

УДК 546.2+535.215

© 1991

ОСОБЕННОСТИ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ СПЕКТРОВ ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ СТЕКЛОВИДНОГО УГЛЕРОДА

*Е. М. Байтингер, Л. А. Песин, В. Л. Кузнецов,
О. Б. Соколов*

Методами фотоэлектронной и эмиссионной рентгеновской спектроскопии изучены спектры валентных электронов образцов стекловидного углерода, отличающихся степенью упорядочения кристаллической структуры. Полученные результаты показывают, что термическая обработка образцов выше 2000 °С способствует образованию в стекловидном углероде межслоевых дефектов, которые представляют собой прикрепленные к слоям углеродные атомы и препятствуют превращению материала в графит даже при значительном тепловом воздействии.

Стекловидный углерод (СУ) представляет собой изотропный поликристаллический углеродный материал, получаемый карбонизацией фенолформальдегидной смолы. Кристаллиты СУ состоят из хаотически переплетенных углеродных лент, каждая из которых образована пачкой узких и длинных графитоподобных слоев [1]. Эти особенности кристаллической структуры СУ — фибриллярное строение кристаллитов, их изгибы и переплетения — приводят к вариациям валентных углов и способствуют тем самым образованию в СУ углерод-углеродных связей с гибридизацией валентных электронов, отличной от sp^2 .

Ряд исследователей при интерпретации полученных экспериментальных результатов [2-4] предполагали наличие в СУ углеродных связей sp^3 (алмазоподобного) и sp (карбиноподобного) типов. Результаты рентгеноструктурного анализа и исследования магнитной восприимчивости [1, 5, 6] свидетельствуют, что термическая обработка СУ приводит к росту фрагментов кристаллической структуры с графитоподобным характером упорядочения.

Такое изменение кристаллической структуры СУ при термической обработке должно сказываться на энергетических состояниях валентных электронов и может быть зафиксировано при изучении рентгеновских фотоэлектронных (ФЭС) и рентгеновских эмиссионных спектров (ЭС). Селективная чувствительность каждого из методов к s - и p -симметрии валентных электронов не позволяет использовать только один из них для изучения валентной зоны СУ. Однако сопоставление результатов дает возможность по изменениям интенсивности экстремумов спектров, отражающих одни и те же особенности плотности состояний, выявить изменения характера гибридизации s - и p -электронов.

СУ часто является объектом исследований методами ФЭС и ЭС (см., например, [2, 7]). Однако представляет специальный интерес изучение электронных состояний серии образцов СУ, отличающихся характером упорядочения структуры вследствие ступенчатой термообработки. Предпринятая в [7] попытка решить эту задачу не была в полной мере реализована вследствие низкой разрешающей способности используемого микроанализатора.

В настоящей работе использовались три образца СУ, полученных из исходного материала и прошедших последующую термическую обра-

особенности при энергиях около 12 (f), 16 (h) и 24 эВ (n), которые также отсутствуют в спектре графита.

На рис. 2 приведены ЭС образцов СУ после статистической обработки. Цифры рядом с кривыми соответствуют номеру образца. Сравнение с литературными данными [8, 11] показывает идентичность результатов спектров графита. Существует, однако, наплыв при энергии связи около 1 эВ (a), отсутствующий у графита, но наблюдавшийся ранее в ЭС графитирующихся углеродных материалов [8]. Так же как и в данной работе, авторы [8] обнаружили появление этой структуры при увеличении температуры термической обработки образцов. Увеличение температуры

