

# Кластеры серы и селена в нанопористом углероде

© А.М. Данишевский, Р.Н. Кютт, В.Б. Шуман, В.В. Попов,  
А.В. Щукарев\*, М.А. Яговкина, С.К. Гордеев\*\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Department of Inorganic Chemistry, Umeå University, Umeå, Sweden

\*\* Центральный научно-исследовательский институт материалов,  
191014 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: alex.d@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 13 апреля 2006 г.  
В окончательной редакции 7 июня 2006 г.)

Проанализированы результаты исследований рентгеновской дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, электрических и гальваномангнитных измерений на образцах нанопористого углерода с нанокластерами серы и селена, введенными в поры. Сделаны выводы о структуре ближнего порядка введенных кластеров и их взаимодействии с углеродом.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Intas 00-761.

PACS: 74.78.-Na, 73.23.-b

## 1. Введение

Нанопористый углерод (НПУ), приготовленный из карбидных порошков ( $\text{SiC}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{V}_4\text{C}$ ) с использованием химической реакции с хлором, представляет собой высокопористую систему с объемом пор до 70–75% общего объема и объемом нанопор до 40–50% [1–4]. Удаление карбидообразующих элементов приводит к созданию системы высокооднородных по размерам микропор, причем структура и размеры микропор, а также структура углеродного остова в значительной степени зависят от структуры исходных карбидных материалов и, в частности, от количества удаляемых неуглеродных атомов в элементарной ячейке используемых поликристаллов ( $\text{SiC}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{V}_4\text{C}$ ), что дает возможность варьировать размеры микропор в пределах 0.8–2.5 nm. Распределение размеров микропор в НПУ, получаемое как из адсорбционных измерений, так и методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР), показывает, что имеется узкий пик в указанном интервале размеров и в данный интервал в пределах упомянутого пика попадает большая часть (до 80% объема) микропор. Имеется также определенный объем, занятый макропорами. Размер их определяется фракцией исходного порошка. Вследствие разной кристаллической симметрии исходных карбидов ( $\text{SiC}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{V}_4\text{C}$ ) в результате их трансформации в нанопористый углерод возникают различные структуры каналов и пор в углеродном каркасе. Поэтому использование данных материалов в качестве трехмерных матриц для сторонних химических элементов обещает получение разнообразных свойств у полученных нанокомпозитов даже при введении в них одного и того же элемента.

Структура углеродного остова образцов НПУ, изученная с помощью электронной микроскопии высокого разрешения [4], определяется в основном произвольно ориентированными и зачастую произвольно изогнутыми

малыми (1.5–3 nm) фрагментами графеновых слоев (квазиаморфная фаза). Имеется также некоторое количество ( $\leq 15 \text{ vol.}\%$ ) более крупных и относительно упорядоченных квазиграфитовых кластеров с ограниченным числом зачастую изогнутых графеновых слоев. Именно благодаря указанным образованиям в основном и наблюдаются пики рентгеновской дифракции (РД) НПУ [4].

Введение различных химических элементов в нанопоры позволяет получить достаточно однородную объемную систему очень малых кластеров соответствующих элементов. Однако созданию такой системы препятствуют эффекты поверхностного натяжения и кристаллизации вводимых элементов в том случае, когда размер кристаллической ячейки превосходит размер микропоры. В этом смысле наиболее удобным и интересным является введение в поры углеродного каркаса НПУ серы и селена. Оба указанных элемента имеют относительно низкую температуру кипения и хорошо смачивают поверхность углерода. Сера легко образует циклические молекулы с разным числом атомов  $n = 4, 5, 6$  и др., что, по-видимому, может облегчить ее вхождение в микропоры углеродного каркаса. Селен более склонен к образованию кристаллической структуры, но оба указанных элемента могут находиться и в аморфной фазе. В докладе [5] приводились данные о введении серы в пленки нанокристаллического углерода в процессе их роста. Исследовалось влияние концентрации серы на порог полевой эмиссии электронов из них. Было показано, что при определенной концентрации серы порог снижался до двух раз. В работе [6] изучалось влияние конфайнмента на структуру и свойства селена, введенного в многостепенные углеродные нанотрубки.

Интересным является вопрос о взаимодействии вводимых элементов с углеродной матрицей. В работе [7] на основе анализа измерений магнитной восприимчивости в системе серо-графитовых композитов, приготовленных из порошков соответствующих элементов, сделан вывод

**Таблица 1.** Параметры пористости образцов НПУ, а также относительное изменение массы образцов и степени заполнения пор серой и селеном

	Образцы НПУ, использованные в экспериментах					
	C(SiC)B : S	C(TiC)B : S	C(B <sub>4</sub> C)B : S	C(B <sub>4</sub> C)A : S	C(SiC)B : Se	C(TiC)B : Se
Полная пористость исходных образцов, vol.%	58.4	62	77	69	61.7	62.2
Относительный объем нанопор $\xi$ в исходных образцах, $\text{cm}^3/\text{cm}^3$	0.28	0.40	0.48	0.54	0.29	0.42
Относительное изменение массы образца после введения наполнителя $\Delta P/P_0$	0.566	0.725	0.952	1.165	1.13	1.45
Содержание наполнителя, at.%	21.2	27.15	35.66	43.64	17.19	22.05
Степень заполнения пор в результате введения наполнителя	0.45	0.5	0.47	0.64	0.35	0.44

о существовании в данной системе сверхпроводимости при температурах  $T < 35$  К. В [8] на основе измерений магнитного момента  $m(T, H)$  в аналогичных композитах сделан вывод об обнаружении в них характерных особенностей, присущих, с одной стороны, сверхпроводящей, а с другой — ферромагнитной фазе в зависимости от приложенного магнитного поля и температуры. Хотя авторы в этой связи предполагают интеркаляцию графита серой, обнаружить это с помощью рентгенодифракционных исследований им не удалось, и данный вопрос остается пока открытым. Объем сверхпроводящей фазы в исследуемом образце оценивался в [8] на уровне 0.02% общего объема исследуемого материала.

