

УДК 539.184.56+546.26-162

Л.А. ПЕСИН, Е.М. БАЙТИНГЕР, И.Н. КОВАЛЕВ, С.Е. ЕВСЮКОВ, Ю.П. КУДРЯВЦЕВ

**ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ СПЕКТРОВ
ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ УГЛЕРОДА**

Изучено влияние дефектов атомного упорядочения на интегральные характеристики фото- и Оже-электронных спектров разнообразных углеродных объектов. Анализ данных свидетельствует о существовании корреляции между типом гибридизации валентных электронов и относительной интенсивностью фотоэмиссии остовных электронов и Оже-эмиссии. Результаты, полученные на фуллереновом образце, подтверждают существование дробных типов гибридизации.

Гибридизация валентных состояний в большом числе разнообразных углеродсодержащих веществ определяет их физико-химические свойства. Недавнее изучение фотоэлектронных и Оже-спектров аллотропных форм углерода показало чувствительность интенсивности спектров к степени гибридизации. Обнаружено, что в ряду карбин—графит—алмаз происходит заметное увеличение нормированной интегральной интенсивности как рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС) валентной полосы [1], так и Оже-спектров (ОЭС) углерода [2, 3]. Нормировочным стандартом в обоих случаях является площадь РФЭС $C1s$ -электронов. Так как степень гибридности валентных электронов и число атомов в первой координационной сфере также увеличиваются в этом ряду аллотропных форм углерода, становится очевидной корреляция этих характеристик. Этот результат качественно согласуется с одноэлектронными расчетами [2, 3], в которых полуэмпирически проведено изучение влияния типа гибридизации на вероятность электронной эмиссии. Расчет показал, что сечение фотоионизации гибридной орбитали уменьшается, а интегральная интенсивность РФЭС валентной полосы увеличивается с ростом числа гибридных электронов [3]. Роль гибридизации электронов в процессе Оже-эмиссии полуколичественно рассмотрена в [2, 3] при ряде упрощающих предположений. Показано, что с ростом степени гибридности интенсивность ОЭС также увеличивается.

Однако имеются экспериментальные данные, свидетельствующие о противоположных (антибатных) изменениях интенсивностей РФЭС валентной зоны и ОЭС, например, при облучении поверхности графита ионным пучком [4]. Этот эффект требует дополнительного исследования. Однако ясно, что проблема связана с влиянием нарушений кристаллического (внутрикластерного) упорядочения на характер гибридизации валентных электронов атомов, находящихся как внутри, так и вблизи дефектных областей. Определяющим фактором в этом случае является, по-видимому, деформация структуры, которая изменяет длину связей и валентные углы [5]. Следовательно, изменяется и эффективное координационное число, которое по аналогии с равновесными формами углерода в виде карбина, графита и алмаза можно положить равным среднему числу гибридных электронов в изу-

чаемом объекте. Очевидно, что последнее значение может быть дробным. Это согласуется с идеей С.В. Шулепова о наличии в природе бесконечного множества углеродных объектов, структурное описание которых с помощью представлений о дробных порядках связей оказалось исключительно плодотворным для развития науки об углероде [6].

Возможны несколько механизмов воздействия дефектов на степень гибридизации валентных электронов. Взаимодействие с гетероатомами вследствие ковалентного обмена приводит к деформации валентных углов и, следовательно, изгибу карбиноподобной цепочки и гофрировке графитоподобного слоя в месте прикрепления гетероатома. Аналогичное влияние оказывают и атомы внецепочечного или внеслоевого углерода. Нарушающаяся при этом взаимная ортогональность π - и σ -состояний вызывает "подмешивание" π -электронной плотности в гибридное состояние. Наоборот, обрыв атомных плоскостей или цепочек, как и дислокации, могут уменьшить эффективное координационное число и соответственно степень гибридизации валентных состояний.

