

УДК 548.4

©1993

ДИФФУЗНОЕ РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ ДЕФЕКТНЫМИ МОНОКРИСТАЛЛАМИ ГРАФИТА

*Э.Т.Эмирбеков, Е.М.Байтунгер,
И.Н.Ковалев, В.В.Авдеев*

Методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей исследованы монокристаллы природного, термически очищенного и окисленного графитов. Обнаружены области диффузного рассеяния различной природы.

Надмолекулярные образования в графите являются предметом пристального изучения на протяжении многих лет. В настоящей работе представлены результаты исследований естественного графита после разных технологических воздействий. Метод диффузного рассеяния рентгеновских лучей позволяет сделать выводы о форме и размерах неоднородностей.

Для исследования выбран графит Тайгинского месторождения. Содержание углерода в образцах не менее 93%. Межслоевое расстояние 3.36 Å. После термической очистки при температуре 2700°C зольность составляла 0.01%, а межслоевое расстояние не изменилось. После очистки графит обработан серной кислотой в присутствии окислителя (бихромат калия). Полученный продукт бисульфат графита является соединением внедрения первой ступени [1]. Его состав может быть представлен формулой $C_{24}^{+}HSO_4^{-} \cdot 2H_2SO_4$ [2]. Бисульфат графита после промывки и сушки образует так называемый окисленный графит. Это нестехеометрический продукт с ковалентно связанными со слоями углерода кислородсодержащими группами. Углеродные слои в окисленном графите искривлены: нарушены валентные углы и длины связей [2]. Среднее межслоевое расстояние 3.42 Å. Кроме кислородсодержащих групп, в окисленном графите присутствуют также сульфатные группы. Содержание серы в исследуемых образцах окисленного графита 3.5% (по массе).

Монокристаллические образцы с размерами 0.6–0.8 мм, пригодные для исследований, были отобраны путем просеивания чешуек через сито и анализа их качества под оптическим микроскопом. Отобранные монокристаллы приклеивались к гониометрической головке рентгеновской камеры РКВ-86А.

Изучение диффузного рассеяния (ДР) рентгеновских лучей монокристаллами графита проводилось на рентгеновской установке УРС-55А с использованием сплошного Си-излучения. Для получения подобной информации о распределении интенсивности ДР в окрестностях углов

обратной решетки графита применялся метод последовательных поворотов образца [3] вокруг заданного кристаллографического направления. Таким направлением являлось $[11\bar{2}0]$. Исследовалась окрестность узла (0002). Распределение интенсивности ДР фиксировалось на рентгенограммах методом Лауэ.

На этих же образцах проведено изучение малоуглового рассеяния (МУР). Измерения проводились следующим образом. После ориентации монокристалла в камере РКВ-86А его вместе с гониометрической головкой перенесли на держатель малоугловой камеры КРМ-1. Конструкция камеры позволяла дополнительно ориентировать монокристаллы и измерять интенсивность ДР в заданном направлении. В данной работе таким направлением являлось $[1\bar{1}00]$. Измерения интенсивности проводились в области малых углов ϵ от $20'$ до 8° в форвакууме не хуже 10^{-2} мм рт.ст. Интенсивность рассеянного излучения измерялась сцинтилляционным счетчиком и регистрирующей стойкой ССД, режим которой соответствовал интерференционному максимуму для вытянутого полиэтилена (угол максимума $\epsilon \approx 30 \div 35'$). Измерения интенсивности проводились при напряжении на трубке БСВ-11 21 кВ и токе 20 мА (использовано $\text{CuK}\alpha$ -излучение с квадратной проекцией фокуса $0.4 \cdot 0,4$ мм). Поскольку конструкция камеры КРМ-1 не позволяла использовать кристаллы-монокристаллы, для фильтрации излучения предприняты специальные меры — использование никелевого фильтра непосредственно перед счетчиком, уменьшение напряжения на трубке, тщательный подбор уровня дискриминации регистрирующей аппаратуры. Геометрические параметры камеры (размер диафрагм и расстояние между ними) были подобраны так, чтобы получить достаточную для измерения величину интенсивности рассеянного излучения.