В настоящей работе на основании различных исследований выясняется вопрос о взаимодействии атомов серы и селена, вводимых в нанопористый углерод, с материалом каркаса углеродной матрицы и влиянии указанных взаимодействий на электрические и гальваномагнитные свойства получаемых нанокомпозитов.

## 2. Приготовление образцов и использованные экспериментальные методы

Для введения серы и селена использованы объемные образцы НПУ, полученные хлорированием ( $T \sim 600\text{--}900^\circ\text{C}$ ) пластин-заготовок, приготовленных из порошкообразных карбидов (SiC, TiC, Mo<sub>2</sub>C, В<sub>4</sub>C; технологии типа А и В [2,3]) путем удаления карбидообразующих элементов. В образцах типа В имеется некоторое количество (9–12 wt.%) непористого пироуглерода (ПУ), вводимого для скрепления зерен карбидного порошка, при этом ПУ также модифицируется при хлорировании образцов. В образцах типа А, получаемых путем силицирования ПУ и преобразования его в SiC, ПУ после хлорирования должен отсутствовать, при этом измеряемая нанопористость (доля нанопор  $\xi = V_{np}/V$  в общем объеме пористого пространства) всегда оказывается заметно большей по

сравнению с материалами типа В. Значения параметра  $\xi$  для образцов НПУ различного типа, использованных в описанных далее экспериментах, приведены в табл. 1.

Введение серы и селена в образцы НПУ проводилось в запаянной вакуумной ампуле двухзонным методом. Источники испарения (сера, селен) находились при температурах, близких или несколько выше температуры их кипения, создавая достаточно высокое ( $> 1$  atm) давление паров. Образцы НПУ находились в другой части ампулы при более высокой температуре (на  $30\text{--}100^\circ\text{C}$ ). Данный градиент температуры устанавливался с целью вызвать более интенсивное испарение вводимых элементов с поверхности пористого образца и из макропор. Степень заполнения объема пор серой и селеном, оцененное по изменению веса образцов, составляла 40–65 vol.% для НПУ, приготовленных из разных карбидов (табл. 1). На образцах НПУ проводились рентгенодифракционные (РД) исследования с использованием дифрактометра „Geigerflex“ D/max-Rc Rigaku с рентгеновской трубкой с Cu-анодом ( $\lambda = 0.15406$  nm).

С целью обнаружить серо-и селено-углеродные взаимодействия в Университете г. Умео (Швеция) выполнялись также исследования по рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Использовалось квазимонохроматическое Al-K $\alpha$ -излучение и Au-эталон. В процессе измерения рентгеновских фотоэлектронных спектров вакуум в камере с образцами НПУ во всех случаях был не хуже  $5 \cdot 10^{-9}$  Торр.

Кроме того, в широком диапазоне температур изучались электрические (проводимость) и гальваномагнитные характеристики (эффект Холла, магнетосопротивление) образцов с серой и селеном и сравнивались с контрольными исходными образцами НПУ.

## 3. Результаты экспериментов и их обсуждение

3.1. Рентгеновская дифракция. На картинах РД исходных образцов НПУ (рис. 1) видны относительно широкие асимметричные рефлексы. Результаты их

Таблица 2. Параметры разложения рентгеновских рефлексов образцов НПУ (рис. 1) на гауссианы

C(SiC)A				C(SiC)B				C(TiC)B				C(Mo <sub>2</sub> C)B				Графит	
2 $\Theta_m$ , deg	w, deg	A	d, Å	2 $\Theta_m$ , deg	w, deg	A	d, Å	2 $\Theta_m$ , deg	w, deg	A	d, Å	2 $\Theta_m$ , deg	w, deg	A	d, Å	d, Å	
21.79	6.21	857	4.07														
25.93	1.54	122	3.43	25.60	1.33	367	3.48	25.49	1.62	332	3.49	25.49	1.8	482	3.49	3.36	
				26.27	0.39	54.1	3.39	26.16	0.55	40	3.40	26.19	0.8	55.5	3.40	3.36	
35.36	7.88	75.8	2.54														
43.08	1.87	161	2.10	42.95	1.69	85.8	2.0	43.44	2.42	179	2.08	42.99	1.5	111	2.10	2.133	
45.15	2.53	160	2.00	44.62	2.45	79.4	2.0	46.46	2.28	51.5	1.95	44.22	2.5	92.8	2.05	2.036	
							3										
50.72	3.43	36.7	1.80	53.23	3.28	43.6	1.72	53.78	3.34	34	1.70	53.66	4.1	93	1.71	1.80	
59.86	4.72	75.7	1.54	61.08	4.85	39.7	1.52	58.74	3.31	35.7	1.57	59.3	3.7	53.9	1.56	1.541	

w — параметр гауссиана, связанный с шириной полосы; A — площадь полос в относительных единицах; d — межплоскостное расстояние.

разложения приведены в табл. 2. Для образцов типа B, полученных из порошков SiC, TiC, Mo<sub>2</sub>C, характер рефлексов на приведенных рентгенограммах сходен, хотя и различается в деталях. Прежде всего, для них наблюдается интенсивный пик в области углов (23–26°), близкий к 0002-отражению графита. Его асимметрия позволяет разложить его на два пика, аппроксимируемые гауссовскими функциями (табл. 2). Один из них, более широкий (~1.3–1.8°), с максимумом в интервале 2 $\Theta$  ~ 25.5–25.6° соответствует малым разупорядоченным квазиграфитовым кластерам с турбостратной структурой, другой, более узкий (0.4–0.45°), с максимумом в интервале 2 $\Theta$  ~ 26.16–26.27° обусловлен наличием более крупных образований, близких по структуре к графиту (2 $\Theta$  ~ 26.5°), доля которых много меньше. Для этих же образцов на дифрактограммах фиксируется и пик, близкий к отражению второго порядка от графеновых плоскостей, но также сдвинутый относительно

отражения 0004 чистого графита в сторону меньших углов.