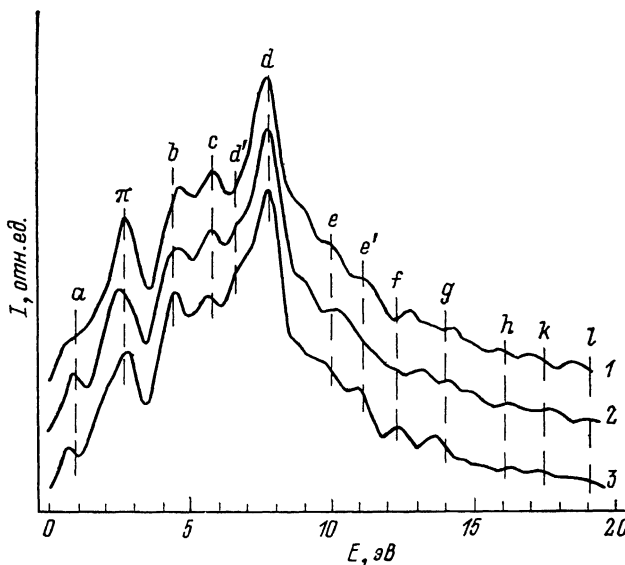


Рис. 2. Эмиссионные спектры образцов стекловидного углерода.

обработки СУ (рис. 2) приводит также к изменению относительной интенсивности и формы максимумов π и b . Первый из них соответствует максимуму плотности состояний негибридизированных p -электронов [8]. Термическая обработка увеличивает интенсивность наплыва d' (~ 6.5 эВ). Спектры на рис. 2 содержат также небольшие максимумы e' (~ 11 эВ), которые в ФЭС, как и максимумы π , не наблюдаются из-за низкой чувствительности метода к этим электронным состояниям.

Сравнение рис. 1 и 2 показывает удовлетворительное соответствие энергетических положений основных особенностей тонкой структуры ФЭС и ЭС. Термическая обработка изменяет интенсивность некоторых максимумов. При энергиях связи, превышающих 13 эВ, это изменение идентично в обоих типах спектров. Сравним, например, интенсивность максимума g (~ 14 эВ), которая возрастает с ростом номера образца на обоих рисунках. Наоборот, интенсивность наплыва l (~ 19 эВ) уменьшается как в спектрах на рис. 1, так и в спектрах на рис. 2 по мере увеличения температуры обработки образцов СУ.

При энергиях связи, меньших 13 эВ, валентные состояния образованы гибридными электронами [12]. Поэтому изменения интенсивности аналогичных экстремумов ФЭС и ЭС при термической обработке СУ отражают процесс перераспределения доли s - и p -состояний в гибридной связи, т. е. эволюцию гибридизации электронов, обладающих соответствующей энергией.

На рис. 1 в увеличенном масштабе представлены ФЭС образцов СУ в интервале энергий связи от -3 до 8 эВ. Из этого рисунка видно, что основные изменения формы ФЭС в результате термической обработки происходят вблизи 1, 4.5 и 6.5 эВ, т. е. при тех энергиях, при которых

происходят наиболее существенные изменения ЭС (структуры a , b и d' ; рис. 2). Увеличение интенсивности напыла d' в ЭС приводит к появлению и углублению впадины d' в ФЭС (рис. 1) с увеличением температуры обработки СУ. Такое изменение соответствует усилению p -характера электронных состояний с энергиями порядка 6.5 эВ. Дальнейший сравнительный анализ рис. 1 и 2 показывает, что немонотонные вариации интенсивности структуры b в ЭС также сопровождаются противоположными изменениями в ФЭС. Анализируя изменения структуры a , можно сделать вывод, что термическая обработка сдвигает ее к энергии Ферми и уменьшает ее интенсивность.

Наибольший интерес вызывают те особенности спектров СУ, которые отсутствуют у графита. Они отражают специфику плотности состояний валентных электронов СУ, определяемую в свою очередь отличиями кристаллической структуры СУ от структуры графита. Проведенные исследования и обзор литературы [1, 5, 11-13] позволяют высказать ряд предположений о природе этих особенностей.

