

05

## Влияние атомов меди на структуру графита

© В.Д. Андреева, Т.Р. Степанова

С.-Петербургский государственный технический университет  
E-mail: szss@ctinet.ru

Поступило в Редакцию 15 апреля 2002 г.

Показано экспериментально, что внедренные атомы меди приводят к изменению электронной плотности, а следовательно, и структуры плоскостей графита. Предложенная методика позволяет из эксперимента вычислить функцию, описывающую искажения структуры, и определить смещение атомов в искаженных плоскостях.

Интерес к материалам на основе углерода вызван широкими возможностями в изменении их свойств. Динамичность структур, образуемых атомами углерода, позволяет управлять их физическими свойствами в достаточно широком диапазоне. В данной работе исследовался графит с введенными в него атомами меди. Термодинамическая стабильность графита обусловлена не столько наличием  $sp^2(s, p_z, p_y)$ -гибридизированных орбиталей у атомов углерода, сколько делокализацией  $p_z$ -электронов, орбитали которых перпендикулярны плоскостям молекулярных сеток и в результате  $\sigma$ - $\pi$ -сопряжения образуют единую электронную систему. В противном случае основной термодинамически устойчивой формой углерода в природе был бы алмаз.

Среди всех изоэлектронных аналогов углерода только нитрид бора имеет более устойчивую гексагональную слоистую структуру. Остальные соединения (такие как BeO, AlN, AlP, BP, BAs и др.) существуют в виде плотных форм с  $sp^3$ -гибридизированными орбиталями у атомов. Переходные металлы, имеющие недостроенные  $d$ -электронные оболочки, могут вызвать снижение делокализации  $p_z$ -электронов в молекулярных слоях графита. При внедрении атомов металла в пространство между сетками графита происходит перекрывание  $d$ -орбиталей металла с  $\pi$ -орбиталями графита, что снижает делокализацию электронов в направлении молекулярных сеток. Между металлом и графитом могут образовываться не только достаточно сильные связи

Рентгенограмма графита (НОРГ) — образец № 1 и графита с медью — образец № 2

№ 1		№ 2		$d$ , nm	$hkl$
$\theta_{\max}$	$I$ , а.е.	$\theta_{\max}$	$I$ , а.е.		
—		$\approx 7^{\circ}42'$	0.3	0.7	001
$16^{\circ}48'$	100	$\left\{ \begin{array}{l} 16^{\circ}48' \\ 16^{\circ}0' \end{array} \right.$	97	0.336	002
—		$\approx 26^{\circ}12'$	0.2	0.2	003
$35^{\circ}12'$	6	$\left\{ \begin{array}{l} 35^{\circ}12' \\ 35^{\circ}24' \end{array} \right.$	100	0.168	004
$59^{\circ}54'$	1	$\left\{ \begin{array}{l} 59^{\circ}54' \\ 60^{\circ}6' \end{array} \right.$	73	0.112	006

с участием  $d$ -электронов металла, но и слабые ван-дер-ваальсовы. От их соотношения зависит степень разрушения делокализованной системы электронов графита. Незначительные добавки этих металлов приводят не только к изменению приводящих свойств графита, но и к уменьшению термодинамических параметров (температуры и давления) фазового превращения графита в алмаз [1]. Поэтому большой интерес представляет влияние атомов переходных металлов на структуру графита. Медь была выбрана из-за того, что она не образует карбидов.

**Результаты эксперимента.** Исследования производились на дифрактометре ДРОН-2.0 с использованием монохроматизированного  $\text{Fe}_{K\alpha}$ -излучения.

В качестве образцов использовался высокоориентированный пиро-литический графит (НОРГ), интеркалированный медью. Интеркалирование медью образцов графита осуществлялось их двадцатиминутной выдержкой в расплаве меди чистотой 9.99% при температуре 1473 К в вакууме.

Как видно из экспериментальных данных, приведенных в таблице, рентгенограмма исходного образца (№ 1) соответствует монокристаллическому гексагональному графиту с параметром решетки  $c_0 = 0.672$  nm. Отражения (002), (004) и (006) имеют интенсивности,

соответствующие эталонным. На дифрактограмме образца № 2 (с медью) линии, соответствующие гексагональной структуре, раздвоились и к ним добавились два размытых (диффузных) рефлекса.