Для образца НПУ C(SiC) типа A имеет место существенно иная дифракционная картина в области углов (20–26°). Наблюдаемый рефлекс меньше по интенсивности, шире и значительно смещен в область меньших углов, что указывает на наличие в образцах данного типа существенно более мелких и разупорядоченных кластеров. Возможно, это следствие более высокой степени микропористости образцов указанного типа. Выделение из этого рефлекса широкого пика при меньших углах (2 $\Theta_m$  ~ 21.79°), имеющегося на рентгенограмме для образца типа A, его смещение и уширение слишком велико для углерода, и он, скорее, может быть отнесен к остаточной фазе аморфного SiO<sub>2</sub>, образовавшейся в результате силицирования пироуглерода в процессе приготовления образцов типа A. Небольшой широкий пик в области 35.36° также может быть связан с указанной фракцией. С данным предположением согласуется также и то, что в образцах C(SiC)A разных партий интенсивность пика 21.8° бывает существенно различной вплоть до почти полного его отсутствия. Что касается широкого асимметричного пика в области углов 2 $\Theta_m$  ~ 43–45°, фиксируемого для всех образцов типа A и B, то он находится вблизи локализации отражений (10–10) и (10–11) графита. Однако последний рефлекс, как и все отражения от наклонных плоскостей графита, должен быть подавлен из-за сильной разупорядоченности квазиграфитовых фрагментов. Поэтому есть основания полагать, что основной вклад в наблюдаемый асимметричный пик вносит двумерное рассеяние (рефлекс 10–1) [9] на структуре малых графеновых чешуек, которые составляют основную долю углеродного каркаса НПУ [4].

На рис. 2, 3 приведены рентгенограммы, полученные на образцах НПУ, в которые были введены селен и сера. Введение этих элементов приводит к заметному изменению картин рентгеновской дифракции, в частности, к существенному уширению наблюдаемых рефлексов. В наибольшей степени это проявляется для образцов НПУ типа B с введенным Se (рис. 2). Рефлексы в области 25 и 45° занимают интервалы углов порядка 10°

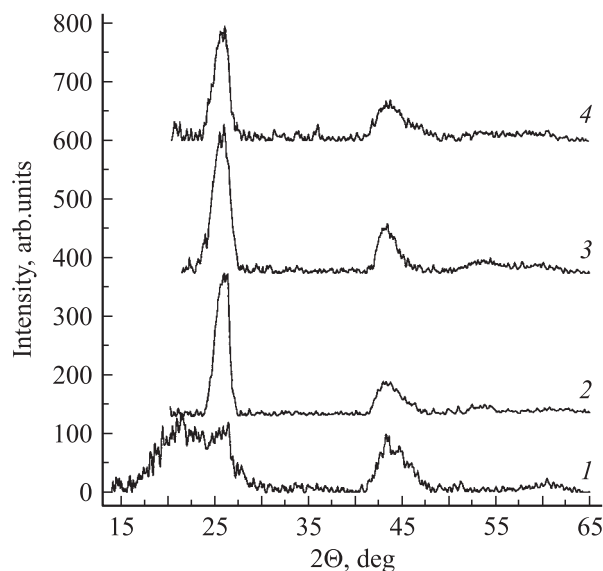


Рис. 1. Дифрактограммы образцов НПУ, приготовленных из разных карбидов: 1 — C(SiC)A, 2 — C(SiC)B, 3 — C(TiC)B, 4 — C(Mo<sub>2</sub>C)B.

Таблица 3. Разложение рентгеновских рефлексов на дифрактограммах исследованных образцов НПУ:Se (рис. 2)

C(SiC)B:Se				C(TiC)B:Se				Селен			Графит	
2 $\Theta_m$ , deg	w, deg	A	d, Å	2 $\Theta_m$ , deg	w, deg	A	d, Å	4171 $\alpha$ -Se	4172 $\beta$ -Se	241202		
								d, Å				
20.96	3.0	62.6	4.235	20.9	3.02	78.6	4.247	4.224		4.223	3.36–3.46 разупорядочен —''—	
23.256	3.37	75.4	3.822	23.32	4.15	113	3.811	3.834		3.823		
25.909	5.38	281	3.436	25.746	5.32	239	3.457		3.486			
26.167	1.216	23.1	3.403	26.12	1.15	18.6	3.409		3.416			
35.94	2.41	16.2	2.497	35.437	2.08	12.4	2.531		2.540	2.451		
44.164	2.66	96	2.049	42.988	1.392	12.9	2.102	2.113		2.022		2.036
47.429	2.594	45.5	1.915	44.053	3.138	61.2	2.054	1.904	1.920			

каждый, кроме того, появляется пик с центром тяжести в окрестности  $35.5\text{--}36^\circ$ , которого не было в исходных образцах. Такая трансформация дифракционной картины может быть связана с появлением рефлексов кристаллического Se. Из рис. 2 видно, что первый рефлекс является явно составным и может быть разложен на несколько составляющих. Результаты разложения всех трех широких пиков представлены в табл. 3. По полученным значениям угловых максимумов первый рефлекс может быть приписан двум парам близко отстоящих рефлексов Se моноклинной сингонии ( $\alpha$ -селен) наряду с полосами дифракции модифицированного присутствием Se углеродного каркаса. Отсюда можно заключить, что заметная доля селена в нанопористых образцах никак не связана с углеродным остовом. Тем не менее полосы, приписываемые нанопористому, существенно уширены в образцах НПУ: Se, межслоевые расстояния, соответствующие максимумам этих полос (табл. 3), оказались даже несколько меньшими по сравнению с исходными образцами без Se. Это, возможно, указывает на наличие неоднородных деформаций или даже на измельчение

квазиграфитовых кластеров в направлении, ортогональном графеновым слоям. Последнее, видимо, связано с напряжениями, возникающими в углеродном остове при введении селена.

