

УДК 538.224
 © 1991

ДИАМАГНЕТИЗМ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

А. С. Котосов

В диапазоне температур 4.2—950 К измерена диамагнитная восприимчивость углеродных волокон, полученных из полиакрилонитрила и вискозы и термообработанных при 1700—2800 °С. Диамагнетизм этих волокон объясняется в рамках зонной модели квазидвумерного графита, в которой учтено влияние рассеяния электронов структурными дефектами на «размытие» энергетического спектра вблизи конической особой точки. Оценена электропроводность углеродных слоев, показана возможность определения среднего диаметра кристаллитов по данным диамагнитной восприимчивости.

Высокотемпературные углеродные волокна (УВ), получаемые при температуре термообработки (ТТО) выше 1500 °С, представляют собой поликристаллические материалы с явно выраженной графитоподобной структурой [1]. Однако для большинства УВ кристаллическая структура остается квазидвумерной: двумерные углеродные слои упакованы в пачки или кристаллиты, но между слоями отсутствует трехмерный азимутальный порядок. Кроме того, в УВ межслоевое расстояние $d_c \geq 0.342$ нм, что заметно выше d_c в совершенном графите. Вследствие этого при анализе электрических и магнитных свойств УВ можно пренебречь межслоевыми взаимодействиями (слабыми даже в трехмерном графите) и применять зонную модель квазидвумерного графита (КДГ) [2, 3].

Согласно [4, 5], идеальный двумерный графит должен быть бесщелевым полупроводником с линейным законом дисперсии и плотности состояний в окрестности точки касания заполненной и пустой зон. В реальных КДГ химпотенциал сдвинут от точки касания в валентную зону из-за акцепторного влияния слоевых дефектов, присущих КДГ, а плотность состояний вблизи конической точки энергетического спектра оказывается «размытой» вследствие нетеплового рассеяния электронов этими слоевыми дефектами. Модель КДГ была успешно использована для объяснения ряда электронных свойств некоторых КДГ, включая УВ [3, 6].

В данной работе в рамках модели КДГ рассмотрена диамагнитная восприимчивость (ДМВ) для УВ с разной степенью дефектности двумерной структуры. Изменение дефектности УВ достигалось как изменением ТТО, так и выбором различного исходного материала.

1. Д и а м а г н е т и з м к в а з и д в у м е р н ы х г р а ф и т о в

Согласно [3], диамагнетизм КДГ может быть объяснен только при учете «размытия» плотности состояний, связанного с рассеянием электронов дефектами. Причем, как было установлено в [6, 7], достаточно принимать во внимание только нетепловое рассеяние. Формально это «размытие» учитывается введением добавочной эффективной температуры δ , которая оценивается следующим соотношением [3]:

$$\delta = \hbar / \pi k_B \tau_0 = (e^2 / 2\pi \hbar) (2T_0 / \pi \sigma_{S0}), \quad (1)$$

где \hbar — постоянная Планка, деленная на 2π ; k_B — постоянная Больцмана; τ_0 — время релаксации носителей при нетепловом рассеянии на де-

фектах; e — заряд электрона; $T_0 = E_{F0}/k_B$ — температура вырождения носителей; E_{F0} — уровень Ферми вырожденных носителей; σ_{S0} — расчетная двумерная проводимость углеродных слоев за счет вырожденных собственных носителей [2].

В расчетах, связанных с оценкой уровня Ферми и распределения электронов по состояниям в КДГ, вместо температуры решетки T вводится эффективная температура $T_e = T + \delta$, а в остальной части используется «жесткая» зонная модель двумерного графита. Используя это приближение и опираясь на расчеты ДМВ «идеального» двумерного графита [8, 9], можно представить зонный вклад в диамагнетизм реальных КДГ [3] в следующем виде:

$$\chi_3 - \chi_1 = -\frac{\sqrt{3}}{32\pi} \left(\frac{e}{\hbar c}\right)^2 \frac{N_A \gamma_0^2 a^4}{M k_B (T + \delta)} \operatorname{sech}^2 \left(\frac{E_F}{2k_B (T + \delta)} \right), \quad (2)$$

где χ_3 — ДМВ перпендикулярно слоям, основная составляющая восприимчивость УВ; χ_1 — ДМВ вдоль слоев, практически совпадающая с атомной восприимчивостью, близкой к $-0.3 \cdot 10^{-6}$ см³/г; N_A — число Авогадро; M — моль углерода; $\gamma_0 \approx 3$ эВ — двумерный зонный параметр; $a = 0.246$ нм — постоянная решетки в слое; E_F — уровень Ферми при данной температуре T . Подставляя значения констант, получаем следующую рабочую формулу:

$$\chi_3 - \chi_1 = -5.45 \cdot 10^{-3} \gamma_0^2 / (T + \delta) (2 + \exp(\eta) + \exp(-\eta)) \text{ см}^3/\text{г}, \quad (3)$$