1. Результаты экспериментов

На рис. 1 представлены лауэграммы монокристаллов естественного, очищенного и окисленного графитов, ориентированных таким образом, что первичный рентгеновский пучок совпадает с направлением оси C , а ось поворота кристалла — с направлением $[11\bar{2}0]$. Легко показать, что при повороте кристалла вокруг этой оси на угол $76^\circ 42'$ в отражающем положении окажется базисная плоскость графита (0002). Окрестность этого узла в обратном пространстве представлена на рис. 2. Можно заметить, что в окрестности этого узла для термоочищенного графита (рис. 2, *б*) обнаруживаются лишь эффекты, обусловленные искажением кристаллической структуры. В отличие от этого в окрестностях обратной решетки исходного образца обнаруживается слабое диффузное рассеяние (рис. 2, *а*). Для более детального изучения природы этого эффекта были получены также рентгенограммы при последовательных поворотах кристалла вокруг оси $[11\bar{2}0]$ на небольшие углы $\Delta\alpha$. Выяснилось, что в окрестности узла (0002) со стороны дальних углов рассеяния в непосредственной близости от лауэвского отражения обнаруживаются слабые эффекты ДР в виде серпообразного тяжа, обращенного выпуклостью в сторону первичного пучка рентгеновских лучей (рис. 2, *а*). При увеличении угла рассеяния этот диффузный тяж смещается в сторону больших векторов обратной решетки. Интенсивность ДР при этом уменьшается.

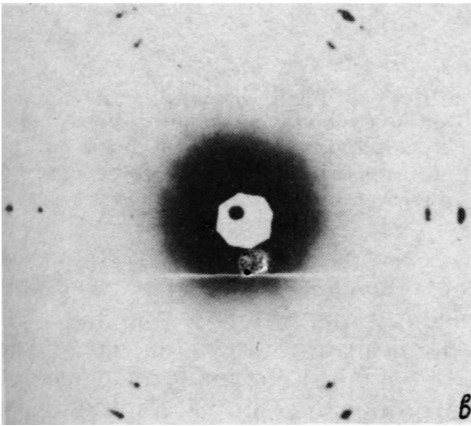
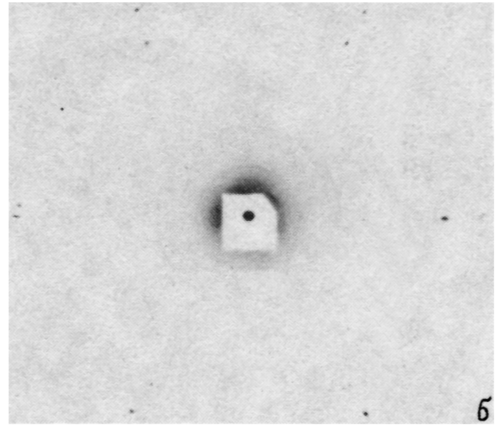
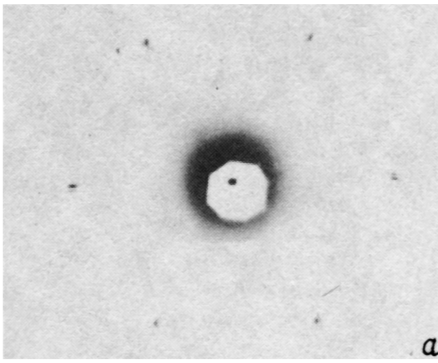


Рис. 1. Лауэграммы естественного (а), термоочищенного (б) и окисленного (в) графитов.

Направление первичного пучка параллельно оси С.

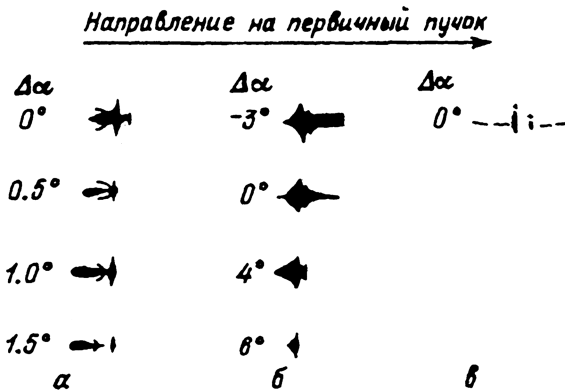


Рис. 2. Окрестность узла (0002) обратной решетки естественного (а), окисленного (б) и термоочищенного (в) графитов при различных углах поворота $\Delta\alpha$ вокруг оси [1120].

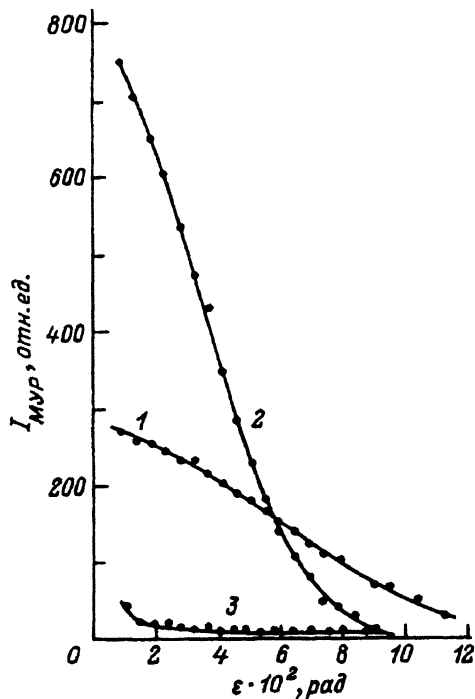


Рис. 3. Распределение интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей вдоль $[1\bar{1}00]$ в зависимости от угла для естественного (1), окисленного (2) и термоочищенного (3) графитов.

