

УДК 548.4÷546.26

© 1992

О СТРУКТУРНОЙ МОДЕЛИ СТЕКЛОВИДНОГО УГЛЕРОДА ПО ДАННЫМ ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

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

Методами Оже-электронной и K -эмиссионной спектроскопии изучены валентные состояния серии образцов стекловидного углерода, отличающихся температурами отжига в интервале 1500—3000 °С. Показано, что экспериментальные Оже-спектры отражают энергетическую зависимость плотности состояний. Анализ формы спектров показывает, что при увеличении температуры отжига увеличивается количество межслоевых атомов углерода.

Стекловидный углерод (СУ) — поликристаллический макроизотропный материал, состоящий из хаотически ориентированных лентообразных пачек углеродных слоев, — является перспективным технологическим материалом. Известно, что кристаллическая структура СУ слабо реагирует на высокотемпературный отжиг [1]. В литературе существуют альтернативные точки зрения на причины неграфитируемости СУ (см., например, [1, 2]).

Настоящая статья посвящена изучению электронного строения валентной полосы углерода в СУ, а также исследованию закономерностей трансформации валентных состояний при высокотемпературной обработке (до 3000 °С) с целью выявления причин инертности кристаллической структуры этого материала к термическому воздействию.

В качестве метода, чувствительного к особенностям распределения плотности состояний в валентной полосе, выбрана Оже-спектроскопия. Известно, что различные типы углерод-углеродных связей, отличающиеся характером гибридизации s - и p -состояний валентных электронов, определяют различные формы Оже-электронного спектра (ОЭС) [3].

С помощью метода, разработанного в [4], нами рассчитаны парциальные плотности s - и p -состояний графита в каждой из четырех валентных подзон. Результаты данного расчета представлены на рис. 1. Поскольку для π - и σ_3 -подзон парциальная плотность s -состояний равна нулю, на рис. 1 изображено только шесть гистограмм. Все они нормированы по высоте главного максимума. В правом верхнем углу рис. 1 расшифрована принадлежность каждой из них, а также приведены их относительные площади. Эти результаты позволяют оценить вклад в ОЭС волновых функций различной симметрии. На рис. 2 изображен интегральный Оже-спектр графита после вычета фона [5] (кривая 1). Здесь же приведены результаты самосвертки p -состояний (кривая 2), а также свертки плотностей s - и p -состояний (кривая 3). Самосвертка плотности s -состояний имеет значительно меньшую интенсивность и на рис. 2 не показана. Сравнение экспериментальной и расчетных кривых позволяет заключить, что основной вклад в Оже-спектр графита дает самосвертка p -состояний валентных электронов углерода. Аналогичный результат получен в [6] для алмаза.

Для удобства сопоставления с результатами других спектроскопических исследований, например с K -эмиссионными спектрами (ЭС), проводилось

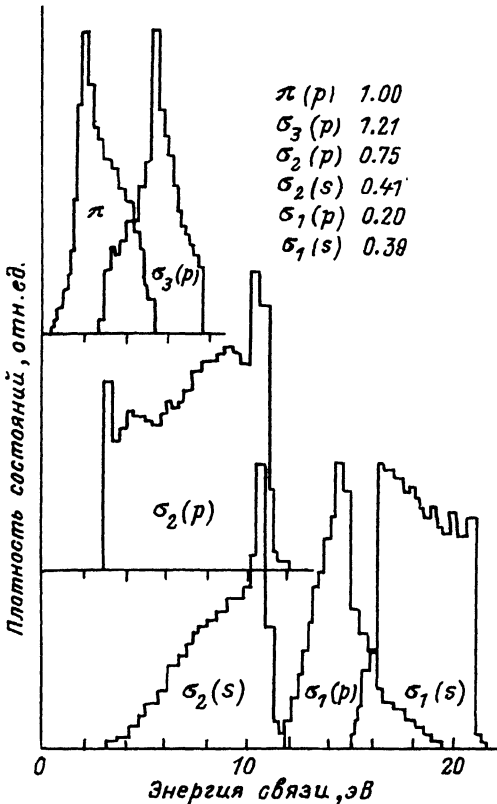


Рис. 1. Парциальная плотность состояний s- и p-электронов в валентной зоне графита.