Поскольку эти эффекты определяют вероятности процессов фото- и Оже-эмиссии [2, 3], их можно обнаружить по измеряемым вариациям нормированных интегральных интенсивностей РФЭС и ОЭС. Решению этой задачи и посвящено данное исследование.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовались карбиноидные и графитоидные образцы, отличающиеся условиями синтеза и последующей обработки. Карбиноподобные пленки получали дегидрохлорированием поливинилиденхлорида (ПВДХ) в течение 60 и 260 мин (образцы 1, 2 соответственно) и политрихлорбутADIЕНОВ ПТХБ_{1,1,2} и ПТХБ_{1,2,3} в течение 24 ч (образцы 3, 4). Методика приготовления образцов 1—4 детально описана в [7, 8]. Исследовали также сильно ориентированный пиролитический (СОПГ, образец 5) и мелкозернистый поликристаллический (МППГ, образец 6) графиты. Промежуточной степенью кристалличности обладал образец отожженного пиролитического графита (ОПГ, образец 7). Образец 8 представлял окисленный графит (ОГ), полученный гидролизом бисульфата графита, который в свою очередь был синтезирован из ОПГ обработкой концентрированной серной кислотой в присутствии бихромата калия [9]. Ранее проведенные исследования ОГ позволяют предположить, что кислород, входящий в его состав, находится между графитоподобными слоями, образуя ковалентные связи со слоевыми атомами [10].

Спектры электронной эмиссии возбуждали немонахроматизированным AlK_{α} -излучением, отфильтрованным алюминиевой фольгой, и регистрировали с помощью спектрометра ЭСИФМ-4 [11]. Для увеличения скорости накопления спектров использовали высокую (320 эВ) энергию пропускания анализатора (разрешающая способность ~3 эВ). Давление остаточных газов в камере спектрометра не превышало 1 мкПа. Для стабилизации электростатической зарядки карбиноидных образцов применяли потоковую электронную пушку, облучавшую металлический держатель образца.

Обзорные спектры позволяли определять химический состав поверхностей изучаемых образцов и его изменения в процессе пребывания в камере. Кроме углерода, как доминирующего элемента, образцы содержали гетероатомы. Прежде всего на поверхности всех образцов обнаруживается различное количество кислорода. Образцы карбиноидов содержали хлор, что свидетельствовало о неполноте протекания химической карбонизации исходных полимеров. Азот был обнаружен

Химический состав поверхности и нормированные интегральные интенсивности ОЭС углерода (S) и РФЭС валентных электронов (I)

	Карбин				Графит				
	Образец 1	2	3 ¹	3 ²	4	5	6	7	8
Кислород, ат.%	18,0	15,9	9,9	5,9	14,7	0,6	4,5	2,3	8,6
Хлор, ат.%	2,6	1,1	0,9	0,5	3,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Азот, ат.%	2,4	2,9	0,7	0,0	1,1	0,0	0,0	0,0	1,9
S , 10^{-2} отн. ед.	70	54	56	53	64	60	51	55	66
I , 10^{-2} отн. ед.	20,6	17,0	16,1	11,5	17,9	10,2	12,3	11,6	14,8

в образцах карбиноидов и окисленного графита и, скорее всего, является адсорбтом из атмосферного воздуха, свидетельствуя о развитой поверхности данных материалов. Кроме того, окисленный графит содержал ~1,3 ат.% серы, входящей в виде бисульфат-анионов в межслоевое пространство кристаллической решетки ОГ. В образцах 1, 2 и 4 имеются следы кальция.

Концентрации определены с помощью измерений интегральной интенсивности $2p$ - и $2s$ -линий серы, $2p$ -линии хлора и $1s$ -линий остальных элементов с учетом функции пропускания спектрометра [11] и соответствующих сечений фотоионизации [12]. Данные о кислороде, хлоре и азоте представлены в таблице.

Все материалы проявили высокую стабильность химического состава поверхностей в условиях вакуума и рентгеновского облучения, кроме образца 3. Поэтому для него в таблице приведены данные как для начала съемки, так и спустя 50 ч пребывания в камере. Отметим характерную особенность: образец 3 является единственным из исследованных в данной работе карбиноидов, в котором отсутствует кальций. Этот факт согласуется с отмеченной в [14] способностью атомов металлов стабилизировать структуру карбина.

