

ОСОБЕННОСТИ РЕНТГЕНОВСКИХ ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ОСТОВНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ СТЕКЛОВИДНОГО УГЛЕРОДА

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

Стекловидный углерод (СУ) является мелкокристаллическим углеродным материалом. Высокотемпературный отжиг позволяет монотонно увеличивать ширину узких графитоподобных слоев, пачки которых образуют микрокристаллы СУ [1,2]. Эти изменения кристаллического строения влияют на электронную структуру СУ и могут быть зафиксированы при анализе фотоэлектронных спектров.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры остовных электронов СУ получены в интервале энергий связи 280-319 эВ с помощью спектрометра ЭСИФМ-4 [3]. Для возбуждения спектров использовалось нефiltroванное AlK_{α} -излучение (1486.6 эВ). Давление остаточных газов в камере не превышало 10^{-7} Па. Энергия пропускания анализатора составляла 100 эВ, что соответствовало разрешающей способности 1.5 эВ. Исследовалось пять образцов СУ, отличающихся температурами отжига, которые составляли 1200, 1500, 2000, 2500 и 3000° С (соответственно образцы № 1-5). В качестве эталона использовался образец квазимонокристаллического графита (СОПГ).

Полученные спектры, нормированные на высоту главного максимума, приведены на рис.1. Для наглядности спектры спутников представлены в увеличенном масштабе. Из этого рисунка видно, что изменение температуры отжига СУ меняет энергетические положения $C1S$ -пика и его спутника (кривые 1-5). На спектре СОПГ (кривая 6) при энергии связи около 291 эВ отчетливо разрешается характерная для графита особенность, связанная с возбуждением коллективных колебаний π -электронов (π -плазмон) [4].

Данные об энергетическом положении, измеренном с точностью ± 0.1 эВ, о ширине на половине высоты (ШПВ) и индексе асимметрии $C1S$ -линий исследованных образцов сведены в таблицу.

Из этой таблицы видно, что энергия связи, соответствующая положению главных максимумов, монотонно уменьшается с увеличением номера образца, не достигая значения, характерного для графита. ШПВ остовных линий изменяется немонотонно, оставаясь существенно большей, чем у СОПГ. Индекс асимметрии линии измерялся как отношение площадей спектров в интервале энергий связи 5 эВ справа и слева от энергетического положения главного максимума после вычета постоянного фона. Индекс асимметрии также изменяется немонотонно, причем у образца №5 он больше, чем у СОПГ.

Обзорные спектры показали, что единственной в значительном количестве содержащейся на поверхности образцов примесью является кислород. Образование связей атома углерода с кислородсодержащими группами приводит к сдвигу $C1S$ -линий в сторону больших энергий связи [4] и, следовательно, должно увеличивать индекс асимметрии эффективных спектров, которые представляют собой суперпозицию вкладов

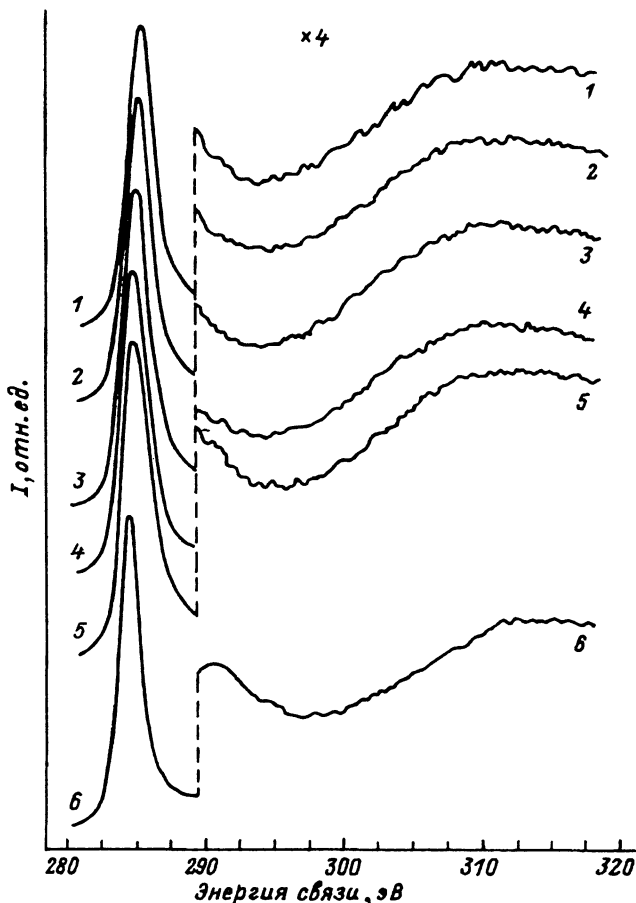


Рис. 1. Фотоэлектронные спектры остовных электронов исследованных образцов.