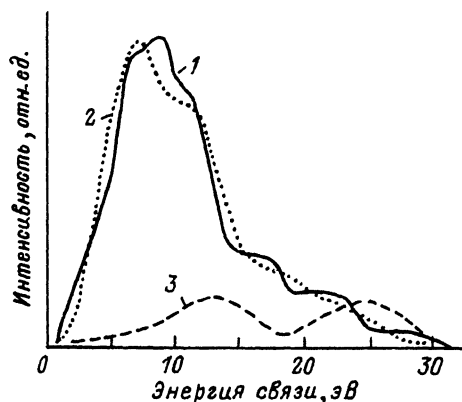


Рис. 2. Интегральный Оже-спектр графита (кривая 1 [5]) и результаты свертки парциальных p Ж p (кривая 2) и p Ж s (кривая 3) состояний.

обращение свертки экспериментальных Оже-спектров по упрощенной методике, описанной в [7]. При этом, как показывает анализ данных рис. 2, обращенные ОЭС фактически отражают плотность распределения p-волновых функций в валентной зоне.

Экспериментальные ОЭС были получены с помощью магнитного спектрометра ЭСИФМ-4 [8]. Возбуждение спектров проводилось алюминиевым K_{α} -излучением (1486.6 эВ). Давление остаточных газов в камере при измерениях не превышало 10^{-7} Па. Регистрация ОЭС осуществлялась в интервале энергий связи 1173—1248 эВ при энергии пропускания анализатора 300 эВ (разрешающая способность около 3 эВ).

В качестве дополнительного критерия корректности примененной методики обращения свертки мы используем сравнение с результатами K-эмиссионной спектроскопии этих же образцов, которые непосредственно отражают плотность состояний p-электронов [9].

Исследовалось пять образцов СУ, отличающихся степенью дефектности кристаллической структуры. Образцы были получены термической обработкой в инертной среде при температурах 1500, 2000, 2500, 2700 и 3000 °C с часовой изотермической выдержкой при каждой температуре (в дальнейшем соответственно образцы 1—5). Рентгеноструктурный анализ образцов показал, что увеличение температуры обработки приводит к практически монотонному росту размеров областей когерентного рассеяния [10]. Диамагнитная восприимчивость также воз-

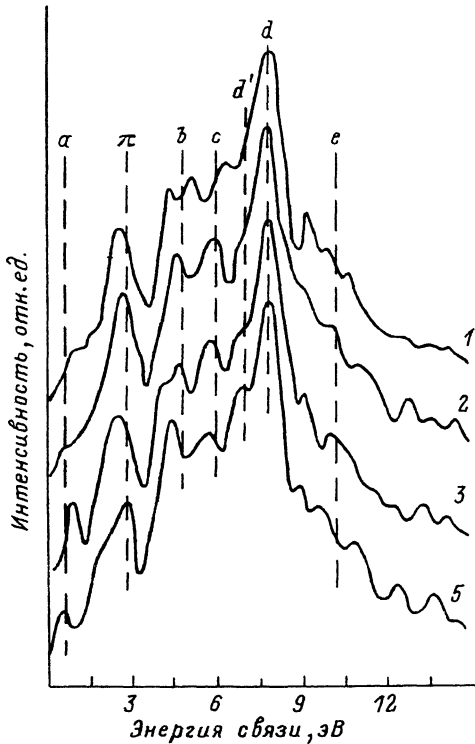


Рис. 3. К-эмиссионные спектры образцов стекловидного углерода с температурами обработки 1500 (1), 2000 (2), 2500 (3) и 3000 °С (5).