Интегральная интенсивность РФЭС валентных электронов вычислялась как площадь спектров в интервале энергий связи 0—20 эВ, измеренной относительно уровня Ферми спектрометра. Такое ограничение связано со значительным искажением РФЭС углерода $O2s$ -состояниями при энергиях связи ~25 эВ. В этой же энергетической области должен наблюдаться вклад $3p$ -состояний кальция. Он может быть достаточно велик вследствие значительного сечения фотоионизации этих оболочек [12]. Тем не менее исключить влияние фотоэлектронов, эмиттированных гетероатомами, на результаты измерения площади в интервале до 20 эВ также нельзя. Оно обусловлено искажениями спектров вкладами $O2p$ -, $N2p$ -, $N2s$ -, $Cl3p$ -, $Cl3s$ -, $S3p$ -, $S3s$ - и $Ca4s$ -состояний. Некоторые из них, например $S3s$ -оболочки, также имеют большое сечение фотоионизации [12].

Спектры Оже-электронов углерода получали в широком интервале энергий связи 1180—1280 эВ, что позволило надежно выделить фоновые составляющие (рис. 1): линейно нарастающий вклад истинно вторичных электронов (штриховая прямая 1) и вклад неупру-

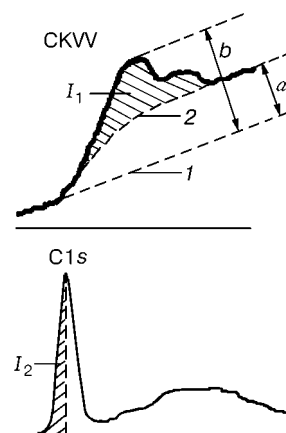


Рис. 1. Схема измерения нормированной интегральной интенсивности ОЭС (S):

1 — фон вторичных электронов; 2 — фон неупруго рассеянных Оже-электронов; I_1 — площадь "упругой" части ОЭС; I_2 — площадь "упругой" части $C1s$ -линии; $S = I_1/2I_2$

го рассеянных электронов (штриховая кривая 2). Предполагалось, что оставшаяся часть ОЭС (I_1) сформирована Оже-электронами, не потерявшими энергии при выходе из образца, т.е. эмиттированными преимущественно из первого поверхностного атомного слоя. Из этих же соображений нормировка РФЭС валентных электронов и "упругой" составляющей ОЭС проведена на упругую часть $C1s$ -пика (I_2), также показанную на рис. 1.

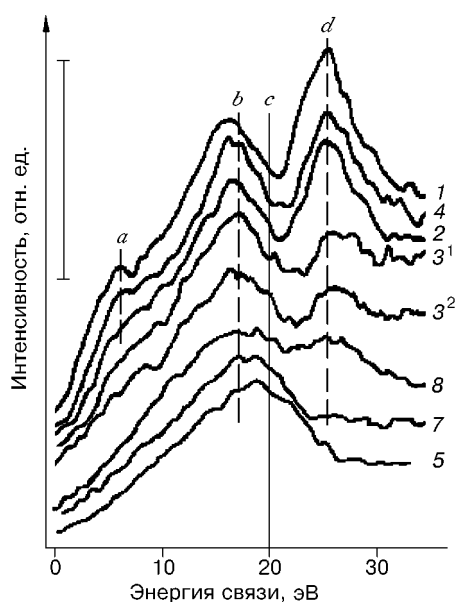
Спектр $1s$ -электронов является естественным эталоном для нормировки интенсивности, так как основные состояния любой формы углерода принято считать физически эквивалентными. Для контроля стабильности работы рентгеновского источника $C1s$ -спектры каждого образца регистрировались в процессе измерений несколько раз, а именно: до и после накопления РФЭС валентной полосы и ОЭС.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2 представлены РФЭС валентной полосы большинства исследованных объектов. Нумерация кривых и образцов на этом и последующем рисунках совпадает. Длина вертикального отрезка в левой верхней части рисунка эквивалентна 2,5%-й пиковой интенсивности соответствующих $C1s$ -линий. В таком масштабе хорошо заметна специфичность интенсивности спектра для каждого образца.