остовных электронов, попавших в анализатор. Эти же эффекты должны приводить и к уширению эффективных спектров. Анализ обзорных спектров показал, что на поверхности образца № 5 кислорода содержится приблизительно на 30% меньше, чем на образце № 1. В то же время полуширина и асимметрия остовой линии образца № 5 больше, чем образца № 1 (см. таблицу). Следовательно, различия данных параметров

Параметры $C1S$ -линий исследованных образцов

Номер образца	Энергетическое положение, эВ	ШПВ, эВ	Индекс асимметрии
1	285.5	2.14	1.33
2	285.4	2.14	1.32
3	285.2	2.21	1.28
4	285.0	2.09	1.39
5	285.0	2.22	1.53
СОПГ	284.5	1.55	1.42

C1S-линий различных образцов СУ определяются не только химической адсорбцией, но и изменениями кристаллической структуры СУ при высокотемпературном прогреве.

Одним из вероятных механизмов, влияющих на параметры остовных линий, может быть увеличение количества делокализованных электронов при термической обработке СУ за счет уменьшения относительного числа краевых атомов (происходит рост слоев), которые являются ловушками π -электронов. Это приводит к увеличению интенсивности π -плазмона (около 6.5 эВ от остовой линии), что увеличивает индекс асимметрии. С другой стороны, развитие подвижной π -электронной системы уменьшает время релаксации остовой дырки и, следовательно, увеличивает естественную ширину линии.

Уменьшение количества адсорбированного кислорода при отжиге хорошо объясняет изменение энергетического положения C1S-линии (см. таблицу). Однако мы не исключаем влияния изменений характера гибридизации валентных электронов при отжиге на энергию связи остовных электронов.

Отжиг образцов заметно изменяет форму и интенсивность спектров сателлитов C1S-линии, существующих со стороны больших энергий связи. Общая ширина сателлитных спектров в изученном интервале была порядка 33–34 эВ. Природа этих спектров имеет сложный характер. Они обусловлены как характеристическими потерями энергии фотоэлектрона, так и встряской валентной системы остовой дыркой [5]. Качественно сходный отклик в твердом теле вызывает его взаимодействие с электромагнитным излучением. Энергетическое распределение тонкой структуры сателлитов отражает особенности характеристических потерь и должно качественно соответствовать оптическим спектрам поглощения, что позволяет провести сходную феноменологическую обработку спектров обоих типов [5]. Стандартный анализ Крамерса-Кронига применен нами при обработке спектров сателлитов после вычитания C1S-пика и процедуры сглаживания [3]. Алгоритм обработки аналогичен использованному в [5]. Определены действительная ϵ_1 и мнимая ϵ_2 составляющие комплексной диэлектрической функции в предположении нулевого «поглощения» на краях энергетического диапазона 0–33 эВ. Это предположение кажется оправданным при анализе собственно оптических результатов для углеродных материалов [6].

Результаты вычисления ϵ_2 исследованных образцов представлены на рис.2. Начало отсчета шкалы энергий совпадает с положением максимума C1S-линии для каждого образца.

Мы полагаем, что основные элементы структуры спектров ϵ_2 соответствуют межзонным переходам и плазменным колебаниям. Заметим, что результат, полученный для СОПГ (кривая б), прекрасно согласуется с литературными данными [5]. Приведенный ниже краткий анализ формы этой кривой основан на предположении, что многоэлектронное встряхивание валентной системы остовой дыркой незначительно деформирует исходную «одноэлектронную» зону. Основные особенности тонкой структуры при 3, 10, 12 и 17 эВ соответствуют межзонным переходам $\pi \rightarrow \pi^*$ (M), $\pi \rightarrow \sigma^*$ (M), $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (Г) и $\sigma \rightarrow \pi^*$ (M). Символ * означает свободные электронные состояния σ - и π -симметрии, M и Г — характерные точки зоны Бриллюэна графита, где плотность занятых и свободных состояний особенно велика [7].

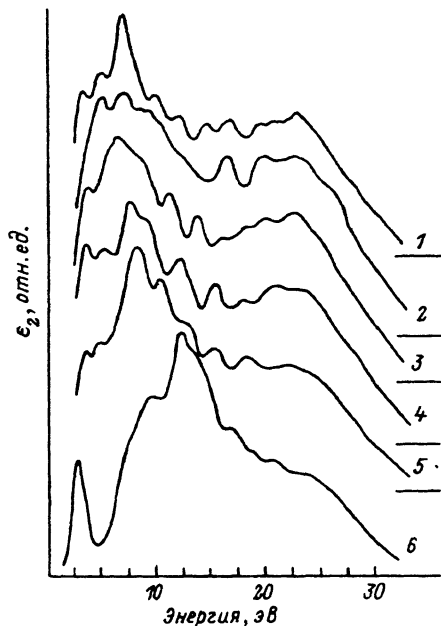


Рис. 2. Энергетическая зависимость мнимой части диэлектрической функции исследованных образцов.