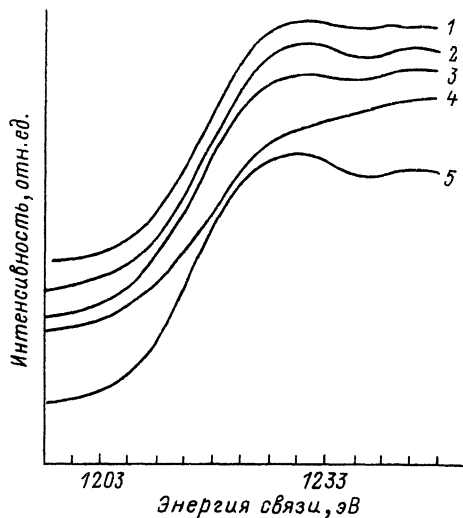


Рис. 4. Оже-электронные спектры образцов стекловидного углерода.

Обозначения те же, что и на рис. 3. Кривая 4 — температура обработки 2700 °С.

растает, приближаясь к значению, характерному для графита, что свидетельствует об увеличении размеров углеродных слоев в процессе термообработки [11].

Методика получения ЭС аналогична описанной в [12].¹ ЭС исследованных образцов СУ (1—3, 5) после стандартных операций сглаживания и обострения [13] приведены на рис. 3. Цифры рядом с кривыми соответствуют номеру образца. Начало шкалы энергий связи всех ЭС соответствует энергии фотонов 285 эВ. Из этого рисунка видно, что общая конфигурация спектров такая же, как у графита [9, 12]. Некоторые повторяющиеся особенности интенсивности спектров выделены вертикальными штриховыми линиями и обозначены строчными буквами латинского алфавита *a—e*. Греческой буквой π обозначены спектральные пики, отражающие максимум плотности состояний π -электронов (энергия связи около 2.5 эВ).

Основные особенности ЭС всех образцов (рис. 3) согласуются между собой по энергетическому положению. Наиболее интенсивна часть спектра в интервале энергий связи до 14 эВ, что соответствует области преимущественной локализации *p*-электронов (рис. 1). На рис. 3 хорошо заметно влияние термообработки СУ на спектральные особенности *a*, *b* и *d'* (энергии связи соответственно около 0.5, 4.5 и 7 эВ). Интенсивность максимумов *b* и *d'* увеличивается с ростом номера образца. Максимум *a* сдвигается к уровню Ферми и его интенсивность несколько уменьшается.

¹ ЭС получены С. Н. Шаминым.

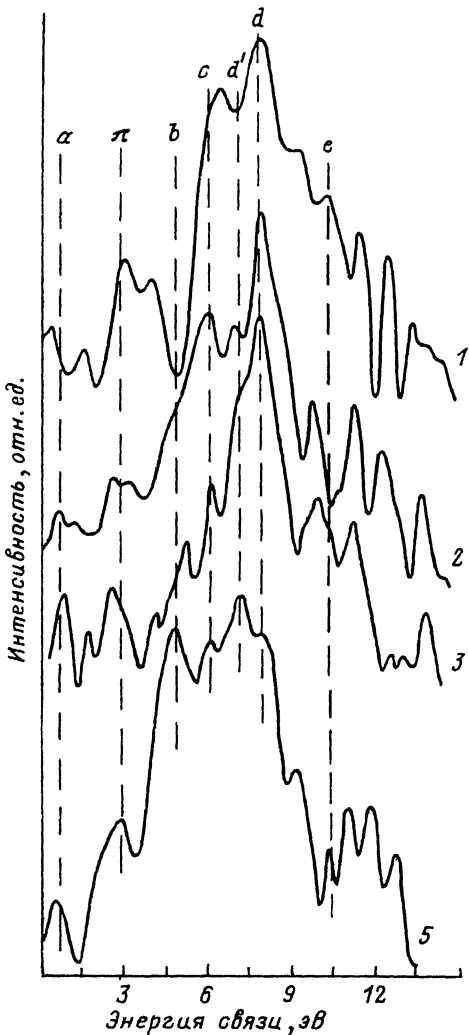


Рис. 5. Обращенные Оже-спектры стекловидного углерода.