Причину появления этих эффектов обычно связывают с рассеянием рентгеновских лучей сферическими областями малых ($10\text{--}15 \text{ \AA}$) размеров ^[4,5].

На рентгенограммах окисленного графита обнаруживаются эффекты ДР, форма и ориентация которых в обратном пространстве существенно отличаются от таковых для исходного образца (рис. 2, б). Как правило, такие эффекты возникают при рассеянии рентгеновских лучей на кластерах, имеющих пластинчатую форму ^[6].

На рис. 3 приведены кривые распределения МУР графитом вдоль направления $[1\bar{1}00]$ в зависимости от угла ϵ . На этом рисунке интенсивность МУР выражена в относительных единицах. В случае термоочищенного графита интенсивность МУР незначительна и слабо зависит от ϵ (рис. 3, кривая 3). Для естественного графита интенсивность МУР значительна и существенно уменьшается с ростом ϵ . Аналогичная зависимость характерна также для окисленного графита с той лишь разницей, что скорость изменения интенсивности в этом случае больше (рис. 3, кривая 1).

2. Обсуждение результатов

Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что в естественном и окисленном графитах имеются кластерные комплексы малых размеров. В естественном графите такие комплексы образовались в природных условиях, а в окисленном созданы искусственно. Атомы в кластерном образовании могут располагаться вполне упорядоченно и даже образовывать собственную решетку определенного типа. Для выявления этих образований необходимо иметь серию сечений обратного пространства, полученных путем последовательных поворотов кристалла вокруг

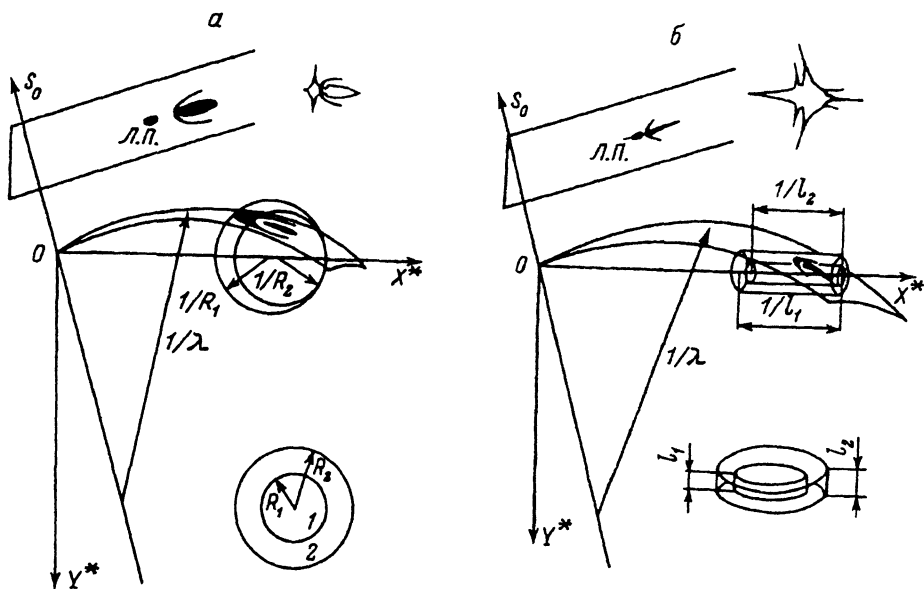


Рис. 4. Схема образования диффузных эффектов на пленке для естественного (а) и окисленного (б) графитов.

Внизу — области ДР в прямом пространстве первого (1) и второго типа (2).

фиксированной оси. Однако сопоставление эффектов ДР (рис. 2, а) с литературными данными [5] указывает на то, что эти включения имеют сферическую форму.

