bao gồm nhiều cấu trúc tinh thể khác nhau như FeC, Fe₃C, Fe₄C, Fe₅C₂, Fe₇C₃ orthorhombic, Fe₇C₃ hexagonal...vv. Hợp chất Iron carbide được kết tinh trong điều kiện cực đoan áp suất và nhiệt độ rất cao chúng là thành phần trong lõi trái đất. Bauer-Grosse và các đồng nghiệp sử dụng phương pháp Phún xạ cathode lần đầu tiên đã quan sát được sự kết tinh Fe₇C₃ qua kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) [8-10]. Sau đó, Fe₇C₃ kích thước nano được tạo ra bằng kỹ thuật áp suất cao [11-13] hoặc bằng cách cacbua hóa sắt [14-16]. Trong quá trình chế tạo các ống nano Carbon người ta sử dụng xúc tác Fe cũng đã tìm thấy tinh thể các hợp chất Iron carbide [17,18], cũng như các cấu trúc lõi vỏ của Iron carbide đã được nghiên cứu [19,20]. Gần đây các hợp chất Iron carbide được quan tâm nghiên cứu vì nhiều ứng dụng trong công nghiệp do đặc tính siêu bền và sự hiểu biết của con người về hợp chất này còn hạn chế.

Dưới tác dụng chùm điện tử lên hỗn hợp các tinh thể nano kim loại và Graphit, các lớp Graphit bị cuộn tròn hình thành nên Carbon onions. Môt số kim loai như Fe, Co, Ni... không phản ứng đáng kể với Carbon sẽ bị các lớp Graphit cuộn lại bao boc, hình thành nên cấu trúc Carbon onions bọc tinh thể kim loại [21]. Trong quá trình chiếu xa bởi chùm điên tử có thể gây ra sự chuyển pha trong lõi cấu trúc Carbon onions, hoặc quá trình liên kết kim loại ở phần lõi với Carbon ở lớp vỏ hình thành hợp chất Carbon. Một số báo cáo cho thấy các tinh thể kim loại chuyển ra ngoài và các lớp vỏ Graphit đóng tạo ra cấu trúc Carbon onions rỗng [22].

Trong báo cáo này, chúng tôi nghiên cứu sự hình thành pha Diamond và pha hợp chất Iron carbide tinh thể được bao bọc bên trong các lớp Carbon onions dưới sự tác dụng của chùm điện tử được tăng tốc qua hiệu điện thế 200 kV, kích thích và truyền năng lượng cho một khối vật liệu ban đầu ở dạng vô định hình có chứa Fe và Carbon.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Vật liệu ban đầu là Carbon ở dạng Graphit, được nghiền và ủ nhiệt trong cối Wolfram trong 15 giờ/750 °C. Trong quá trình nghiền, áp suất được duy trì 300 kPa bởi quá trình thổi khí nóng Argon. Một lượng nhỏ các nguyên tử Fe có trong thành phần của cối nghiền đã kết hợp với các nguyên tử Carbon, từ đó hình thành nên các mầm để có thể phát triển thành cấu trúc Iron carbide dưới sự kích thích bởi chùm điện tử năng lượng cao.

2.2. Thiết bị

Thiết bị hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao HRTEM Tecnai G2F20 điện thế tăng tốc tối đa tới 200 kV, cùng thiết bị đo phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) gắn kèm. hệ được sử dụng để nghiên cứu hình thái, cấu trúc của hệ vật liệu.