где значение γ_0 — в эВ, а $\eta = E_F/k_B (T + \delta)$ — приведенный уровень Ферми. Для нахождения η при любой температуре используется уравнение электронейтральности в рамках модели двумерного графита

$$\mathcal{F}_1(\eta) - \mathcal{F}_1(-\eta) = (\gamma_0^2/2) \operatorname{sgn}(\eta_0). \quad (4)$$

Здесь $\mathcal{F}_1(\eta)$ — интеграл Ферми первого индекса; $\eta_0 = E_{F0}/k_B (T + \delta) = T_0/(T + \delta)$. Приближенные выражения для оценки η через η_0 приведены в [6].

Введение эффективной температуры $(T + \delta)$ в формулы (2)–(4) является принципиальным отличием от теоретических оценок, полученных в рамках модели идеального графита [8, 9], и позволяет описывать ДМВ многих КДГ при любых возможных температурах измерения. Для КДГ с собственными структурными дефектами σ_{S0} практически не зависит от концентрации дефектов [2] и величина δ в формуле (1) прямо пропорциональна T_0 (или E_{F0}). Это делает температурную зависимость $\chi_3 - \chi_1$ для разных КДГ однотипной.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследования ДМВ были проведены на УВ, полученных из полиакрилонитрила (ПАН) и вискозы, прошедших обработку при 1600–2800 °С. Время выдержки при максимальных ТТО составляло 1 ч. Измерения ДМВ проводили в диапазоне температур 4.2–950 К методом Фарадея с использованием электронных микровесов. Поскольку УВ имеют выраженную аксиальную текстуру кристаллитов, то ДМВ для УВ является заметно анизотропной. Для нахождения зонного вклада в ДМВ, т. е. значения $\chi_3 - \chi_1$, измерения ДМВ проводили вдоль (χ_z) и перпендикулярно (χ_y) оси текстуры z , совпадающей с осью волокна. Из свойств аддитивности ДМВ следует, что сумма значений ДМВ по трем ортогональным направлениям не зависит от вида текстурной функции и совпадает с суммой главных восприимчивостей кристаллита, т. е. $\chi_z + \chi_y + \chi_x = \chi_3 + 2\chi_1$. Отсюда для УВ

$$\chi_3 - \chi_1 = \chi_z + 2\chi_y - 3\chi_1.$$

Обычно измерения χ_x связаны с большими методическими трудностями по сравнению с измерениями χ_y . Поэтому обе величины измеряли только при комнатной температуре и по этим данным определялся средний текстурный параметр

$$\langle \sin^2 \theta \rangle = \frac{2(\chi_y - \chi_1)}{\chi_x + 2\chi_y - 3\chi_1}, \quad (5)$$

где θ — угол между нормальными к базисным слоям кристаллитов и осью z волокна, а угловые скобки означают усреднение по объему образца. Значение χ_1 было уточнено сопоставлением с данными по текстуре, полученными рентгеновскими методами на высокотекстурированных УВ, и

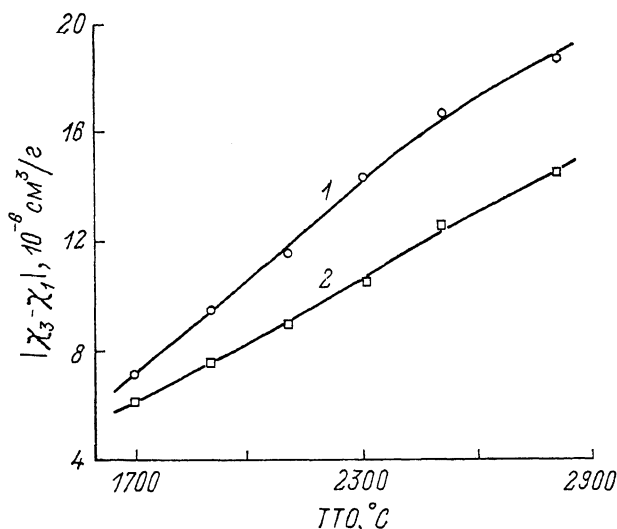


Рис. 1. Изменение ДМВ с ТТО для УВ из ПАН (1) и вискозы (2).