Сначала рассмотрим данные, полученные для карбиноидных структур 1—4. Общая тенденция заключается в увеличении интенсивности с ростом концентрации гетероатомов (см. данные таблицы). При этом заметны и изменения тонкой структуры спектров. Во-первых, это увеличение интенсивности наплыва a возможно вследствие фотоэмиссии из $O2p$ -, $N2p$ - и $Cl3p$ -состояний. Во-вторых, происходит модификация формы максимума b . Интерпретация последнего эффекта затруднена по двум причинам: отсутствие надежных сведений о зонной структуре карбина, а также возможные искажения спектра вкладами $N2s$ - и $Cl3s$ -оболочек. Максимум d обусловлен $O2s$ - (образцы 1—4) и, вероятно, $Ca4s$ - (образцы 1, 2, 4) фотоэлектронами.

Рис. 2 также иллюстрирует рост интенсивности РФЭС валентной полосы при увеличении концентрации гетероатомов в образцах с графитоподобным строением. Эффект наиболее очевиден при окислении ОПГ (кривые 7 и 8). Обращает внима-



ние также вызываемое окислением уширение доминирующего максимума, что может быть связано с вкладом $O2p$ -, $S3p$ - и $S3s$ -фотоэлектронов. Наплыв при ~ 25 эВ однозначно обусловлен $O2s$ -состояниями. Численные данные о нормированных интегральных интенсивностях РФЭС валентных электронов (I) и ОЭС углерода (S) образцов 1—8 приведены в таблице. Погрешность измерения параметров I и S для всех исследованных образцов не превышала 7%.

Рис. 2. РФЭС валентных электронов исследованных образцов 1—5, 7, 8.

Штриховые вертикальные отрезки a , b и d отмечают энергетическое положение особенностей тонкой структуры спектров. Сплошной отрезок c показывает верхнюю границу измерения их площади. Кривые 3^1 и 3^2 — спектры образца 3 в начале и конце эксперимента соответственно

Измерения нормированной интенсивности ОЭС смеси фуллеренов C_{60} и C_{70} (~85 и 15 %) показали, что величина параметра S данного образца является промежуточной между таковыми графита и алмаза [2, 3], составляя 69 % от последней.

ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку ОЭС не подвержены прямому влиянию гетероатомов, трактовка результатов измерения интенсивности S на первый взгляд представляется достаточно однозначной. Приведенные в таблице результаты качественно подтверждают гипотезу о влиянии гетероатомов и иных структурных дефектов на степень гибридизации валентных состояний углерода.

Для карбиноидных образцов пропорциональность нормированной интегральной интенсивности ОЭС и концентрации гетероатомов очевидна (см. вставку к рис. 3). Явно выпадают из общей закономерности лишь данные для образца 2 (выделены кружком), скорее всего, вследствие того, что доля адсорбированного кислорода по сравнению с химически связанным на его поверхности существенно выше, чем у других [13]. Приблизительная экстраполяция S остальных образцов к нулевой концентрации гетероатомов соответствует величине $\sim 45 \cdot 10^{-2}$. Особо отметим, что факт одномерности обсуждаемых структур подтверждается заметным сдвигом их ОЭС в сторону больших энергий связи по сравнению с ОЭС графитоподобных объектов (см. рис. 3), что отмечалось и в более ранних работах [14, 15]. Иными словами, форма ОЭС является характеристикой дальнего структурного упорядочения атомов углерода, а их интенсивность определяется ближайшим координационным окружением эмиттирующего атома.

В ряду МПГ—ОПГ—СОПГ доля граничных атомов уменьшается [16], что увеличивает параметр S . Уменьшение концентрации кислорода в этом ряду не случайно, а связано с более высокой химической активностью граничных атомов.

