

11; 12

© 1992

АНАЛИЗ УГЛЕРОДНЫХ ЛЕНТ

А.А. Д о р о ж к и н, А.П. К о в а р с к и й,
А.В. Л и - Ф а т у, Г.М. М а н с у р о в

Углерод является одним из самых распространенных элементов в природе. С различными его соединениями и модификациями приходится сталкиваться в самых различных областях человеческой деятельности. Этот элемент рассматривают как основу для создания новых перспективных для практических приложений материалов. Один из таких материалов можно назвать углеродными лентами. Технология их изготовления сводится к следующему. Обычный каменный уголь размельчается в порошок и для очистки отжигается в нейтральной среде. Затем из этого порошка при высокой температуре прессуется лента (метод „горячего прессования“). Внешне полученная таким образом лента напоминает плотную бумагу толщиной $\approx 300-500$ мкм. Она также легко сгибается, сворачивается, режется, может штамповаться в любую форму. Эти ее свойства и определяют возможность использования таких лент в качестве различных защитных накладок, прокладок и т.д., причем экологически чистых. Создание нового материала предполагает возможность контроля его состава и структуры на различных стадиях изготовления. В данной работе приводятся результаты изучения углеродных лент с помощью ряда методов физико-химического анализа материалов. Для углерода возникает определенная особенность: при изготовлении лент могут происходить изменения двух типов: изменение структуры ленты (уплотнение, упорядочение и т.д.) и изменение характера межатомных связей (простая р-связь, sp_1 , sp_2 и sp_3 гибридизация) [1]. Это потребовало применения нескольких различных аналитических методов.

Были исследованы образцы трех типов: исходный порошок и два вида лент – образец № 1, прессованный при давлении в два раза больше, чем образец № 2. Обычно в установку помещались одновременно два или три образца и последовательно измерялись их характеристики, что обеспечивало строгую идентичность условий измерений. Общим для всех образцов было большое содержание атмосферных газов. После помещения в вакуумную камеру время откачки до исходного давления было на порядок больше по сравнению с образцами из металлов или полупроводников.

Вначале рассмотрим результаты измерений с помощью метода вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Измерения проводились на ионном микроанализаторе IMS 4f фирмы „СAMEСА“. Регистрировались масс-спектры вторичных положительных ионов

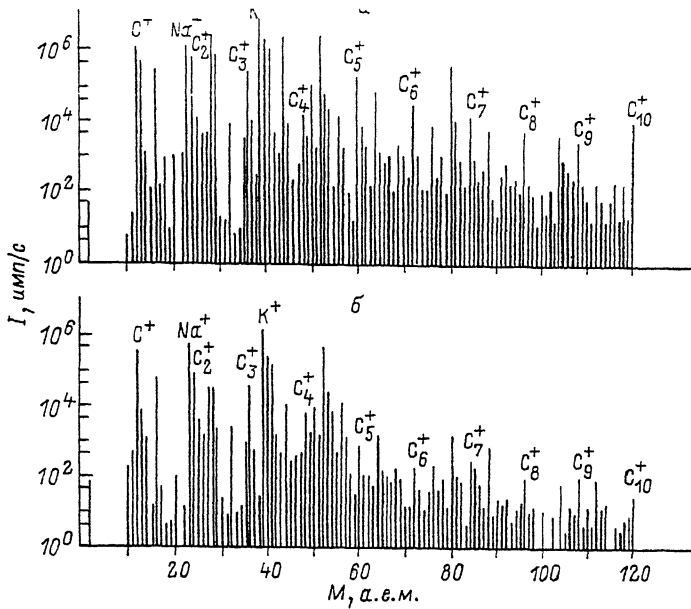


Рис. 1. Масс-спектры вторичных ионов, полученные при облучении образца № 1 (а) и № 2 ионами O_2^+ с энергией 8 кэВ.