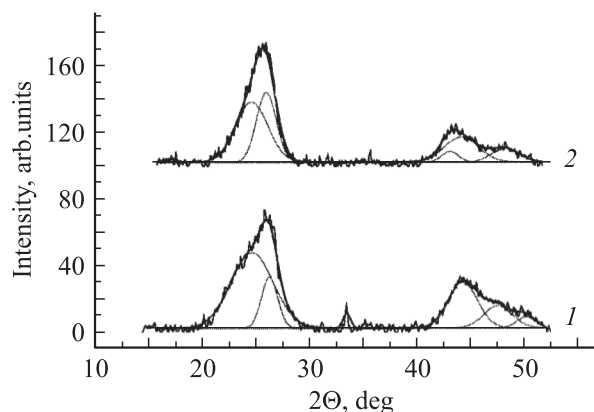


Рис. 3. Дифрактограммы образцов НПУ:S: 1 — C(SiC)B:S, 2 — C(Mo<sub>2</sub>C)B:S. Показаны гауссианы, полученные в результате разложения рефлексов.

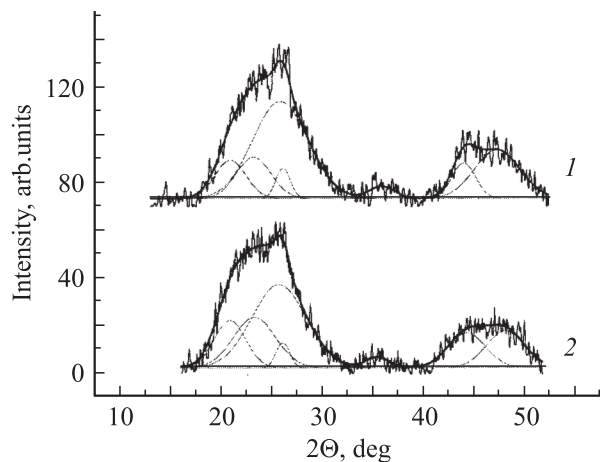


Рис. 2. Дифрактограммы образцов НПУ:Se: 1 — C(SiC)B:Se, 2 — C(TiC)B:Se. Показаны гауссианы, полученные в результате разложения рефлексов.

Широкий пик второго рефлекса дифрактограммы, по-видимому, связан с наличием  $\beta$ -селена. А одна из полос третьего максимума  $2\Theta_m \sim 48^\circ$  также возникла благодаря присутствию  $\alpha$ -селена. Учитывая довольно большой размер элементарных ячеек моноклинного Se ( $a \sim b = 9.06 \text{ Å}$ ,  $c = 11.6 \text{ Å}$ ) и размер микропор ( $\sim 8\text{--}9 \text{ Å}$ ) в исследованных образцах НПУ, можно предположить, что селен может находиться в них в виде кристаллических фрагментов, причем сильно деформированных. Полосы дифракции сильно уширены. Поэтому следует предположить, что и в макропорах селен может оказаться в виде малых неупорядоченных нанокристаллитов. Последним можно также объяснить то, что на дифрактограммах не наблюдается четкой системы селеновых рефлексов какой-то одной модификации.

По-другому трансформируется дифракционная картина от образцов НПУ после введения серы. Основной

Таблица 4. Разложение рентгеновских рефлексов на дифрактограммах исследованных образцов НПУ:S (рис. 3)

C(SiC)B:S				C(Mo <sub>2</sub> C)B:S				Сера				Графит
2 $\theta$ , deg	<i>w</i> , deg	<i>A</i>	<i>d</i> , Å	2 $\theta$ , deg	<i>w</i> , deg	<i>A</i>	<i>d</i> , Å	4600	4601	4602	201225	
								<i>d</i> , Å				
24.529	3.925	227	3.626	17.033	1.018	3.06	5.201		5.407			3.35–3.41
26.152	1.38	60.3	3.405	24.523	2.915	137	3.627			3.677		
				25.899	1.735	101	3.437	3.336				
								3.447				
33.294	0.21	3.78	2.689	35.521	0.179	1.56	2.524	2.502	2.703	2.567	2.657	2.036
44.164	2.66	96	2.049	42.988	1.392	12.9	2.102	2.113			2.022	
				44.053	3.138	61.2	2.054		2.054			
47.429	2.594	45.4	1.915					1.904	1.920			1.80
50.076	1.599	15.01	1.820	48.159	2.431	26	1.888	1.904	1.831	1.853	1.823	

Таблица 5. Сопоставление межплоскостных расстояний, полученных из разложений рефлексов рентгеновской дифракции, для углеродных фрагментов исходных, а также заполненных серой и селеном образцов НПУ

	C(SiC)B	C(SiC)B:S	C(SiC)B:Se	C(Mo <sub>2</sub> C)B	C(Mo <sub>2</sub> C)B:S	C(TiC)B	C(TiC)B:Se
<i>d</i> <sub>1</sub> , Å	3.39	3.405	3.403	3.40	3.437	3.40	3.409
<i>d</i> <sub>2</sub> , Å	3.48	3.626	3.436	3.49	3.627	3.49	3.457

эффект состоит в уширении (но значительно меньшем, чем при введении селена) и увеличении степени асимметрии дифракционных пиков исходных образцов (рис. 3). Если первый асимметричный пик разложить на две составляющих (табл. 4), то по сравнению с рефлексами исходных образцов один из полученных пиков, идентифицированный как 0002-рефлекс от частиц с турбостратной структурой, заметно смещен в область меньших углов (примерно на 1°) и значительно шире. Это позволяет предположить, что в случае внедрения серы изменение дифракционной картины связано не с появлением рефлексов кристаллической серы, а с трансформацией квазиграфитовых частиц (дальнейшим их разупорядочением и, вероятно, измельчением в результате возникающих механических напряжений), вызываемой внедрением атомов серы. Наблюдается также явное увеличение межплоскостного расстояния (табл. 5). Следует отметить, что такие же образцы, заполненные серой, исследовались также с использованием электронного микроскопа высокого разрешения (HR TEM) в Университете Лион 1 (Франция) [10]. На полученных снимках также наблюдалось увеличение межслоевого расстояния в относительно упорядоченных квазиграфитовых фрагментах (в сравнении с образцами без серы). В то же время обнаружить кластеры серы не удалось, хотя заполнение объема пор, рассчитанное из увеличения массы образца после введения серы, составляло ~ 45% (табл. 1). Это, по-видимому, может быть связано с тем, что сера в порах аморфизирована и находится в очень мелких кластерах. Часть ее, вероятно, интеркалирует квазиграфитовые кристаллиты.

