

валентных теоретической модели, типичное для твердых тел неоднородное уширение линии магнитного резонанса создавалось искусственно. Симметричная неоднородная линия формировалась путем создания в месте расположения образца из протонов в воде, являющихся чистой двухуровневой системой, градиента поляризирующего магнитного поля с помощью градиентных катушек. Эксперименты были осуществлены на спектрометре ЯМР частоты 14.44 МГц с фазочувствительным детектированием сигналов. Для улучшения отношения сигнал/шум использовалось когерентное цифровое суммирование сигналов с эффективной полосой регистрации до 50 кГц. Осциллограммы (рис. 1) являются результатом 2<sup>9</sup> усреднений. Времена нарастания и спада возбуждающего импульса составляли около 7 мкс, а его длительность — 3.8 мс. Площадь импульса  $\Theta = 20\pi$ ,  $\gamma H_1 = -2.64$  кГц, где  $\gamma$  — гиромагнитное отношение. Ширина неоднородной линии примерно равна  $H_1$  и значительно больше ширины однородной линии. При сравнении наблюдавшейся зависимости сигналов поглощения, возбуждаемых одиночным импульсом, от величины отстройки от резонанса с сигналами, рассчитанными в работе [3], необходимо учесть, что сигналы зарегистрированы фазовым детектором, а рассчитаны для амплитудного. Стрелками отмечено рассчитанное время наблюдения максимальной амплитуды эха. Для упрощения рисунка начальные амплитуды сигналов 2—6 ограничены.

В результате исследований мы пришли к выводу, что экспериментальные данные хорошо согласуются с результатами расчетов [3] зависимости формы и времени появления одноимпульсного отклика спиновой системы от величины расстройки. При этом удалось зарегистрировать значительные (около  $0.5\tau$ ) отличия времени появления одноимпульсного эха от значения  $2\tau$ . В то же время наблюдавшаяся обратно пропорциональная зависимость максимальной амплитуды эха  $A$  от величины расстройки (рис. 2) существенно отличается от предсказываемой в работе [3] зависимости  $A \sim (\Delta\omega)^{-3}$ . Причина этого расхождения не установлена, однако следует отметить, что нам не удалось обнаружить существенных отличий реализованных в эксперименте условий от использованных в теоретической модели.

Авторы признательны В. С. Кузьмину за обсуждение полученных результатов.

#### Список литературы

- [1] Schenzle A., Wong N. C., Brewer R. G. // Phys. Rev. A. 1980. V. 21. N 3. P. 887—895.
- [2] Kumitomo M., Endo T., Nakanishi S., Hashi T. // Phys. Rev. A. 1982. V. 25. N 4. P. 2235—2246.
- [3] Чекмарев В. П., Мельшев В. Г. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 5. С. 1570—1572.

НИИ прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко  
Минск

Поступило в Редакцию  
4 августа 1988 г.  
В окончательной редакции  
2 января 1989 г.

## ВЛИЯНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ПО РАЗМЕРАМ НА ПРОФИЛЬ ДИФРАКЦИОННОГО ОТРАЖЕНИЯ (110) СТЕКЛОВИДНОГО УГЛЕРОДА

Л. А. Песин, Е. Д. Серезенко

Стекловидный углерод (СУ) является мелкокристаллическим углеродным материалом. Микрокристаллы СУ представляют собой пачки узких графитоподобных слоев, хаотически ориентированных между со-

бой [1]. Избыточная энергия границ углеродных слоев [2], которая проявляется в повышенных значениях энтальпии углеродных тел с мелкокристаллической структурой [3], а также конкурирующее влияние тепловой энергии при синтезе СУ приводят к распределению микрокристаллов по размерам и определяют характер этого распределения [4].

Так как границы слоев могут являться ловушками носителей, знание характера распределения необходимо для корректной интерпретации результатов не только рентгеноструктурных исследований, но и измерений электронных свойств. Задачей данной работы является моделирование рентгеновского дифракционного отражения с учетом распределения углеродных слоев по размерам и выявление вида этого распределения в реальном углеродном материале путем сравнения результатов модельного расчета с экспериментом.