Рассмотрим влияние на дифракционную картину искажений в гексагональной структуре, которая может быть описана как множество плоскостей (слоев) [2]. Предположим, что положение слоев в дефектной структуре не отличается от идеальной, однако в некоторых плоскостях происходит смещение атомов вдоль вектора  $\mathbf{c}$ . Каждая из плоскостей, отстоящая на расстоянии  $R_u = uc_0$  от начала отсчета, даст амплитуду

$$A_u(\mathbf{h}) = E_3 F_u(\mathbf{h}) \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{h} \cdot \mathbf{R}_u\right).$$

Структурная амплитуда  $F_u(\mathbf{h})$  будет теперь изменяться от слоя к слою в соответствии с конкретным расположением атомов в слое с координатами  $u$ . Тогда выражение для интенсивности, рассеянной кристаллом, содержащим  $N$  слоев, будет

$$\begin{aligned} I(\mathbf{h}) &= \sum_{\{u\}} \sum_{u'} A_u(\mathbf{h}) A_{u'}^*(\mathbf{h}) \\ &= I_3 \sum_{n=-\infty}^{\infty} (N - |n|) \langle F_{n+n'} F_{u'}^* \rangle \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{h} \cdot n \mathbf{R}\right). \end{aligned} \quad (1)$$

Текущее значение структурной амплитуды  $F_u$  можно представить как сумму среднего значения  $\langle F \rangle$  и флуктуации  $\Delta F_u$ :

$$F_u = \langle F \rangle + \Delta F_u.$$

Учитывая, что  $\langle \Delta F \rangle = 0$ , получим

$$\langle F_{n+n'} \cdot F_{u'}^* \rangle = |\langle F \rangle|^2 + \Phi^\Delta(n, \mathbf{h}),$$

где  $\Phi^\Delta(n, \mathbf{h}) = \langle \Delta F_{n+n'} \Delta F_{u'}^* \rangle$  является средним значением функции автокорреляции флуктуаций структурной амплитуды.

Теперь выражение (1) можно записать в виде

$$\begin{aligned} I(\mathbf{h}) &= I_3 |\langle F \rangle|^2 \sum_{n=-\infty}^{\infty} (N - |n|) \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{h} \cdot n \mathbf{R}\right) \\ &+ I_3 \sum_{n=-\infty}^{\infty} (N - |n|) \Phi^\Delta(n, \mathbf{h}) \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{h} \cdot n \mathbf{R}\right). \end{aligned}$$

Первое слагаемое

$$I_1(\mathbf{h}) = I_3 |\langle F \rangle|^2 \sum_{n=-\infty}^{\infty} (N - |n|) \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{h} \cdot n \mathbf{R}\right)$$

описывает обычную брэгговскую дифракционную картину. Второе слагаемое

$$I_2(\mathbf{h}) = I_3 \sum_{n=-\infty}^{\infty} (N - |n|) \Phi^\Delta(n, \mathbf{h}) \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{h} \cdot n \mathbf{R}\right)$$

непосредственно описывает влияние флуктуаций положения атомов в слое. Вид функции  $I_2$  будет целиком определяться Фурье-преобразованием функции  $\Phi^\Delta(n)$ . (Фурье-преобразование  $\hat{F}[N - |n|]$  дает обычный формфактор).

Если в чередовании слоев  $ABAB$ , характерных для гексагонального графита, появляется дефектный слой  $A'$ , который замещает какую-то часть слоев  $A$ , то флуктуация  $\Delta F$  будет зависеть от координаты плоскости  $u$ . Так как расстояние  $AA'$  является постоянной величиной, то это приведет к появлению фазового множителя, т. е. функция

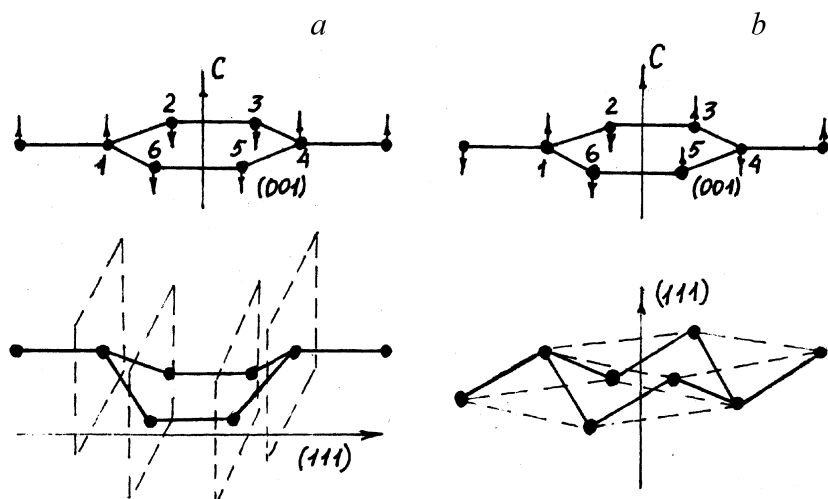
$$\Phi^\Delta(n) = \Phi_0^\Delta \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda} \Delta \mathbf{h} \cdot \mathbf{R}_n\right),$$