Из рис. 2 следует, что главные отличия спутанной структуры СУ (кривые 1-5 соответствуют номеру образца) и графита (кривая 6) состоят в смещении основных пиков поглощения к меньшим значениям энергии и в повышенном поглощении при 22 эВ.

Результаты работ [8-11] дают основание предполагать, что основным отличием электронной структуры СУ от СОПГ является существование дополнительных незанятых энергетических зон вблизи энергии Ферми. Возникновение этих зон связано с особым энергетическим состоянием граничных атомов углеродных слоев и атомов, внедренных между слоями [2,8-10]. Это создает возможность переходов в эти свободные состояния при меньших характеристических энергиях, что является причиной обнаруженного нами сдвига основных максимумов в спектре ϵ_2 СУ в сторону меньших энергий.

Пик поглощения при 22 эВ соответствует коллективным электронным колебаниям в карбине [12]. С увеличением номера образца интенсивность этого пика уменьшается, что свидетельствует об уменьшении цепочечных составляющих в структуре СУ с ростом температуры отжига.

Отмеченные различия тонкой структуры спутанной линии C1S-линии СУ и СОПГ, а также ее модификация при термической обработке качественно согласуются со структурной моделью СУ, предложенной ранее [10].

Список литературы

- [1] Rousseaux F., Tchoubar D. // Carbon.1977. V. 15. P. 63-68.
- [2] Песин Л.А., Сереженко Е.Д. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 4. С. 288-291.
- [3] Соколов О.Б., Кузнецов В.Л. Развитие экспериментальных возможностей метода электронной спектроскопии с использованием магнитного анализатора. Челябинск, 1990. 56 с.

- [4] Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггс и М.П. Сих. М., 1987. 598 с.
- [5] Байтингер Е.М., Тетерин Ю.А., Кугеев Ф.Ф. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 11. С. 316–319.
- [6] Соболев В.В. Энергетическая структура узкозонных полупроводников. Кишинев, 1983. 278 с.
- [7] Willis R.F., Fitton B., Painter G.S. // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. N 4. P. 1926–1937.
- [8] Песин Л.А. // Физические свойства углеродных материалов. Челябинск, 1988. С. 28–31.
- [9] Байтингер Е.М., Песин Л.А., Кузнецов В.Л. и др. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 11. С. 3153–3157.
- [10] Песин Л.А., Байтингер Е.М., Кузнецов В.Л. и др. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 6. С. 1734–1739.
- [11] Монахов В.В. // Материалы X Всесоюзного семинара «Теория электронного строения и свойства тугоплавких соединений и металлов». Наманган, 1991. С. 49.
- [12] Кугеев Ф.Ф., Байтингер Е.М., Тетерин Ю.А. и др. // Химия твердого топлива. 1991. №3. С. 120–125.

Челябинский государственный
педагогический институт

Поступило в Редакцию
4 марта 1993 г.

© Физика твердого тела, том 35, № 8, 1993
Solid State Physics, vol. 35, N 8, 1993

СВЕРХМАЛЫЕ ПОЛЯРОНЫ В АМОРФНОМ ОКИСЛЕ ТАНТАЛА

В.В.Брыксин, С.Д.Ханин

Экспериментальное исследование температурной и частотной зависимостей электропроводности аморфного окисла тантала Ta_2O_5 , а также его вольт-амперных характеристик показало, что зарядоперенос в этом материале имеет прыжковый характер $[1-4]$. Прямые же измерения подвижности носителей заряда в этом материале $[2]$ обнаружили сверхмалое ее значение, порядка $10^{-15} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Активационный характер температурной зависимости дрейфовой подвижности в аморфном Ta_2O_5 $[2]$ и некоторые особенности частотной зависимости электропроводности $[3]$ указывают на то, что носителями заряда в этом материале являются полярны малого радиуса.

Сверхмалая подвижность в Ta_2O_5 тесно связана с очень малым радиусом локализации носителей, который порядка 2 \AA $[1]$. Этот размер определяется радиусом d -состояний катионов тантала, по которым и происходят прыжки. Резонансный интеграл I , определяемый перекрытием волновых функций соседних ионов, пропорционален $\exp(-\alpha R)$ (α^{-1} — радиус локализации, R — длина прыжка), а подвижность в свою очередь пропорциональна I^2 . При столь малых значениях радиуса локализации на характер температурной зависимости прыжковой электропроводности может оказывать зависимость резонансного интеграла от амплитуды решеточных колебаний $[5]$. Учет этой зависимости для прыжковой электропроводности приводит к очевидной замене фактора I^2 на $\langle I^2 \rangle$, где $\langle \dots \rangle$ означает фоновое усреднение. С другой стороны, фоновое усреднение резонансного интеграла приводит к перенормировке его за счет фактора