Широкие дифракционные максимумы СУ являются удобным объектом для решения этой задачи, так как аппаратный фактор слабо искажает профиль широкой линии. Кроме того, СУ имеет макроизотропную структуру, что позволяет не учитывать влияние текстурного фактора на интенсивность рентгеновского отражения. Проведенный нами анализ угловой зависимости полуширин двумерного отражения (10) и отражения (110) показал, что влияние вариаций межплоскостных расстояний на уширение дифракционных максимумов пренебрежимо мало по сравнению с влиянием мелкокристалличности СУ.

В работе [5] из общестатистических соображений обоснована экспоненциальная модель распределения кристаллитов по размерам

$$W = A \exp(-uL/kT), \quad (1)$$

где  $W$  — вероятность существования углеродного слоя с периметром  $L$ ;  $u$  — избыточная энергия единицы длины периметра слоя;  $k$  — постоянная Больцмана;  $t$  — характеристическая температура, определяемая условиями синтеза, которую для большинства углеродных тел можно отождествить с температурой их получения;  $A$  — нормировочная постоянная, равная  $u/kt$ .

Уравнение (1) соответствует известному факту увеличения доли крупных микрокристаллов с ростом температуры получения углеродного материала [3].

Вклад каждого отражающего слоя в когерентное рассеяние рентгеновских лучей определяется уравнением Лауэ [6]

$$i \sim \sin^2 [(\pi x L / \lambda) \cos \theta] / \sin^2 [(\pi x d / \lambda) \cos \theta],$$

где  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения;  $\theta$  — угол скольжения, при котором наблюдается максимум отражения ( $38.8^\circ$  для отражения (110) графита на излучении  $\text{Cu } K_\alpha$ );  $d$  — межплоскостное расстояние (0.246 нм для графитовых плоскостей (110));  $x$  — угловая координата точки профиля отражения, отсчитанная от  $\theta$ .

Согласно [7], дисперсность слоев приводит к сдвигу максимума интенсивности в сторону больших углов дифракции на величину  $\Delta$ , обратно пропорциональную размеру слоя

$$\Delta = \theta - \theta_0 = B/L,$$

где  $\theta_0 = 38.8^\circ$ ,  $B$  — коэффициент пропорциональности. С учетом этого вклад слоя с периметром  $L$  в интенсивность отражения имеет вид

$$I_L \sim \frac{\sin^2 \{[\pi (x + B/L) L / \lambda] \cos (\theta_0 + B/L)\}}{\sin^2 \{[\pi (x + B/L) d / \lambda] \cos (\theta_0 + B/L)\}}. \quad (2)$$

В частном случае слоев одного размера из симметричности уравнения (2) вытекает симметричность профиля дифракционного отражения такого гипотетического поликристалла.

Учитывая далее различную вероятность существования слоев разных размеров, определяемую уравнением (1), получим расчетное угловое распределение интенсивности отражения

$$I = \frac{u}{kt} \int_a^{\infty} I_L \exp(-uL/kT) dL. \quad (3)$$

Уравнение (3) является основой машинного расчета. При вычислениях на ЭВМ «Искра-226» учитывались поправки на атомный фактор рассеяния и угловой множитель интенсивности [7].

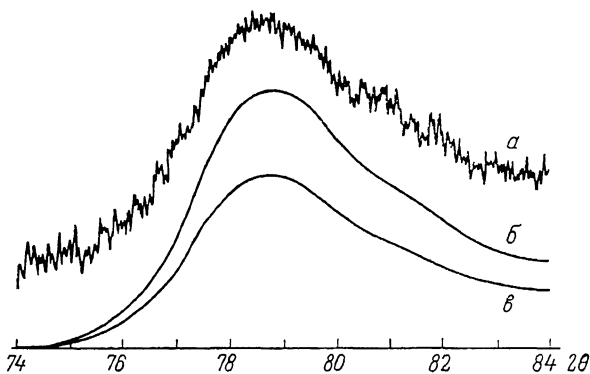


Рис. 1. Пример обработки на ЭВМ экспериментальных профилей отражения. а — исходная кривая, б — после сглаживания и вычета фона, в — после разделения дублетности.