а ее Фурье-преобразование

$$\hat{F}\left[\Phi_0^\Delta \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda} \Delta \mathbf{h} \cdot n \mathbf{R}\right)\right] = \Phi_0^\Delta \delta(\mathbf{h} + \Delta \mathbf{h}).$$

Это то самое появление второго максимума рядом с брэгговским, которое мы наблюдаем в эксперименте (см. таблицу). В этом случае параметр решетки не меняется, т. е. плоскости остаются на своих местах, параметр  $c_0 = 0.672$  nm, а происходят изменения в самих слоях.

Фазовый множитель приводит к еще одной особенности в дифракционной картине — появлению диффузных максимумов, имеющих нечетные  $l$  ((001) и (003)). Известно, что в гексагональной решетке графита из-за симметрии, содержащей винтовую ось шестого порядка, отражения от атомов соседних плоскостей имеют разность фаз, равную  $\pi l$ , потому из всех индексов дифракции (00 $l$ ), соответствующих



Смещение атомов при „гофрировке“ плоскостей графита. Два способа расщепления слоев в графите (*a* и *b*); вверху показаны исходные слои и направление смещений атомов при сдвиговой деформации, внизу — атомные конфигурации после расщепления и положения плотноупакованных плоскостей в тетраэдрических структурах.

рассматриваемой структуре, сохраняются только те, у которых  $l$  — четное. Изменение разности фаз приводит, в свою очередь, к появлению слабых рефлексов, не характерных для гексагональной структуры.

Анализ дифракционной картины графита, содержащего атомы меди, показывает, что в структуре графита появляются плоскости, атомы в которых смещены из исходных положений, как показано на рисунке. Возможны два варианта смещения [3], но поскольку мы пока не можем их определить, называя плоскости „гофрированными“, мы подразумеваем любой из возможных вариантов. Атомам металла энергетически не выгодно занимать пространство по обеим сторонам одной и той же сетки графита, поэтому дефектные плоскости чередуются с нормальными. Относительное число подобных плоскостей может быть оценено из экспериментальных данных — около 5%.

Таким образом, атомы меди образуют в графите промежуточный комплекс, при этом хотя двумерные сетки графита и сохраняются, но имеют менее устойчивую делокализованную систему электронов по сравнению с чистым графитом. Атом металла может мигрировать от одной пары колец графита к другой. В результате такого перехода освободившиеся  $p_z$ -электроны углерода образуют с  $s$ -,  $p_x$ -,  $p_y$ -электронами уже  $sp^3$ -орбитали, а не  $\pi$ -связи. Т.е. как только атом металла покинет пару колец в плоскости сетки графита, в последней мгновенно устанавливаются „алмазные“ связи с одновременной гофрировкой молекулярных сеток в том месте, где был металл.

**Выводы.** Приведены данные рентгеноструктурного анализа, указывающие на изменение структуры графита, содержащего атомы меди. И хотя гексагональная структура графита „в среднем“ сохраняется, в ней появляются плоскости со смещенными атомами („гофрированные“ плоскости). Относительное смещение атомов в искаженных плоскостях вдоль оси  $c$  составляет  $15 \pm 5$  рп. Такие гофрированные плоскости появляются из-за того, что атом меди вызывает изменение электронной плотности в молекулярных сетках, в результате чего освободившиеся  $p_z$ -электроны углерода образуют с  $s$ -,  $p_x$ -,  $p_y$ -электронами уже  $sp^3$ -орбитали, а не  $\pi$ -связи.

## Список литературы

- [1] Фарафонов В.И., Калашиников Я.А. // ЖФХ. 1976. № 4. С. 830–837.
- [2] Васильев Д.М. Дифракционные методы исследования структур. М.: Изд-во СПбГТУ, 1998. 502 с.
- [3] *Полиморфные* модификации углерода и нитрида бора / Курдюмов А.В., Пилянкевич А.Н. М.: Металлургия, 1994. 318 с.