выбрано равным $-0.25 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$. В диапазоне температур измерялось только значение χ_y , а величина $\chi_3 - \chi_1$ рассчитывалась по формуле

$$\chi_3 - \chi_1 = \frac{2(\chi_y - \chi_1)}{\langle \sin^2 \theta \rangle}, \quad (6)$$

где параметр $\langle \sin^2 \theta \rangle$ считался неизменным. Погрешность в измерении температуры не превышала 1.5 %, ДМВ — 2 %.

Данные по влиянию ТТО на $\chi_3 - \chi_1$ (при 293 К) для УВ обеих серий представлены на рис. 1. Наблюдаемый рост $\chi_3 - \chi_1$ с увеличением ТТО связан с уменьшением концентрации слоевых дефектов, играющих роль акцепторов, и сдвигом уровня Ферми к вершине валентной зоны. Различие в ДМВ для УВ обеих серий при одинаковой ТТО связано, по-видимому, с влиянием различий в надкристаллитной организации карбонизованных волокон на изменение дефектности структуры с ростом ТТО.

Зависимости $\chi_3 - \chi_1$ от температуры измерения показаны на рис. 2, а, б. Точками представлены экспериментальные результаты, линиями — расчеты по формуле (3). Параметры энергетического спектра T_0 , δ и γ_0 , удовлетворяющие наилучшей аппроксимации экспериментальных точек теоретическими кривыми, а также значения $\chi_3 - \chi_1$ при 293 К показаны в таблице. Представленные здесь данные по d_c , оцененные по линии (002), подтверждают двумерную структуру УВ.

Как видно из представленных данных, предложенная теория действительно хорошо описывает экспериментальные результаты, причем отношение $T_0/\delta \approx 2$ и постоянно для обоих типов УВ и всех ТТО. Отсюда следует, что σ_{50} для исследованных УВ, согласно формуле (2), также должна быть постоянной и равной $4.9 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}$. Таким образом, и в слу-

чае УВ подтверждается предположение, впервые высказанное в [2], что в КДГ с собственными структурными дефектами концентрация носителей совпадает с концентрацией рассеивающих центров, а двумерная проводимость вырожденной системы несобственных носителей не зависит от их концентрации. Следует, однако, заметить, что σ_{30} является расчетной проводимостью слоя при $T=0$ К без учета «размытия» плотности состояний. Реальная проводимость слоя при $T \approx 0$ К немного меньше [10], и для

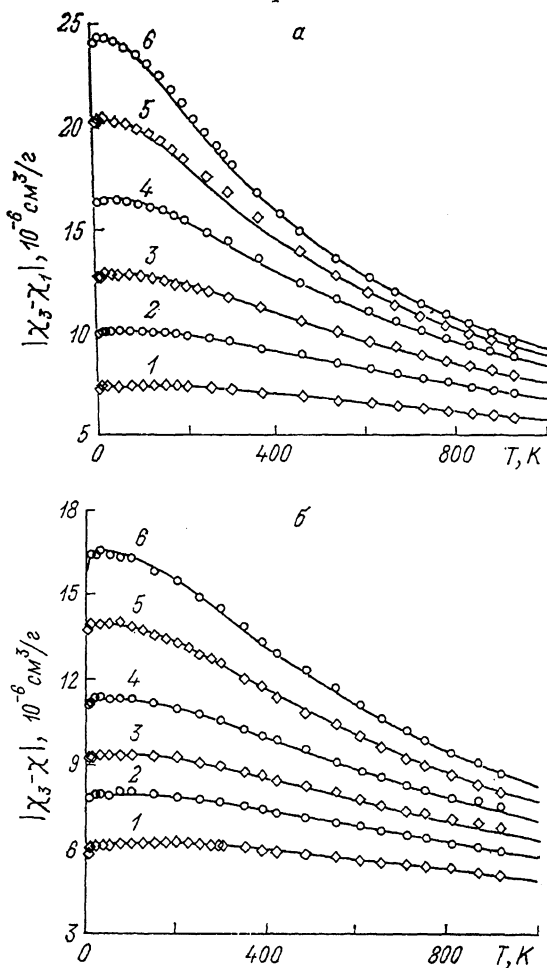


Рис. 2. Зависимость ДМВ от температуры измерения для УВ из ПАН (а) и вискозы (б), термообработанных при 1700 (1), 1900 (2), 2100 (3), 2300 (4), 2500 (5), 2800 °С (6).

Точки — эксперимент, линии — расчет по формуле (3).