2.3. Phương pháp

Sử dụng phương pháp Phân tích cấu trúc tinh thể vật rắn bằng HRTEM, bằng cách đo ảnh hiển vi truyền qua phân giải cao, cùng với phép đo ảnh nhiễu xạ điện tử SAED cho phép phân tích cấu trúc tinh thể của vật liệu trong vùng không gian nhỏ tới vài chục nano-mét mỗi chiều. Phần mềm phân tích và xử lý số liệu Gatan DigitalMicrograph của hãng Gatan được xử dụng để phân tích cấu trúc tinh thể thông qua các phép phân tích trên ảnh Fast Furrier Tranformation (FFT).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Mẫu sau chế tạo được tiến hành phân tích thành phần nguyên tố có mặt trong mẫu, kết quả thu được thành phần hóa học trong mẫu chỉ gồm hai nguyên tố C và Fe. Mẫu sau đó được quan sát bởi hệ HRTEM cho thấy một số cấu trúc Carbon onions được hình thành, cùng với các tinh thể hình thành trong lõi Carbon onions, chúng được quan sát và phân tích cấu trúc chi tiết dưới đây.

3.1. Carbon onions bọc tinh thể Diamond và Fe₃C

Ånh HRTEM cho thấy cấu trúc gồm hai phần chính: Phần vỏ gồm nhiều lớp nguyên tử cuộn lại, với khoảng cách giữa các lớp đo được là 3,35 Å, giống như khoảng cách giữa các lớp Carbon trong cấu trúc Graphit, đây là khoảng cách đặc trưng giữa các lớp Carbon trong cấu trúc Carbon onions [2, 4, 23]. Phần lõi có cấu trúc tinh thể, gồm hai tinh thể khác nhau, tinh thể thứ nhất có kích thước khoảng 10 nm (vùng giới hạn bởi hình vuông 1 trên Hình 1-a), tinh thể thứ hai có kích thước khoảng 5 nm (vùng giới hạn bởi hình vuông 2 trên Hình 1-a).

Phân tích cấu trúc vùng tinh thể 1: Khoảng cách giữa các mặt tinh thể d = 2,06 Å và góc tạo bởi hai mặt này là 109,5° cho thấy đây là tinh thể Diamond cubic hướng $[0^{\overline{1}}1]$, trong đó khoảng cách 2,06 Å ứng với các mặt (111) và ($\overline{111}$), kết quả phân tích trình bày trên Hình 1-a, Hình 1-b và Bảng 1.

Phân tích cấu trúc vùng tinh thể 2: Khoảng cách giữa các mặt tinh thể được xác định là 3,75 Å và 2,26 Å, góc tạo bởi hai mặt này là 33,9 ° kết quả này cho thấy đây là mặt (**011**) và (002) của cấu trúc tinh thể Fe₃C orthorhombic hướng [100],

kết quả phân tích được trình bày trên Hình 1-a, Hình 1-c và Bảng 2.

Bảng 1. Phân tích cấu trúc của tinh thể Diamond cubic [24]

Khoảng cách mặt tinh thể Diamond				
Mặt	$\frac{d_{(hkl)}}{d_{(hkl)}}$ (Å)	$d_{(hkl)}$ (Å)		
(hkl)	Cấu trúc	Thực nghiệm		
(111)	2,06	2,06		
(111)	2,06	2,06		
Góc tạo bởi mặt (111) và (111)				
Cấu trúc Thực nghiêm				

Lâu trúc Thực nghiệm 109.5 ° 109.5 °

Bảng 2. Phân tích cấu trúc của tinh thể Fe₃C orthorhombic [25]

Khoảng cách mặt tinh thể Fe ₃ C					
orthorhombic					
Mặt	$d_{(hkl)}(\text{\AA})$	$d_{(hkl)}$ (Å)			
(hkl)	Cấu trúc	Thực nghiệm			
(002)	2,260	2,26			
(011)	3,752	3,75			
Góc tạo bởi mặt (002) và $(0\overline{1}1)$					
	Cấu trúc	Thực nghiệm			
	33,9 °	33,9 °			



Hình 1. (a)-ảnh HRTEM cấu trúc Carbon onions bao bọc bên trong lõi gồm một tinh thể

Diamond $[0\bar{1}0]$ (vùng giới hạn bởi hình vuông 1) và tinh thể Fe_3C (giới hạn bởi hình vuông 2), (b)-ảnh FFT của tinh thể Diamond, (c)-ảnh FFT của tinh thể Fe_3C

Như vậy, dưới tác dụng của chùm điện tử năng lượng cao 200 keV, cấu trúc Carbon onions đã được hình thành và bọc bên trong nó tinh thể Diamond và tinh thể Fe₃C, đây là các cấu trúc tinh thể khó được hình thành ở điều kiện thường, ở đây chúng được hình thành bên trong

các lớp Carbon của cấu trúc Carbon onions.