3.2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. На указанных композитных образцах НПУ с серой и селеном проводились также исследования элементного состава поверхности образцов (глубина анализа 4–6 nm) методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Данные спектров вместе с их разложениями приведены в табл. 6, 7. Обращает на себя внимание существенно меньшее содержание серы (селена), полученное из данных РФЭС, в сравнении с результатами, полученными путем взвешивания образцов (табл. 1). По-видимому, указанная величина вблизи поверхности существенно отличается от объемной.

Ранее в [11] нами проводились аналогичные исследования РФЭС образцов НПУ без S (Se). Поэтому интересно их сравнить. Обзорные спектры РФЭС образцов НПУ показывают [11], что помимо углерода имеется также наибольшее количество кислорода (< 1.5 at.%) и малое количество остаточного хлора (0.1–0.3 at.%).

Линии C1s углерода оказались несколько уширенными и слегка сдвинутыми. Их разложение показало, что углеродные атомы не имеют чистой *sp*<sup>2</sup>-гибридизации, как это имеет место в графите, где энергия связи (*E<sub>b</sub>*) линии 1s равна 284.4 eV. В табл. 8 приведены энергии связи, ширины линий и относительные величины площади отдельных компонент, полученных в разложении, для спектров различных типов НПУ. Видно, что наиболее интенсивные линии углерода близки по энергии (284.63–284.7 eV), но эти энергии несколько превышают энергию связи для 1s-электронов в графите, хотя и оказываются меньшими, чем энергия связи для *sp*<sup>3</sup>-конфигурации углерода (285.1 eV). Такой характер

**Таблица 6.** Разложение линий в РФЭ-спектрах, полученных для образцов НПУ с серой

Спектральные линии	C(SiC)B : S		C(TiC)B : S		C(B <sub>4</sub> C)B : S		C(B <sub>4</sub> C)A : S	
	энергия связи, eV	содержание, at. %	энергия связи, eV	содержание, at. %	энергия связи, eV	содержание, at. %	энергия связи, eV	содержание, at. %
C1s	284.52	73.85	284.46	62.72	284.50	65.84	284.58	55.79
	285.61	10.68	285.43	13.54	285.66	12.24	285.67	12.23
	287.15	6.02	287.04	5.31	287.30	4.44	287.15	4.21
C1s sat.	290.62	5.47	290.30	6.37	290.58	5.10	290.06	5.98
S2p <sub>3/2</sub>			162.20	0.19	162.39	0.28		
	164.07	3.01	163.91	6.01			164.03	19.20
	165.09	0.12	165.03	0.36	165.10	12.09	165.10	0.60
	168.07	0.09	168.44	0.99			168.18	0.56
O1s	531.01	0.16	531.70	3.65			531.31	1.08
	532.60	0.53	533.01	0.87			532.84	0.35
	535.15	0.06						

**Таблица 7.** Разложение линий в РФЭ-спектрах, полученных для образцов НПУ с селеном

Спектральные линии	C(SiC)B : Se		C(TiC)B : Se	
	энергия связи, eV	содержание, at. %	энергия связи, eV	содержание, at. %
C1s	284.44	70.08	283.66	68.71
	285.52	11.89	284.71	11.1
	286.79	6.19	286.05	8.99
C1s sat.	289.79	7.57	288.99	5.31
Se3d <sub>5/2</sub>	54.28	0.08	53.32	0.05
	55.45	2.22	54.81	4.28
	56.21	0.42	55.54	0.35
	58.50	0.08	58.04	0.15
O1s	531.14	0.98	530.23	0.41
	532.69	0.50	531.66	1.29

**Таблица 8.** Разложение пиков углерода в РФЭ спектрах образцов НПУ, исследованных в [11]

Образцы НПУ	№	Энергия связи C1s, eV	w, eV	Содержание, at. %
C(SiC)B	1	284.70	0.58	65.03
	2	285.16	0.76	16.76
	3	285.96	1.90	12.72
	4	284.06	0.62	5.49
C(TiC)B	1	284.68	0.65	61.92
	2	285.16	0.88	18.32
	3	285.75	1.97	15.91
	4	284.02	0.81	3.85
C(Mo <sub>2</sub> C)B	1	284.63	0.38	69.49
	2	285.16	0.64	21.75
	3	286.15	0.89	7.25
	4	284.00	1.25	1.21

сдвига, как предполагалось в [11], связан с искривлением графеновых слоев в малых кластерах наногуглерода. Обзорные спектры РФЭС образцов НПУ: S показывают линии 1s углерода и 2s-, 2p-линии серы, а также более слабые линии 1s-кислорода. Наиболее интенсивные линии серы S2p в исследованных образцах разных типов НПУ: S оказались довольно близкими по энергии (2p<sub>3/2</sub> ~ 163.9–164.1 eV) к линиям элементарной серы (табл. 6), для которой энергия связи 2p<sub>3/2</sub> ~ 163.9–164 eV [12]. Но для образца C(B<sub>4</sub>C)B : S наиболее интенсивная линия S2p<sub>3/2</sub> оказалась существенно сдвинутой по энергии (165.1 eV), что, по-видимому, отражает наличие химического взаимодействия серы.