$T_0/\delta=2$ значения $\sigma_S(0) \approx 4.4 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}$. Объемная проводимость кристаллитов вдоль слоев $\sigma_a(0) = \sigma_S(0)/d_c$. При $d_c = 0.342 \text{ нм}$ проводимость $\sigma_a(0) \approx 1300 \text{ (Ом} \cdot \text{см)}^{-1}$.

Из таблицы также видно, что значение γ_0 для всех образцов в пределах $\pm 2\%$ совпадает с 3 эВ, т. е. с принятым в литературе средним значением параметра γ_0 для КДГ. Неизменность γ_0 дает возможность однозначно определить концентрацию несобственных носителей n_{S0} через T_0 . Используя соотношения, приведенные в [10], нетрудно получить

$$n_{S0} = 4(k_B T_0)^2 / 3\pi a^2 \gamma_0^2 = 5.8 \cdot 10^5 T_0^2 \text{ см}^{-2}. \quad (7)$$

Здесь T_0 — в кельвинах. Рассчитанные по этой формуле значения n_{S0} также показаны в таблице. Из этих данных видно, что концентрация n_{S0}

Данные измерений ДМВ (при 293 К),
 рассчитанные параметры энергетического спектра (T_0 , δ , γ_0),
 концентрации несобственных носителей (n_{S0}) и межслойные расстояния (d_c) для УВ
 с разными ТТО

Образец	ТТО, °C	$-(\chi_3 - \chi_1),$ $10^{-6} \text{ см}^2/\text{Г}$	T_0 , К	δ , К	γ_0 , эВ	$n_{S0},$ 10^{10} см^{-2}	d_c , нм
УВ из ПАН	1700	7.1	2180	1100	2.95	276	0.347
	1900	9.5	1600	800	2.96	149	0.346
	2100	11.7	1250	620	2.96	91	0.345
	2300	14.3	990	495	2.99	57	0.345
	2500	16.7	800	400	2.98	37	0.344
	2800	18.7	660	330	2.96	25	0.342
УВ из вискозы	1700	6.1	2700	1350	3.02	423	0.357
	1900	7.6	2160	1080	3.03	271	0.354
	2100	9.0	1820	910	3.04	192	0.352
	2300	10.6	1540	770	3.06	138	0.347
	2500	12.6	1250	630	3.06	90.5	0.347
	2800	14.5	1050	525	3.07	64	0.343

падает с ростом ТТО, причем для УВ из вискозы значения n_{S0} при одинаковых ТТО остаются выше, чем для УВ из ПАН.

Анализ экспериментальных результатов в работе [2] позволил предположить, что акцепторным действием в КДГ обладают дислокационные границы двумерных кристаллитов и что на каждый кристаллит приходится по одному дырочному носителю. Таким образом, зная n_{S0} , можно оценить

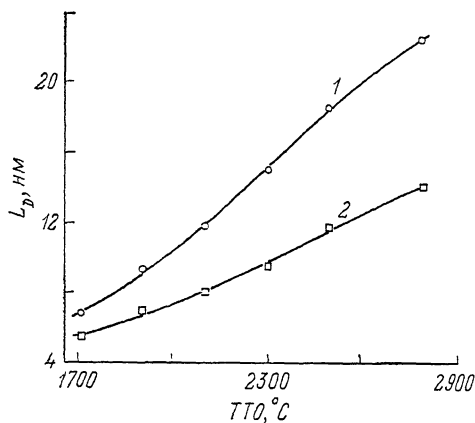


Рис. 3. Зависимость диаметра двумерных кристаллитов L_D от ТТО для УВ из ПАН (1) и вискозы (2).

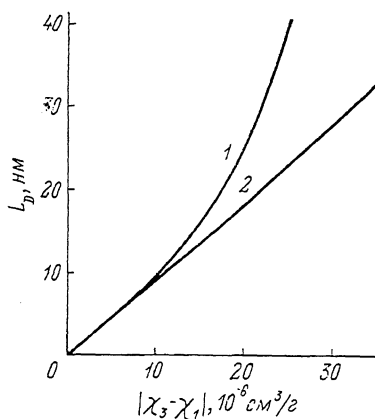


Рис. 4. Расчетная зависимость диаметра кристаллитов L_D от ДМВ, измеренной при 77 (2) и 293 К (1).