Экстремум a связан, по-видимому, с особым энергетическим состоянием границ углеродных слоев. Электроны граничных атомов формируют собственную энергетическую зону, которая попадает в область разрешенного спектра энергий внутрислоевых электронов, образуя резонансную структуру a . При термическом воздействии размеры углеродных слоев увеличиваются [1, 5]. Это приводит к уменьшению относительного числа граничных углеродных атомов. Данный эффект должен уменьшать плотность состояний в этой зоне, вызывать ее сужение и энергетический сдвиг. Этот сдвиг происходит в направлении уровня Ферми, где плотность состояний электронов внутрислоевых атомов мала [12]. Поэтому состояния граничных электронов увеличивают общую плотность состояний вблизи уровня Ферми настолько, что это изменение фиксируется в полученных нами спектрах в виде напыла a . Присутствие данной структуры как в ФЭС, так и в ЭС СУ позволяет сделать вывод о гибридном характере электронных состояний граничных атомов. Изложенная гипотеза объясняет наблюдения подобного максимума в [8] и отсутствие его в спектрах графита, в котором углеродные слои имеют большой диаметр и относительное число граничных атомов очень мало.

Особенности f и h по своим энергетическим положениям (12 и 16 эВ) хорошо согласуются с расчетами зонной структуры слоя графита, обладающего точечными дефектами [13]. Когда размеры слоев малы, мала и вероятность образования такого внутрислоевого дефекта. Рост слоев при термической обработке увеличивает количество точечных дефектов, что приводит к увеличению интенсивностей максимумов f и h в ФЭС.

В [12] приведены результаты расчета влияния промежуточных углеродных атомов на плотность состояний графита. Сравнение полученных нами спектров с результатами [12] показывает, что рост слоев увеличивает также вероятность прикрепления к ним внеслоевых атомов углерода, что объясняет уменьшение интенсивности структуры π и увеличение интенсивности напыла d' в ЭС, а также появление максимума n в ФЭС (~24 эВ) при увеличении температуры обработки СУ.

Сформулированные нами предположения о направлении структурных превращений в СУ противоречат принятому в литературе взгляду о том, что при термическом воздействии кристаллическая структура углеродных тел становится менее дефектной (см., например, [14]). Однако специфическое фибриллярное строение СУ приводит к тому, что дефекты типов вакансий и внедрения, образующиеся при синтезе низкотемпературных углеродных структур со значительными размерами слоев (угли, коксы, сажи, пироуглероды), возникают в СУ лишь при определенной ширине слоя, достигаемой при увеличении температуры обработки. Образование этих дефектов увеличивает жесткость кристаллического строения СУ, что соответствует известному факту неспособности данного углеродного материала к превращению в графит при термическом воздействии [1-7].

Список литературы

- [1] Noto K., Saito K. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1975. V. 14. N 4. P. 480—486.
- [2] McFeely F. R., Kowalczyk S. P. et al. // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. N 12. P. 5268—5278.
- [3] Baker D. F., Bragg R. H. // J. Non-Cryst. Sol. 1983. V. 58. P. 57—69.
- [4] Hishiyama Y., Kaburagi Y. et. al. // Tanso. 1987. N 128. P. 18—23.
- [5] Песин Л. А., Сереженко Е. Д. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 4. С. 288—291.
- [6] Иванов В. А., Песин Л. А., Романов В. В. // Вопросы физики твердого тела. Челябинск, 1984. С. 27—31.
- [7] Saxena R. R., Bragg R. H. // Carbon. 1974. V. 12. P. 210—212.
- [8] Карасов В. Ю., Шамин С. Н. // Физические свойства углеродных материалов. Челябинск, 1983. С. 65—70.
- [9] Pavlath A. E., Millard M. M. // Appl. Spectrosc. 1979. V. 33. N 5. P. 502—509.
- [10] Байтингер Е. М., Шулепов С. В. и др. // Физические свойства углеродных материалов. Челябинск, 1988. С. 3—10.
- [11] Немошкаленко В. В., Алешин В. Г. Электронная спектроскопия кристаллов. Киев: Наукова думка, 1976. 336 с.
- [12] Байтингер Е. М. Электронная структура конденсированного углерода. Свердловск, 1988. 152 с.
- [13] Zunger A. // Phys. Rev. B. 1978. V. 17. N 2. P. 626—642.
- [14] Шулепов С. В. Физика углеграфитовых материалов. М.: Металлургия, 1972. 256 с.

Челябинский государственный
педагогический университет

Поступило в Редакцию
11 апреля 1991 г.