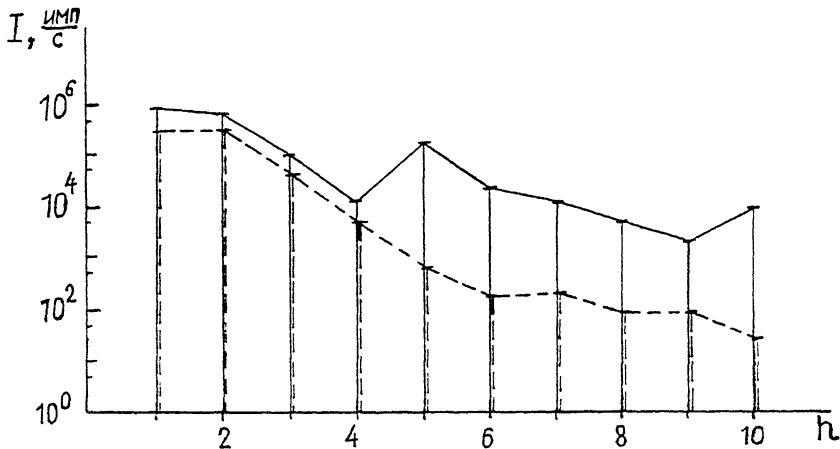


Рис. 2. Зависимость выхода кластерных ионов C_n^+ от числа атомов в кластере n для образцов № 1 (сплошная линия) и № 2 (штриховая).

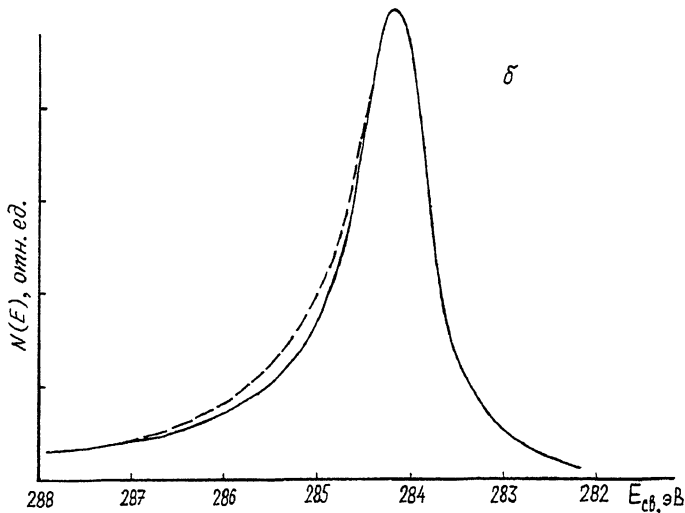


Рис. 3. Спектры рентгеновских фотоэлектронов для образцов № 1 (сплошная кривая) и № 2 (штриховая).

при облучении образцов ионами O_2^+ с энергией 8 кэВ и плотностью тока пучка 200 мкА/см^2 при разрешении по массам $m/\Delta m$ 500. На рис. 1 приведены такие масс-спектры для образцов № 1 и № 2. Для исключения возможных неконтролируемых поверхностных эффектов предварительно ионной бомбардировкой расплылся слой материала толщиной не менее 1000 \AA . Сопоставляя спектры, можно сделать следующие выводы. 1) Наиболее существенными примесями в обоих образцах являются натрий (M23) и калий (M39), причем их количество и распределение по объему для обеих образцов практически одинаково. 2) Основное различие спектров связано с выходом кластерных ионов типа Sn^+ (регистрировались ионы с $n \leq 10$). Чтобы более четко выделить различие спектров, на рис. 2 представлена зависимость выхода ионов Sn^+ от числа атомов в кластере n . Для ионов с $n \leq 4$ выход ионов для двух образцов практически одинаков, а для частиц с $n > 4$ заметно различается, причем для образца № 1 (большее давление прессования) выход крупных кластеров в 15–20 раз больше.

Для получения дополнительной информации о причинах наблюдаемых изменений спектров ВИМС были привлечены методы электронной спектроскопии. Измерения спектров рентгеновской фотоэлектронной эмиссии (РФЭС или ЭСХА) проводилось на установке РН1.5400 фирмы „PERKIN-ELMER“. Основное внимание уделялось форме и положению пика, обусловленного возбуждением К-электронов углерода. Результаты для трех образцов приведены на рис. 3 (пики для исходного порошка и образца № 2 совпали).

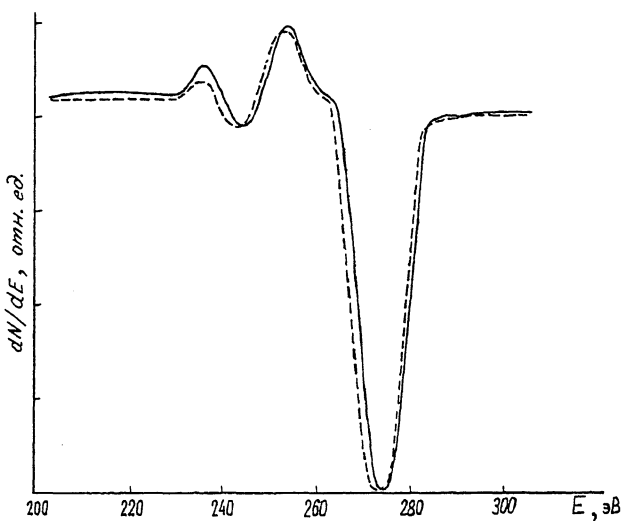


Рис. 4. Спектры оже-электронов для тех же образцов, что на рис. 3.