Следует учесть, что электроотрицательности серы и углерода почти равны, однако, в соединении CS<sub>2</sub>, где энергии линий S2p<sub>3/2</sub> ~ 163.65 eV, а C1s ~ 287 eV [12], электронная плотность все же смещена к сере. Отсюда следует, что, если в НПУ: S возникает связь типа CS<sub>x</sub>,

линия углерода должна была бы заметно сдвинуться в сторону больших энергий.

Селен не образует простых химических соединений с углеродом. Энергии связи  $C1s$ -электрона для основных линий в  $НПУ:S$  против ожидания оказались несколько меньшими в сравнении с аналогичными в образцах  $НПУ$  без введенных примесей: для  $C(SiC)B:S$  — 284.5 eV;  $C(TiC)B:S$  — 284.46 eV.<sup>1</sup> Аналогичное поведение линий  $C1s$  наблюдалось в образцах  $НПУ:Se$ . Для  $C(TiC)B:Se$  энергия линии  $C1s$  понизилась даже до  $\sim 283.66$  eV.

Следует отметить, что в двойных химических соединениях углерод имеет тенденцию, скорее, отдавать электроны. При взаимодействии же с относительно тяжелыми металлами (например, с переходными металлами) электронная плотность обычно сдвигается к углероду и энергия связи  $C1s$  понижается. Следуя данной логике, в случае образца  $C(TiC)B:Se$  можно было бы допустить наличие в нем остаточной фазы  $TiC$ , но в спектрах РФЭС данного образца линий титана обнаружено не было.

В случаях физической или химической адсорбции направление смещения линий обычно бывает таким же как и при химической связи, но величина смещения может быть заметно меньшей.

В соединениях углерода с кислородом максимум электронной плотности всегда смещен к кислороду. При этом энергия полосы  $C1s$  углерода увеличивается. Поскольку удельная поверхность в  $НПУ$  материалах очень велика, адсорбция кислорода действительно в ряде случаев существенна, и это заметно, например, в спектрах ЭПР  $НПУ$  [13]. Даже в случае адсорбции, а не химической связи, кислород перетягивает на себя электронную плотность из поверхностных состояний углерода. Поэтому в результате такой адсорбции средняя энергия  $C1s$  в малых углеродных кластерах могла бы несколько возрасти в сравнении с графитом. Этим фактором, в частности, можно было бы также альтернативно объяснить увеличение энергии основной  $C1s$  полосы в  $НПУ$  (табл. 5), наблюдавшееся в [11]. В процессе введения серы или селена в  $НПУ$  кислород может частично вытесняться или связываться указанными элементами, и энергия полосы  $C1s$  углерода в спектрах РФЭС могла бы в результате несколько понижаться. Однако против такой интерпретации можно выразить кислород по данным РФЭС во всех практически случаях в  $НПУ$  довольно мало (0.6–1.7 at.%), кроме  $C(TiC)B:S$ , где содержание кислорода 4.5 at.%. При этом в образцах с серой и селеном его концентрация несущественно отличается от таковой в образцах  $НПУ$  без введенных примесей. Часть регистрируемого в спектрах кислорода (линии с энергиями связи 532.6–533 eV) действительно связывается с серой. На это указывает наличие в РФЭС-спектрах линий серы с энергиями связи 168.07–168.44 eV, что характерно для иона  $SO_4^{2-}$  [12]. Но доля их относительно невелика (табл. 7). Остальной кислород в  $НПУ$  с серой адсорбирован на углероде (образования типа  $-C=O$  и  $-COOH$ ).

<sup>1</sup> Здесь и далее обсуждаются только основные, наиболее интенсивные РФЭС полосы углерода, серы и селена.

Таким образом, понижение энергии основной  $C1s$ -полосы в образцах  $НПУ:S$ ,  $Se$  в рамках указанных рассуждений объяснения не находит.

Необходимо отметить также, что энергии основной  $C1s$ -полосы в разных типах  $НПУ:S$  и  $НПУ:Se$  несколько различаются (табл. 6,7). То же можно сказать и об основных полосах серы и селена. Наиболее тривиально связывать указанные факты с различием размеров и морфологии микропор в разных типах  $НПУ$ . Тем не менее необходимо все же выяснить, является ли это следствием хемосорбции введенных элементов на углеродном остове или чем-то иным.

В разделе 3.1 упоминалось о напряжениях, возникающих при росте нанокристаллических кластеров ( $Se$ ) и их фрагментов ( $S$ ,  $Se$ ) в порах углеродного остова и деформациях, образующихся как в углеродных, так и вводимых нанокристаллитах. Но может ли это приводить к изменению энергии электронных состояний атомов в малых углеродных кластерах, в настоящее время неясно. Одним из возможных типов взаимодействия является также интеркаляция серы (селена) в квазиграфитовых кластерах  $НПУ$ . Следует отметить, что, хотя удельный объем таких кластеров в данных материалах невелик, интеркаляция, например, лития в образцах  $НПУ$  достаточно надежно наблюдалась в картинах рентгеновской дифракции в работе [14].

Известно, что в случае интеркаляции графита донорами ( $Li$ ,  $K$ ,  $Cs$ ,  $Rb$ ) линия  $C1s$  во всех случаях смещается к более высоким энергиям [12]. Поэтому, если интеркаляция серы (селена) действительно имеет место, смещение линии  $C1s$  в сторону меньших энергий можно было бы, приписать тому, что сера (селен) в  $НПУ$  в интеркалированном состоянии оказывается акцептором. Исходя из анализа РД в разделе 3.1 и данных табл. 5 можно считать более вероятным интеркаляцию в углеродные кластеры только серы.

При встраивании многоэлектронных атомов серы (селена) в микропоры, разделенные малыми углеродными мостиками, представляющими собой графеновые чешуйки, не исключено также влияние прямого взаимодействия атомов указанных элементов с углеродными с образованием, например, сероуглеродного кластера. Это может приводить к некоторой перестройке электронной структуры (например, небольшому изменению энергий связи) в углеродных атомах. Однако данный вопрос теоретически не исследован в настоящее время.