При анализе влияния дефектов структуры на нормированную интегральную интенсивность РФЭС валентных электронов (параметр I , таблица) следует учитывать двоякую роль гетероатомов. Во-первых, они увеличивают степень гибридизации и, следовательно, параметр I [1, 2]. Во-вторых, некоторая часть эмиттируемых ими фотоэлектронов имеет энергии связи менее 20 эВ, что также ведет к росту I . Второй фактор, скорее всего, является доминирующим. В случае графитоподобных тел его действие приводит в однозначное соответствие величину I и концентрацию гетероатомов для образцов 5—8 независимо от степени кристалличности их структуры (см. таблицу). Он же максимальным образом проявляется в резком уменьшении параметра I карбиноидного образца 3 при удалении гетероатомов во время пребывания его в камере спектрометра, в то время как

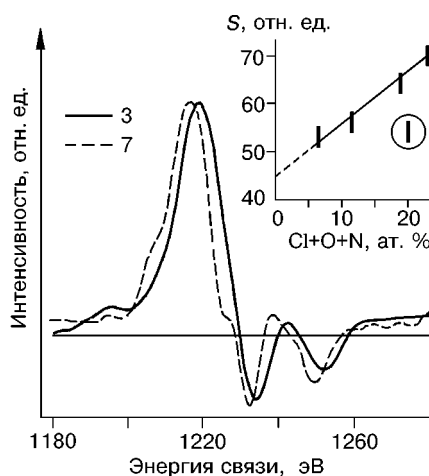


Рис. 3. Первые производные ОЭС образцов 3 и 7 (соответственно сплошная и штриховая кривые).

Горизонтальная прямая показывает нулевую линию спектров. На вставке изображена зависимость параметра S карбиноидных образцов от суммарной концентрации гетероатомов. Кружком выделены данные для образца 2

параметр S , чувствительный к типу гибридизации, изменяется менее значительно. Последний результат свидетельствует о том, что параметр I для химически чистого карбиноида должен быть меньше, чем для графита, что качественно соответствует нашим более ранним экспериментам [1].

Отметим, что не все гетероатомы влияют на величину параметра I в одинаковой степени. Только будучи химически связаны с углеродом они могут менять степень гибридизации валентных электронов. В частности, адсорбированные на поверхности газы могут увеличивать параметр I лишь по второму из рассмотренных выше механизмов в зависимости от их концентрации и сечения фотоионизации. Поскольку раздельное детектирование химически связанных с углеродом и адсорбированных гетероатомов представляет чрезвычайно сложную проблему, использование параметра I для оценки степени гибридизации углерода представляется оправданным лишь для весьма ограниченного круга химически чистых объектов. Использование же параметра S имеет еще одно неоспоримое преимущество — высокую интенсивность ОЭС и, следовательно, большую простоту и надежность ее измерения.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлена неодинаковая чувствительность нормированных интегральных интенсивностей РФЭС валентных электронов и ОЭС углерода к дефектам кристаллического строения. Вследствие этого вариации параметров I и S могут в ряде случаев происходить в противоположных направлениях (см. данные таблицы для образцов 5—7), что наблюдалось, например, в [4] при ионной бомбардировке графита.

Заметим, что существует трактовка [17], основанная на гипотезе о дискретности типов гибридизации: в природе реализуется лишь три типа гибридных орбиталей углерода — $s^1p^1\pi^2$, $s^1p^2\pi^1$ и $s^1p^3\pi^0$ (карбиновая, графитовая и алмазная конфигурации соответственно). В рамках этой гипотезы промежуточные значения параметра S объясняются различными количественными соотношениями атомов углерода в этих гибридных состояниях.

В основе альтернативной интерпретации лежит предположение о множественности типов гибридизации $s^u p^{j-u} \pi^{4-j}$, связанной с различной степенью искажения валентных углов и длин связи в неравновесных углеродных структурах и органических веществах (u и j могут принимать и целочисленные, и дробные значения). В пользу этой интерпретации явно свидетельствуют данные об измерении величины S фуллеренов. Для этих углеродных каркасных наноструктур характерно существование π -электронной системы [18], однако поверхность молекулы не является плоской. Так как в этом случае нарушается взаимная ортогональность гибридных и "негибридных" состояний, параметр S для наноструктурных углеродных объектов должен быть больше, чем у графита, но меньше, чем у алмаза, что и показали наши измерения.