Аналогичные измерения были проведены с использованием метода электронной оже-спектроскопии (ЭОС). Использовался растровый Оже-спектрометр PHI - 660 фирмы „PERKIN-ELMER“. Основное внимание также уделялось форме Оже-пика KVV углерода. Результаты измерений приведены на рис. 4. Основные итоги можно свести к следующему: электронные спектры (РФЭС и ЭОС) для двух образцов практически одинаковы; структура Оже-спектров близка к структуре графита [2].

Полученные данные позволяют сделать некоторые выводы о составе и структуре исследуемых образцов. В процессе изготовления лент характер межатомных связей не меняется. Более того, данные ВИМС (одинаковый выход кластеров с $n \leq 4$) и ЭОС (подобие спектров лент и графита) позволяют утверждать, что межатомные связи обусловлены sp_2 -гибридизацией. Изменения, наблюдаемые в масс-спектрах (рис. 2) дают основание полагать, что повышение давления прессования ленты приводит к упорядочению ее атомной структуры. Предположительно образуются протяженные атомные плоскости, в которых атомы углерода располагаются по вершинам правильных шестиугольников (типа бензольных колец) и связаны прочными гибридными связями. Связь между плоскостями осуществляется более слабыми π -связями. Рост давления прессования приводит к увеличению размеров таких плоскостей.

Для подтверждения этих выводов была предпринята попытка измерения для исследовавшихся образцов спектров инфракрасного поглощения. Данные с характерных для различных типов связи углерода полосах поглощения известны [3], однако получены они путем измерений для различных соединений этого элемента (этилен, аце-

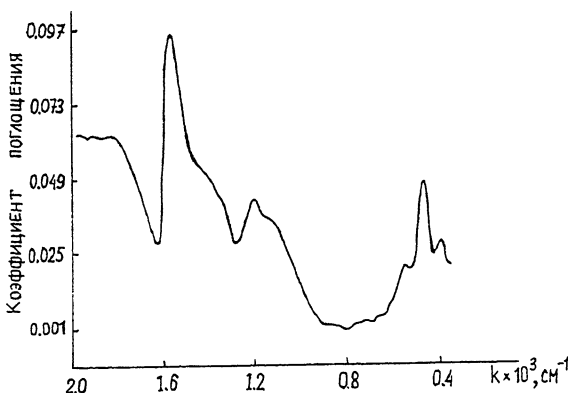


Рис. 5. Спектр инфракрасного поглощения для образца № 1.

тиден, бензол и т.д.). Для твердотельного углерода из-за большого диффузного поглощения и рассеяния таких измерений до сих пор проведено не было. Для преодоления этих трудностей была реализована новая методика измерений. Образец размельчали в порошок с крупинками размером $\approx 20-40$ мкм, которые достаточно разреженно запрессовывались в стеклянную шайбу. Регистрировались спектры прохождения ИК-излучения через такой образец. Измерения проводились на ИК-спектрометре FT5-48 фирмы „Bruker“. На рис. 5 приведен спектр поглощения, полученный для образца № 1. В спектре наблюдается четкая полоса поглощения для волнового числа 1600 I/см (так называемая бензольная полоса), характерная для sp_2 -гибридизации. Кроме того, можно выделить более слабые полосы, характерные для C-O связи и деформированной sp_2 -связи. Форма спектров для различных образцов практически не менялась, изменялась лишь интенсивность полос поглощения, причем рост давления прессования приводит к росту интенсивности основной полосы поглощения. Результаты, полученные методом ИК-спектроскопии, хорошо согласуются с высказанными ранее предположениями.

Таким образом, с помощью комплекса аналитических методик проведено изучение нового материала — углеродных лент, получены данные о их составе и структуре и изменении этих характеристик в процессе изготовления. Показано, что метод ВИС обладает достаточно высокой чувствительностью к изменениям, происходящим в лентах в процессе их изготовления.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- 1] К о у л с о н Ч. Валентность. М.: Мир, 1965.
- 2] Handbook of Auger Spectroscopy. Phys. Electr. Juc., 1976.
- 3] Б е х г е р е в А.Н., З о л о т а р е в В.М. // Опт. м пром. 1986. № 12. С. 41.

Поступило в Редакцию
20 января 1992 г.