Эффекты ДР, особенности которых описаны выше, являются проекциями на рентгеновскую пленку сечений исследуемых областей сферой отражения Эвальда (рис. 4). Из-за небольшой разницы параметров решеток графита и кластера области ДР накладываются друг на друга. Дырки в матрице и кластеры, заполняющие их, рассеивают рентгеновские лучи антифазно. Общая интенсивность рассеяния определяется разностью средних рассеивающих способностей атомов кластера и графита. На рис. 4 представлена общая схема образования эффектов ДР. Метод анализа диффузных эффектов основывается на применении принципа дополнительных экранов [6]. Такими экранами считают области с параметром решетки, отличным от параметра решетки матрицы (область ДР первого типа) и дырки, где размещаются эти образования (область ДР второго типа). Из-за разной протяженности областей кластера и дырки результирующее распределение интенсивности вблизи узлов обратной решетки должно иметь форму сфер с ядром интенсивности внутри (когда совпадают параметры решетки) или серпообразных тяжей (когда параметры решеток неодинаковы). Такие особенности как раз и наблюдаются на рентгенограммах (рис. 2, а).

Эффекты ДР в окисленном графите существенно отличаются от таковых в естественном графите. Они имеют форму протяженных диффузных тяжей (рис. 2, б) и могут возникать, если в реальном пространстве кла-

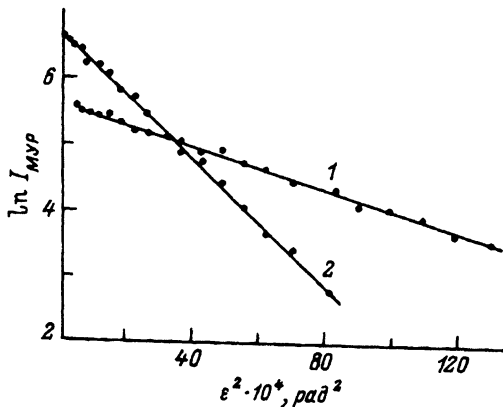


Рис. 5. Зависимость логарифма интенсивности малоуглового рассеяния от квадрата угла поворота для естественного (1) и окисленного (2) графитов.

стер имеет форму диска (рис. 4, б). Следовательно, в окисленном графите внедренные атомы образуют выделения пластинчатой формы, расположенные параллельно базисным плоскостям. Поскольку окисленный графит образован при разложении соединений внедрения акцепторного типа, он, по-видимому, относится к так называемым остаточным соединениям [7]. В них содержится некоторое количество внедренного вещества, не удаляемого при промывке. Примесь удерживается за счет связывания на клещевидных и дырочных дефектах [8]. Содержащиеся в окисленном графите серо- и кислородосодержащие группы, очевидно, и являются причиной появления эффектов ДР. Кроме того, ковалентное связывание этих групп с графитовым слоем сильно искажает кристаллическую решетку образцов. По этой причине на рентгенограммах окисленного графита обнаруживается астеризм (рис. 2, б). Последний, накладываясь на эффекты ДР, создает большие трудности при анализе. Вследствие этого был применен метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей: рассеяние под малыми углами определяется только размерами и формой рассеивающих частиц и не зависит от их внутренней структуры.

На рис. 5 экспериментальные результаты представлены в координатах $\ln I_{MUR}$ от ε^2 , где I_{MUR} — интенсивность МУР. Такое представление соответствует формуле Гинье

$$I_{MUR} = N_k n_{эл}^2 \cdot \exp \left(-\frac{4\pi^2 R_k^2}{5\lambda^2} \varepsilon^2 \right) \quad (1)$$

Здесь N_k — число примесных комплексов в 1 см^3 , $n_{эл}$ — число избыточных электронов в комплексе, R_k — радиус комплекса, λ — длина волны излучения. Обработка результатов с помощью этой формулы позволила вычислить средний размер кластеров. Он составляет 7 и 12 \AA соответственно для естественного и окисленного графитов.

Итак, метод диффузного рассеяния рентгеновских лучей позволил выявить в природном и окисленном графитах неоднородности малых размеров сферической и дискообразной формы соответственно.

Список литературы

- [1] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. // Adv. Phys. 1981. V. 30. N 2. P. 139-316.
- [2] Убеллоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир, 1965. 286 с.
- [3] Елистратов А.М. // ДАН СССР, 1949. Т. 30 № 3. С. 337-340.
- [4] Guinier A. // Ann. Phys. 1939. V. 12. P. 161-237.
- [5] Захарова Р.Р., Буйнов Н.Н. // ФММ. 1959. Т. 8. № 5. С. 798-800.
- [6] Елистратов А.М. // ДАН СССР. 1952. Т. 87. № 4. С. 581-584.
- [7] Свойства конструкционных материалов на основе углерода // под ред. В.П. Со-седова. М.: Metallurgia, 1975. 314 с.
- [8] Шулепов С.В. Физика углеродных материалов. М.: Metallurgia, 1990. 334 с.

Челябинский
государственный педагогический институт

Поступило в Редакцию
16 июня 1992 г.