3.3. Проводимость и гальваномагнитные исследования. В работе [15] из измерений эффекта Холла было показано, что проводимость в  $НПУ$  дырочная с концентрациями дырок, усредненными по объему образцов, в диапазоне  $\sim 5(10^{19}-10^{20})\text{ cm}^{-3}$ . С учетом высокой пористости образцов (табл. 1) можно полагать, что концентрация свободных носителей в элементах углеродного каркаса еще примерно в 3 раза выше. Высокая концентрация сохраняется и при наиболее низких температурах, использованных в экспериментах (1.8 К). Таким образом, можно ожидать полуметаллического или

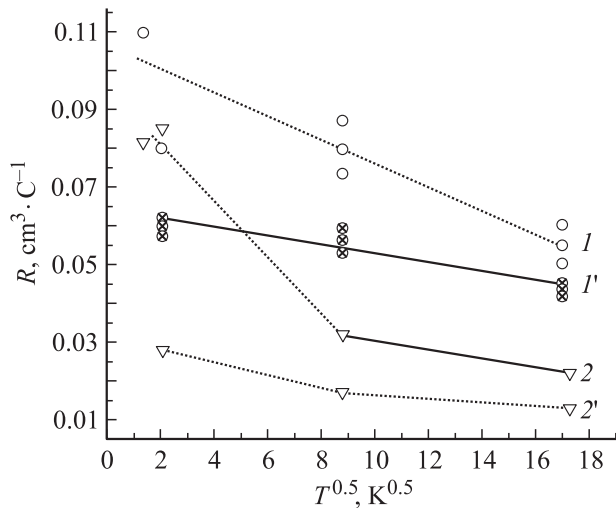


Рис. 4. Температурные характеристики константы Холла: 1 — C(SiC)B, 1' — C(SiC)B:S, 2 — C(SiC)A, 2' — C(SiC)A:S.

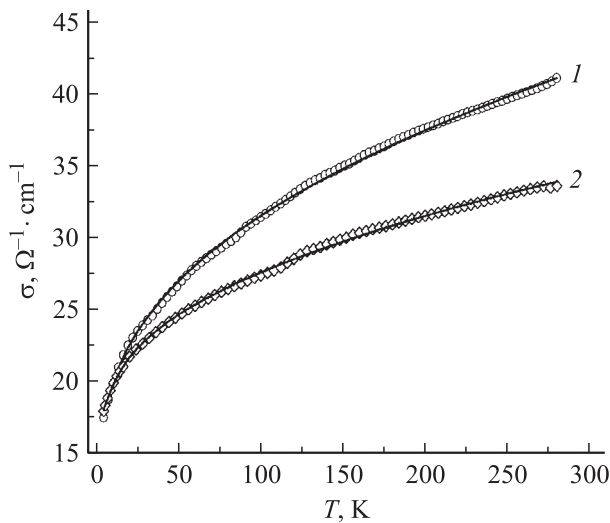


Рис. 5. Температурные зависимости проводимости: 1 — C(TiC)B, 2 — C(TiC)B:S. Сплошные кривые — аппроксимации по формуле:  $\sigma(T) = \sigma(0) + A \cdot T^{0.5} + B \cdot \exp[-(T_0/T)]$ . 1 —  $\sigma(0) = 14.95 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ,  $A = 1.38 \text{ Ом}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{K}^{-0.5}$ ,  $B = 3.395 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ,  $T_0 = 19.44 \text{ K}$ . 2 —  $\sigma(0) = 16.06 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,  $A = 0.9 \text{ Ом}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{K}^{-0.5}$ ,  $B = 2.85 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ,  $T_0 = 11.56 \text{ K}$ .

даже металлического характера проводимости, что, по-видимому, связано с гальваническим контактом между структурными элементами углеродного каркаса. Наличие пространственного рельефа зонного потенциала вследствие неоднородности структуры обуславливает захват носителей и, таким образом, некоторое уменьшение их средней концентрации при низких температурах, на что указывает температурная зависимость константы Холла (рис. 4).

Изучение температурных зависимостей проводимости, эффекта Холла и магнетосопротивления (МС) в образцах НПУ:S и контрольных (без серы) показало, что введение серы влияет на все указанные эффекты.

Так, в частности, оно приводит к уменьшению константы Холла  $R$  в образцах C(SiC)A, B (в 1.3–3 раза) (рис. 4). В образцах C(TiC)B константа  $R$  с введением серы практически не изменяется, но проводимость  $\sigma$  немного (примерно на 22% при  $T = 280 \text{ K}$ ) уменьшается (рис. 5). Подобное уменьшение проводимости при введении серы характерно и для других типов НПУ. Следует также отметить, что в образцах с наименьшими размерами микропор C(SiC)B, C(TiC)B проводимость при наиболее низких ( $T < 4.2 \text{ K}$ ) температурах с введением серы немного увеличивается.

Величины  $u = R\sigma$  для различных образцов НПУ как исходных, так и с примесью серы, находятся в интервале  $0.5\text{--}3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  во всем диапазоне исследованных температур. С введением серы величины  $u$  несколько уменьшаются в указанном диапазоне значений.

Знаки константы Холла и термоэдс при введении серы не изменяются и соответствуют дырочной проводимости, причем зависимость поперечного холловского напряжения от поля вплоть до  $25 \text{ kOe}$  остается линейной, что свидетельствует об однозонном характере проводимости.