3.2. Carbon onions bọc tinh thể Fe₇**C**₃ Ảnh HRTEM (Hình 2-a) cho thấy cấu trúc tinh thể có 2 vùng khác nhau, vùng các lớp vỏ bao quanh và vùng lõi có cấu trúc tinh thể. Khoảng cách giữa các lớp nguyên tử ở các lớp vỏ bao quanh đo được là 3,35 Å, giống như khoảng cách các lớp nguyên tử Carbon trong Graphit (d_{002} =3,35 Å), đó là khoảng cách các lớp nguyên tử Carbon đặc trưng cho cấu trúc Carbon onions [2,4,23] (Hình 2-a). Phân tích cấu trúc tinh thể trong lõi xác định được các khoảng cách d_{hkl} của các mặt tinh thể, sau đó so sánh với cấu trúc chuẩn (trình bày trong Bảng 3) cho thấy đây là cấu trúc tinh thể Fe₇C₃ orthorhombic theo hướng [010]. Ảnh FFT của vùng lõi tinh thể cho các vết nhiễu xạ được xác định của cấu trúc Fe₇C₃ orthorhombic hướng [010] phân tích trên Hình 2-b.

Khoảng cách mặt tinh thể Fe ₇ C ₃				
orthorhombic				
	$d_{(hkl)}{ m \AA}$	$d_{(hkl)}{ m \AA}$		
Mặt	Cấu trúc	Thực		
(hkl)	Fe ₇ C ₃	nghiệm		
(002)	5,971	5,97		
(101)	4,244	4,24		
(101)	4,244	4,24		
(103)	2,994	2,98		
(004)	2,986	2,98		
(200)	2,270	2,27		
(202)	2,122	2,13		
(006)	1,990	1.99		

Bảng 3. Phân tích cấu trúc của tinh thể Fe_7C_3 orthorhombic [26]



Hình 2. (a)-Ånh HRTEM của cấu trúc Carbon onions bọc tinh thể Fe_7C_3 , (b)-Ånh FFT của vùng tinh thể cho các vết nhiễu xạ được xác định của cấu trúc Fe_7C_3 orthorhombic [010]

3.3. Carbon onions bọc tinh thể Fe₄C

Một cấu trúc Carbon onions với khoảng cách giữa các lớp nguyên tử Carbon đặc

trưng 3,35 Å, bọc bên trong là một đơn tinh thể được quan sát và phân tích trên Hình 3-a. Cấu trúc Carbon onions bao bọc tinh thể được xác định là Fe₄C, với các khoảng cách d_{hkl} giữa các mặt tinh thể đo được là 1,93 Å và 2,74 Å trùng với các

mặt (002) và (011) của Fe₄C cubic hướng [100]. Kết quả phân tích ảnh FFT thể hiện trên Hình 3-b và Bảng 4.



Hình 3. (a)-Ảnh HRTEM của cấu trúc Carbon- onions bọc tinh thể Iron carbide Fe₄C và ảnh FFT cho thấy các vết nhiễu xạ của các mặt tinh thể Fe₄C cubic theo hướng [100]

Bảng 4. Phân tích cấu trúc của tinh thể Fe₄C cubic [27]

Khoảng cách mặt tinh thể Fe ₄ C cubic				
Mặt	$d_{(hkl)}{ m \AA}$	$d_{(hkl)}{ m \AA}$		
(hkl)	Cấu trúc Fe ₄ C	Thực nghiệm		
(011)	2,74	2,74		
0 11)	2,74	2,74		
(002)	1,93	1,93		
(00 2)	1,93	1,93		

Các cấu trúc Carbon onions được hình thành dưới sự tác dụng của chùm điện tử năng lượng cao trong HRTEM, các lớp Carbon cuộn lại và có thể bao bọc bên trong nó tinh thể Fe hoặc Graphit. Sự tự nén của cấu trúc Carbon onions gây ra áp suất lớn bên trong lõi cùng với năng lượng lớn cung cấp bởi chùm điện tử làm tăng nhiệt độ tại vùng quan sát, giúp hình thành nên các cấu trúc đặc biệt như Diamond, Fe₃C, Fe₄C, Fe₇C₃.