Простая оценка числа гибридных электронов в фуллерене из наших результатов по ОЭС привела к значению 3,3. Эта оценка хорошо согласуется с литературными данными [19].

Авторы сердечно благодарны О.Б. Соколову и Ю.Н. Новикову за полезное обсуждение результатов работы и предоставленные для исследования образцы, а также И.В. Грибову и Н.А. Москвиной за большую помощь при проведении эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кугеев Ф.Ф., Байтингер Е.М., Тетерин Ю.А. и др. // Химия твердого топлива. – 1991. – № 3. – С. 120 – 125.
2. Байтингер Е.М., Песин Л.А., Чередниченко А.В. // Известия вузов. Физика. – 1996. – № 8. – С. 111 – 115.
3. Вяткин Г.П., Байтингер Е.М., Песин Л.А. Определение характера гибридизации валентных состояний углерода спектроскопическими методами. – Челябинск: Изд-во Челябинск. гос. техн. ун-та, 1996. – 104 с.
4. Песин Л.А., Байтингер Е.М., Грибов И.В. и др. // ФТТ. – 1995. – **37**, № 9. – С. 2706 – 2712.
5. Химия гиперкоординированного углерода / Д. Ола, Г. Пракаш, Р. Уильямс и др. – М.: Мир, 1990. – 336 с.
6. Шулепов С.В. Атом углерода и искусственный графит. – Челябинск: Южно-Уральское кн. изд-во, 1965. – 116 с.
7. Кудрявцев Ю.П., Евсюков С.Е., Гусева М.Б. и др. // Изв. АН (Россия). Сер. хим. – 1993. – **3**. – С. 450 – 463.
8. Vointseva I.I., Gil'man L.M., Kudryavtsev Yu.P. et al. // Europ. Polymer J. – 1996. – **32**, N 1. – P. 61 – 68.
9. Avdeev V.V., Monyakina L.A., Nikolskaya I.V. // Carbon. – 1992. – **30**, N 6. – P. 825 – 827.
10. Ковалев И.Н., Байтингер Е.М. О тонкой структуре (00l) линий расширенного графита. – Деп. № 1492-B95 от 25.05.95.
11. Кузнецов В.Л., Соколов О.Б. Развитие экспериментальных возможностей метода электронной спектроскопии с использованием магнитного анализатора. – Челябинск: Изд-во Челябинск. пол. ин-та, 1990. – 56 с.
12. Elliott I., Doyle C., Andrade J.D. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. – 1983. – **28**. – P. 303 – 316.
13. Pesin L.A., Baitinger E.M., Kudryavtsev Yu.P. et al. // Appl. Phys. A. – 1998. – **66**, N4. – P. 469 – 471.
14. Kudryavtsev Yu.P., Evsyukov S.E., Babaev V.G. et al. // Carbon. – 1992. – **30**, N 2. – P. 213 – 221.
15. Ramaker D.E. // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1989. – **7**, N 5. – P. 1614 – 1622.
16. Свойства конструкционных материалов на основе углерода / Под ред. В.П. Соседова. – М.: Металлургия, 1975. – 335 с.
17. McCulloch D.G., Prawer S., Hoffman A. // Phys. Rev. B. – 1994. – **50**, N 9. – P. 5905 – 5917.
18. Шульга Ю.М., Рубцов В.И., Моравский А.П. и др. // Докл. АН (Россия). – 1992. – **325**. – № 4. – С. 779 – 781.
19. Haddon R.C. // Phil. Trans. Roy. Soc. (London). – 1993. – **A343**, N 1667. – P. 53 – 61.

Челябинский государственный
педагогический университет
пр. Ленина, 69
Челябинск 454080

Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
E-mail: pesin@cspi.urfu.ac.ru

Статья поступила
9 апреля 1998 г.