Обозначения те же, что и на рис. 3.

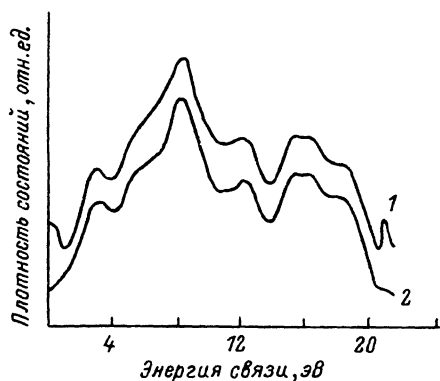


Рис. 6. Энергетическое распределение плотности валентных состояний для моделей углеродного слоя с прикрепленными к нему межслоевыми атомами (1) и идеального графитоподобного слоя (2) [9].

На рис. 4 представлены сглаженные ОЭС образцов 1—5. Цифры рядом с кривыми соответствуют номеру образца. Сглаживание проводилось с фильтром шириной 3.7 эВ, что несколько превышает разрешающую способность прибора. Из этого рисунка видно, что ОЭС всех исследованных образцов содержит две основные особенности: собственно Оже-пик (1200—1237 эВ) и размытый менее интенсивный максимум при больших значениях энергии связи (сателлит).

Природа последнего максимума изучена пока недостаточно. Согласно [14], он имеет многоэлектронную природу, поскольку обусловлен характеристическим встряхиванием валентной системы основной и валентной дырками. Заметно (рис. 4), что форма и интенсивность обсуждаемых сателлитов зависят от особенностей кристаллической структуры исследованных образцов: обращает внимание рост интенсивности данных максимумов ОЭС образцов 3 и 4.

Чувствительность спутников к типу кристаллического строения углерода отмечалась также в [3].

Сглаженные спектры (рис. 4) подвергались операции нелинейного, пропорционального интенсивности спектра, вычитания фона [15]. Затем производилось обращение свертки по методике [7]. Математическая обработка спектров всех образцов проводилась единообразно.

На рис. 5 приведены Оже-спектры после процедуры обращения свертки. Обозначения кривых аналогичны обозначениям на рис. 4. Исходный ОЭС образца 4 не обработан, поскольку для него сложно отделить спутник от собственно Оже-пика (рис. 4). Все обращенные ОЭС совмещены в единой энергетической шкале по положению главного максимума. Такая привязка обеспечила удовлетворительное совпадение энергетического положения и других экстремумов (см. обозначения на рис. 5).

Сравнение данных рис. 3 и 5 показывает, что ЭС и обращенные ОЭС стеклоуглерода (кривые 1—3, 5) имеют много общих черт. Они содержат одни и те же максимумы (a , π , b , c , d' , d и e). Интенсивность обращенных ОЭС, так же как и ЭС, повышена при энергиях связи до 14 эВ. Увеличение температуры обработки СУ увеличивает интенсивность максимумов b и d' в обращенных ОЭС. Эти факты свидетельствуют о том, что спектры обоих типов действительно отражают идентичные особенности плотности состояний валентных электронов.

Подробный сравнительный анализ рис. 3 и 5 позволяет выявить и отличия ЭС от обращенных ОЭС. Пик b у образца 1 в обращенном ОЭС практически отсутствует, у образца 2 он проявляется лишь в виде слабого наплыва. Более динамично, чем в ЭС, происходит с ростом номера образца увеличение интенсивности также и максимума d' . У образца 5 (рис. 5) интенсивность максимумов b и d' даже превышает интенсивность максимума d . В обращенных ОЭС всех образцов СУ максимум a отчетливо разрешен, его интенсивность по сравнению с интенсивностью главного максимума изменяется немонотонно. В ЭС (рис. 3) пик a отчетливо проявляется лишь у образцов 3 и 5, причем у образца 5 интенсивность этого максимума меньше, чем у образца 3.