4. KÉT LUÂN

Bằng phương pháp quan sát trực tiếp trên hiển vi điện tử phân giải cao, quá trình hình thành các tinh thể Diamond, Fe₃C, Fe₄C, Fe₇C₃ bên trong các lớp Carbon onions được quan sát và phân tích chi tiết. Do sự cung cấp năng lượng của chùm tia điên tử được tăng tốc qua hiệu điện thế 200 kV, từ vật liệu kích thước nano ban đầu chứa Fe và C đã hình thành nên các Carbon onions. Sư tư nén của Carbon onions gây nên áp suất lớn tạo điều kiên cho quá trình hình thành các tinh thể Diamond và hợp chất Iron carbide bên trong lõi. Đây là kết quả thú vị cung cấp thêm thông tin về sự hình thành các vật liêu hợp chất Carbon, góp phần cung cấp kiến thức cho các quá trình chế tạo các vật liệu, đặc biệt là các vật liệu có cấu trúc nano.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. H. W. Kroto, "Carbon onions introduce new flavour to fullerene studies", *Nature*, 359, 670-671 (1992).

 D. Ugarte, "Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation", *Nature*, 359, 707-709 (1992).
 Florian Banhart, "Irradiation effects

in carbon nanostructures", *Rep. Prog. Phys.*, 62, 1181–1221, Printed in the UK (1999).

4. F. Banhart and P.M. Ajayan, "Carbon onions as nanoscopic pressure cells for diamond formation", *Nature*, (London) 382, 433-435 (1996).

5. Florian Banhart and Pulickel M. Ajayan, "Self-compression and diamond formation in carbon onions", *Adv. Mater.*, 9, 261-263 (1997).

6. F. Banhart, "The transformation of graphitic onions to diamond under electron irradiation", *J. Appl. Phys.*, 81, 3440-3445 (1997).

7. Redlich, Ph. Banhart, F. Lyutovich, Y. Ajayan, "EELS study of the irradiation-induced compression of carbon onions and their transformation to diamond", *Carbon*, 36, 561-563 (1998).

8. E. Bauer-Grosse, C. Frantz, G. Le Caer, and N. Heiman, "Formation of Fe₇C₃ and Fe₅C₂ type metastable carbides during the crystallization of an amorphous Fe₇₅ C₂₅ alloy", *J. Non–Cryst Solids*, 44, 277-286 (1981).

9. E. Bauer-Grosse, J. P. Morniroli, G. Le Caer, and C. Frantz, "Etude des défauts de structure dans le carbure defer

métastable Fe_7C_3 formé lors de la cristallisation d'alliages amorphes fercarbone", *Acta Metall.*, 29, 1983-1992 (1981).

10. E. Bauer-Grosse, J. Morniroli, C. Frantz, and G. Le Caer, "Defects in Fe₇C₃ type carbide formed during the crystallization of amophous high carbon alloys and their relation with the amorphours state", *J. Phys. Colloq.*, 43, 285-288 (1982).

11. M. M. Serna, E. R. B. Jesus, E. Galego, L. G. Martinez, H.P.S. Corrêa, J.L. Rossi, "An Overview of the Microstructures Present in High-Speed Steel-Carbides Crystallography", *Materials Science Forum*, 350, 48-52 (2006).

12. A. Tsuzuki, S. Sago, S.-I. Hirano, and S. Naka, "High temperature and pressure preparation and properties of iron carbides Fe₇C₃ and Fe₃C", *J. Mater. Sci.*, 19, 2513-2518 (1984).