площадь одного двумерного кристаллита. Средний диаметр таких кристаллитов с учетом (7) можно оценить из соотношения

$$L_D = \sqrt{3} a \gamma_0 / k_B T_0 = 1.48 \cdot 10^4 / T_0 \text{ нм.} \quad (8)$$

Рассчитанные значения L_D для УВ с разной ТТО приведены на рис. 3. Отметим, что на оценку диаметра кристаллитов по ДМВ не влияет искривление углеродных слоев, характерное для УВ, и поэтому средние значения L_D могут превышать значения L_a , получаемые из рентгеноструктурных спектров, чувствительных к кривизне слоев [11]. По нашему мнению, анализ данных по ДМВ для КДГ позволяет получить достоверные значения L_D , которые на микроуровне определяют многие свойства, связанные с переносом заряда или тепла, а также влияют на коэффициенты диффузии примесей в углеродных материалах.

Важно отметить, что в случае КДГ с собственными структурными дефектами отношение T_0/δ остается постоянным и между измеренными

значениями $\chi_3 - \chi_1$ и величиной T_0 , а следовательно и L_D , должна сохраняться однозначная зависимость, которая определяется соотношениями (3), (4) и (8). Это позволяет для оценки L_D использовать измерения ДМВ при одной температуре. На рис. 4 показаны расчетные соотношения между L_D и $\chi_3 - \chi_1$ (при 293 и 77 К) для $\gamma_0 = 3$ эВ. При малых значениях L_D измерения $\chi_3 - \chi_1$ при комнатной температуре обеспечивают достаточную точность оценки L_D , тогда как при больших диаметрах кристаллитов для повышения точности необходимо снижать температуру измерения ДМВ до 77 К.

Таким образом, диамагнетизм УВ хорошо объясняется в рамках зонной модели КДГ и количественно описывается формулой (2) или (3). Для всех КДГ, не содержащих заметной концентрации электрически активных примесей типа бора, входящий в формулу (2) параметр $\delta = T_0/2$ и не зависит от концентрации структурных дефектов в углеродных слоях. Величина ДМВ таких КДГ при данной температуре однозначно зависит от температуры вырождения T_0 или концентрации несобственных носителей n_{s0} . Данные по ДМВ могут быть использованы как для определения этих параметров, так и для оценки среднего диаметра двумерных кристаллитов L_D .

Отметим, что ранее в работах [11, 12] объяснение диамагнетизма УВ связывалось (и достаточно сложным образом) с геометрическим профилем изогнутых относительно оси волокна углеродных слоев, а акцепторное влияние дефектов никак не учитывалось. Трактовка ДМВ, предложенная нами [8], применима ко всем КДГ независимо от типа их надкристаллитной структуры: к пироуглеродам с плоскостной текстурой [3], высокотемпературным изотропным сажам [7], УВ с аксиальной текстурой и другим углеродным материалам с развитой двумерной структурой, в которых отсутствует трехмерный порядок между слоями, а значение $d_c \geq 0.342$ нм. При корректном учете небольшого перекрытия валентной зоны и зоны проводимости предложенный подход может быть применен и к частично графитированным углеродным материалам и графитам с трехмерным упорядочением.

Список литературы

- [1] Углеродные волокна и углекомпозиаты: Пер. с англ. / Под ред. Э. Фитцера. М.: Мир, 1988. 336 с.
- [2] Котосонов А. С. // ЖЭТФ. 1984. Т. 86. № 3. С. 995—997.
- [3] Котосонов А. С. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 43. № 1. С. 30—32.
- [4] Wallace P. R. // Phys. Rev. 1947. V. 71. N 9. P. 622—634.
- [5] Slonczewski J. C., Weiss P. R. // Phys. Rev. 1958. V. 109. N 2. P. 272—279.
- [6] Котосонов А. С. // ЖЭТФ. 1987. Т. 93. № 5. С. 1870—1878.
- [7] Котосонов А. С., Кувшинников С. В., Володина И. С. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 5. С. 1370—1373.
- [8] McClure J. W. // Phys. Rev. 1956. V. 104. P. 666—671.
- [9] Safran S. A., DiSalvo F. G. // Phys. Rev. 1979. V. B20. N 12. P. 4889—4895.
- [10] Котосонов А. С. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 8. С. 146—152.
- [11] McClure J. W., Hickman B. B. // Carbon. 1986. V. 20. N 5. P. 373—378.
- [12] Matsubara K., Kawamura K., Tsuzuku T. // Jpn. J. Appl. Phys. 1986. V. 25. N 7. P. 1016—1020.

Государственный
научно-исследовательский институт
конструкционных материалов
на основе графита
Москва

Поступило в Редакцию
18 февраля 1991 г.