Для сравнения с экспериментом исследовались дифракционные спектры четырех образцов СУ, полученных термической обработкой в инертной атмосфере до 2000, 2500, 2700 и 3000 °С с часовой изотермической выдержкой при каждой максимальной температуре (в дальнейшем соответственно

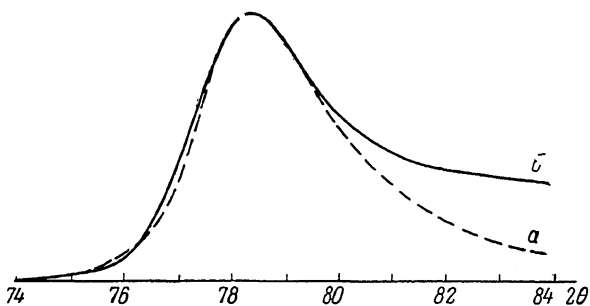


Рис. 2. Расчетный (а) и экспериментальный (б) профили отражения образца № 4.

образцы № 1—4). Дифрактограммы были получены на дифрактометре «ДРОН-1.5» с использованием медного излучения, отфильтрованного никелевым фильтром (длина волны 0.154 нм).

На рис. 1 показана последовательность обработки на ЭВМ экспериментальных профилей отражения (110) на примере образца № 1. Исходная кривая (а) сглаживалась, и из нее вычитался линейный фон (б). Фон вычитался параллельно оси углов ввиду слабой угловой зависимости интенсивности фона вблизи линии (110). Затем из дублета выделялась линия  $K_{\alpha 1}$  (в). Дифрактограммы всех исследованных образцов обладали ярко выраженной асимметрией профиля. Увеличение температуры термической обработки (ТТО) смещало максимум отражения в сторону меньших углов дифракции.

Подгонка расчетного и экспериментального профилей, проведенная для образца № 1, позволила определить параметры  $B$  и  $u$  (соответственно

0.07 нм и 0.115 эВ/нм). Оставляя в дальнейшем эти величины постоянными и меняя только параметр  $t$  в соответствии с ТТО остальных трех образцов, получили хорошее согласие расчетных и экспериментальных профилей отражения (110). В качестве примера на рис. 2 показаны расчетный и экспериментальный профили образца № 4. Видно, что расчетный профиль асимметричен и отражает основные особенности экспериментального. Увеличение параметра  $t$  приводит к сдвигу расчетного максимума отражения в сторону меньших углов дифракции. Несколько занижена расчетная интенсивность по сравнению с экспериментальной, когда удвоенный угол скольжения превышает  $79.5^\circ$ . Это расхождение отмечается у всех четырех образцов, увеличиваясь с ростом ТТО. По-видимому, этот эффект связан с наличием в дифракционном спектре СУ размытого отражения (112), максимум которого для графита соответствует двойному углу  $83.8^\circ$ . Вклад этого отражения увеличивается с ростом ТТО вследствие совершенствования кристаллической структуры СУ, что искажает профиль отражения (110).

		Номер образца			
		1	2	3	4
		T, К			
		2300	2800	3000	3300
$I_4/I_0$	расч.	2.14	1.41	1.29	1.00
	эксп.	1.52	1.37	1.21	1.00

Расчет дает хорошее согласие по порядку величины и с экспериментальным изменением максимальной интенсивности отражения (110) образцов № 1—4. Отношения максимальных расчетных и экспериментальных интенсивностей отражения образца № 4  $I_4$  к соответствующим значениям остальных образцов  $I_0$  приведены в таблице.

Соответствие экспериментальных результатов модельному расчету подтверждает существование экспоненциального распределения углеродных слоев по размерам. Данная методика может быть использована для разделения сливающихся дифракционных отражений мелкокристаллических тел.

#### Список литературы

- [1] Noto K., Saito K. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1975. V. 14. N 4. P. 480—486.
- [2] Горденко Р. С., Михайлов И. Д. // ФТТ. 1971. Т. 13. № 12. С. 3677—3679.
- [3] Шулепов С. В. Физика углеграфитовых материалов. М.: Металлургия, 1972. 256 с.
- [4] Песня Л. А. // Вопросы физики твердого тела. Челябинск: Изд-во ЧГПИ, 1984. С. 13—17.
- [5] Хачатурян А. Г. // Кристаллография. 1960. Т. 5. № 3. С. 354—358.
- [6] Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.: ГИТТЛ, 1952. 588 с.
- [7] Свойства конструкционных материалов на основе углерода. М.: Металлургия, 1975. 335 с.

Челябинский государственный  
педагогический институт  
Челябинск

Поступило в Редакцию  
4 октября 1988 г.  
В окончательной редакции  
9 января 1989 г.