13. W. Z. Wu, Z. P. Zhu, Z. Y. Liu, Y. N. Xie, J. Zhang, and T. D. Hu, "Preparation of carbon-encapsulated iron carbide nanoparticles by an explosion method", *Carbon*, 41, 317-321 (2003).

14. V. D. Blank, B. A. Kulnitskiy, D. V. Batov, U. Bangert, A. Gutiérrez-Sosa, and A. J. Harvery, "Transmission electron microscopy studies of nanofibers formed on Fe₇C₃-carbide", *Diamond Relat. Mater.*, 11, 931-934 (2002).

15. X. X. Bi, B. Ganguly, G. P. Huffman, F. E. Huggins, M. Endo, and P. C. Eklund, "Nanocrystalline α –Fe, Fe₃C, and Fe₇C₃ produced by CO₂ laser pyrolysis", *J. Mater. Res.*, 8, 1666-1674 (1993).

16. C. A. Grimes, D. Qian, E. C. Dickey, J. L. Allen, and P. C. Eklund "Laser pyrolysis fabrication of ferromagnetic γ '-Fe₄N and FeC nanoparticles", *J. Appl. Phys.*, 87, 5642-5644 (2000).

17. Pérez-Cabero, M., Taboada, J.B., Guerrero-Ruiz, A., Overweg A.R., Rodríguez-Ramos I., "The role of alphairon and cementite phases in the growing mechanism of carbon nanotubes: a 57Fe Mössbauer spectroscopy study", Phys. Chem. Chem. Phys., 8, 1230-1235 (2006). 18. V. De Resende, E. De Grave, A. Peigney, C. Laurent. "Surface Composition of Carbon Nanotubes-Fe-Alumina Nanocomposite Powders: An Low-Energy Integral Electron Mössbauer Spectroscopic Study", J. Phys. Chem. C, 112, 5756-5761 (2008).

19. N. Kopelev, V. Chechersky, A. Nath,Z. L. Wang, E. Kuzmann, B. Zhang, G.H. Via, "Encapsulation of Iron Carbide in Carbon Nanocapsules", *Chem. Mater.*7, 1419-1421 (1995).

20. B. David, N. Pizúrová, O. Schneeweiss, P. Bezdicka, I. Morjan, R. Alexandrescu, "Preparation of iron/graphite core-shell structured nanoparticles", *J. Alloys and Compd.*, 378, 112-116 (2004).

21. Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Okuda, M. Ohkohchi, Y. Ando, A. Kasuya and Y. Nishina, "Synthesis and electron-beam incision of carbon nanocapsules encaging YC₂", *Chem. Phys. Lett.*, 209 72-76 (1993).

22. Ugarte, "How to fill or empty a graphitic onion", *Chem. Phys. Lett.*, 209 99-103 (1993).

23. Ijima, "Direct observation of the tetrahedral bonding in Graphized Carbon black high resolution electron microscopy", *Journal of Crystal Growth*, 50, 675-683 (1980).

24. S. I. Uspenskaya, N. A. Kolchemanov, A. A. Eliseev, S. V. Krynkina, "Investigation into phisicochemical properties of alloyed synthetic diamonds", *Russ. J. Inorg. Chem.*, 24, 3-6 (1979).

25. Y. Saito, T. Matsumoto, and K. Nishikubo, "Encapsulation of carbides of chromium, molybdenum and tungsten in carbon nanocapsules by arc discharge", *J. Cryst. Growth*, 172, 163-170 (1997).

26. X. X. Bi, B. Ganguly, G. Huffman, F. Huggins, M. Endo, "Nanocrystalline α –Fe, Fe₃C, and Fe₇C₃ produced by CO₂ laser pyrolysis", *Mater J. Res.*, 8, 1666-1674 (1993).

27. Z. G. Pinsker, S. V. Kaverin, "Electron Diffraction Study of Nitrides and Carbides of Transition Metals" *Sov. Phys. Crystallogr.*, 1, 48-53 (1956).