С введением серы и селена температурная зависимость проводимости и константы Холла для всех исследованных образцов становится менее выраженной, а для некоторых из них вообще исчезает во всем исследованном диапазоне температур ( $1.8\text{--}300 \text{ K}$ ). При этом проводимость остается достаточно высокой. Введение серы и селена в поры приводит для всех образцов также к росту положительной компоненты МС ( $\delta\rho/\rho$ ), особенно значительному при наиболее низкой температуре, использованной в экспериментах,  $T = 1.8 \text{ K}$  (рис. 6). Хотя механизмы, приводящие к росту положительной или отрицательной компоненты МС, особенно в такой

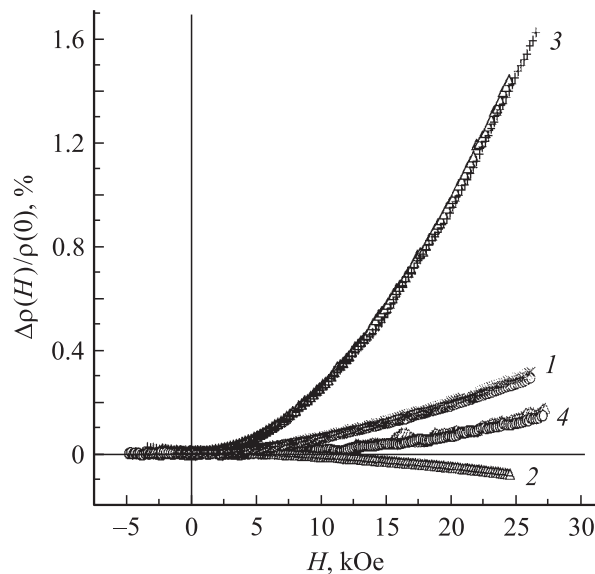


Рис. 6. Изменение относительного магнетосопротивления в образцах C(TiC)B (1, 2) и C(TiC)B:S (3, 4) в зависимости от величины приложенного поперечного магнитного поля при температурах 1.8 (1, 3) и 4.2 K (2, 4).



неупорядоченной системе, довольно неоднозначны, можно предположить, что, в частности, это может быть связано с более выраженными металлическими свойствами получаемых композитов и объемными свойствами проводимости.

Рост концентрации носителей заряда в образцах  $C(SiC)_A, B$ , полученный из холловских данных, указывает на то, что введение серы приводит к допированию нанопористого углерода свободными дырками.

Увеличение концентрации дырок, в частности, возможно в случае интеркаляции серы в межслоевое пространство квазиграфитовых кластеров. Возможно также, что, как предполагалось в разделе 3.2, имеется влияние некоторой перестройки электронного спектра малых графеновых чешуек, составляющих основу углеродного остова, благодаря их тесному контакту с фрагментами серы в микропорах.

#### 4. Заключение

Исследования структуры микрокристаллитов, электронных и электрических свойств системы  $НПУ:S, Se$  приводят к выводу о наличии взаимодействий введенных атомов с элементами углеродного каркаса. Микроскопический характер этих взаимодействий в настоящее время не вполне ясен. Вместе с тем имеется ряд аргументов, позволяющих сделать вывод о наличии деформаций как углеродных, так и введенных нанокристаллитов (Se), а также о возможности интеркаляции квазиграфитовых кластеров по крайней мере атомами серы. Показано, что введение в поры НПУ серы приводит к увеличению концентрации свободных носителей заряда (дырок) в нанопористом остове образцов  $C(SiC)_A, B : S$ .

#### Список литературы

- [1] Н.Ф. Федоров, Г.К. Ивахнюк, В.В. Тетенев, Г.В. Матюхин. ЖПХ **54**, 1464 (1981); Н.Ф. Федоров, Г.К. Ивахнюк, Д.Н. Гаврилов. ЖПХ **55**, 46 (1981); ЖПХ **55**, 272 (1981).
- [2] С.К. Гордеев, А.В. Варганова. ЖПХ **63**, 1178 (1991); ЖПХ **66**, 1080 (1994); ЖПХ **66**, 1375 (1994).
- [3] Р.Н. Кютт, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. ФТТ **41**, 891 (1999); ФТТ **41**, 1484 (1999).
- [4] E. Smorgonskaya, R. Kyutt, D. Danishevskii, C. Jardin, R. Meaudre, O. Marty, S. Gordeev, A. Grechinskaya. J. of Non-Crystalline Sol. **299–302**, 810 (2002).
- [5] S. Gupta, B.R. Weiner, B.L. Weiss, G. Morell. MRS 2001. Spring Meeting. Abstracts. San Francisco (2001). W 6\_9. P. 380.
- [6] J. Chancolon, F. Archaimbault, Alain Pieau, S. Bonnamy. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanoclusters **13**, 189 (2005).
- [7] R. Ricardo da Silva, J.H.S. Torres, Y. Kopelevich. Web-site Cond.Mat/0105329 16.06.2001; Y. Kopelevich, P. Esquinazi, J.H.S. Torres, S. Moehlecke. J. Low Temp. Phys. **119**, 691 (2000).
- [8] S. Mochlecke, Pie-Chun Ho, M.B. Maple. Web-site Cond.Mat/02004006.

- [9] Р.Н. Кютт, А.М. Данишевский, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев. ФТП **37**, 811 (2003).
- [10] C. Jardin, O. Marty, E.A. Smorgonskaya, A.M. Danishevskii, S.K. Gordeev. „Fullerenes and Atomic Clusters“. 6th Biennial International Workshop in Russia „IWFAC’2003“. St. Petersburg (2003). Abstract of Invited Lectures & Contributed Papers.
- [11] S.K. Gordeev, A.V. Grechinskaya, A.M. Danishevskii, E.A. Smorgonskaya, A.V. Shchukarev. Molecular Materials **13**, 355 (2000).
- [12] C.D. Wagner, A.V. Naumkin et al. NIST XPS Database (Web Version).
- [13] А.И. Вейнгер, Б.Д. Шанина, А.М. Данишевский, В.В. Попов, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская. ФТТ **45**, 1141 (2003).
- [14] I.M. Kotina, V.M. Lebedev, G.V. Pasekina, L.M. Tuhkonen, A.G. Ilves, M.A. Yagovkina, S.K. Gordeev. J. Non-Cryst. Solids **299–302**, 810 (2002).
- [15] В.В. Попов, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. ФТТ **44**, 4 (2002).