В качестве возможных причин такого отличия формы спектров, полученных различными методами, могут быть повышенная чувствительность Оже-спектроскопического метода к поверхностным состояниям, а также влияние на электронное строение валентной полосы различного числа электронных вакансий в конечных состояниях Оже-процесса и K -эмиссии [14, 15].

В [9] проанализировано влияние внедренных между графитоподобными слоями атомов углерода на плотность электронных состояний. Результаты представлены на рис. 6. Кривые 1 и 2 описывают соответственно плотности состояний валентных электронов углеродных слоев с внедренными между ними атомами и идеального слоя графита. Из рис. 6 следует, что влияние межслоевых атомов наиболее ярко проявляется в увеличении плотности состояний у дна и потолка валентной зоны, а также при энергиях связи вблизи 7 эВ.

Данные, приведенные на рис. 6, позволяют утверждать, что увеличение интенсивности максимума d' (~ 7 эВ) в обращенных ОЭС и ЭС (рис. 3, 5) связано с увеличением количества таких атомов при термической обработке СУ. Процесс внедрения происходит, по-видимому, следующим образом. Углеродные цепочки, которые «сшивают» слои по периферическим областям, при росте слоев попадают в пространство между слоями, и атомы, из которых состояли цепочки, прикрепляются к атомам слоев. Это приводит к увеличению плотности состояний электронов, которые осуществляют связь внедренных атомов с атомами слоев [9], что и вызывает рост интенсивности максимума d' в спектрах обоих типов.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлены следующие факты.

Профили обращенных Оже-электронных и К-эмиссионных спектров стекловидного углерода зависят от температуры отжига образцов и отражают идентичные особенности плотности валентных p -состояний.

Термическая обработка стекловидного углерода увеличивает количество внедренных между графитоподобными слоями атомов углерода, что обуславливает неграфитируемость его кристаллической структуры.

Список литературы

- [1] Noto K., Saito K., Kawamura K. et al. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1975. V. 14. N 45. P. 480—486.
- [2] Bragg R. H. // *Synth. Metals*. 1983. V. 7. N 1—2. P. 95—99.
- [3] Ротнер Ю. М., Резник Б. И., Иванов Б. Ш. // *Поверхность*. 1990. № 6. С. 39—42.
- [4] Байтингер Е. М., Гагарин С. Г., Курмаев Э. З. и др. // *Изв. вузов. Физика*. 1986. № 6. С. 81—85.
- [5] Галль Н. Р., Кобрин М. С., Михайлов С. Н. и др. // *Поверхность*. 1984. № 9. С. 21—30.
- [6] Алешин В. Г., Бугаец О. П., Кучеренко Ю. Н. и др. // *ДАН СССР*. 1986. Т. 287. № 3. С. 611—614.
- [7] Хвостов В. В., Бабаев В. Г., Гусева М. Б. // *ФТТ*. 1985. Т. 27. № 3. С. 887—891.
- [8] Соколов О. Б., Кузнецов В. Л. Развитие экспериментальных возможностей метода электронной спектроскопии с использованием магнитного анализатора. Челябинск, 1990. 56 с.
- [9] Байтингер Е. М. Электронная структура конденсированного углерода. Свердловск, 1988. 152 с.
- [10] Песин Л. А., Сереженко Н. Д. // *ФТТ*. 1989. Т. 31. № 4. С. 288—291.
- [11] Иванов В. А., Песин Л. А., Романов В. В. // *Вопросы физики твердого тела*. Челябинск, 1984. С. 27—31.
- [12] Карасов В. Ю., Шамин С. Н. // *Физические свойства углеродных материалов*. Челябинск, 1983. С. 65—70.
- [13] Pavlath A. E., Millard M. M. // *Appl. Spectrosc.* 1979. V. 33. N 5. P. 502—509.
- [14] Ветчинкин С. И., Зимонт С. Л., Христенко С. В. и др. // *Поверхность*. 1987. № 7. С. 90—95.
- [15] Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггс и М. П. Сих. М., 1987. 598 с.

Челябинский государственный
педагогический институт

Поступило в Редакцию
16 января 1992 г.