

УДК 538.224

ДИАМАГНЕТИЗМ И ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕКТРОННОГО СПЕКТРА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СО СТРУКТУРОЙ КВАЗИДВУМЕРНОГО ГРАФИТА

А. С. Котосонов, С. В. Кувшинников, И. С. Володина

Проведены исследования диамагнитной восприимчивости в интервале температур 4.2—925 К для различных классов углеродных материалов. Проведено сопоставление экспериментальных данных с расчетными в рамках модели электронного спектра двумерного графита с учетом размытия энергетических уровней. Предложенный подход позволил определить основные параметры электронного спектра, связанные со структурными особенностями исследованных образцов.

Углеродные материалы с графитоподобной структурой обладают большой по величине диамагнитной восприимчивостью (ДМВ). Например, ДМВ пиролитических углеродов (ПУ) может достигать значений $\sim 10^{-4}$ см³г⁻¹ [1]. Такие значения ДМВ обусловлены специфической квазидвумерной структурой ПУ и особенностями их энергетического спектра.

Если для трехмерно упорядоченного графита (квазимонокристалла) теоретические расчеты ДМВ хорошо совпадают с экспериментальными данными в широком температурном интервале [2, 3], то для углеродных материалов с выраженной квазидвумерной структурой не существует единого подхода для описания ДМВ. Для каждого углеродного материала, например ПУ или углеродного волокна (УВ), предлагались существенно различные теории, учитывающие специфику их структуры [4-6].

Впервые в [7] была показана возможность общего применения теории ДМВ идеального двумерного графита [8] к реальным квазидвумерным графитовым материалам (ПУ) путем введения эффективной температуры δ , формально учитывающей «размытие» электронного энергетического спектра за счет нетеплового рассеяния носителей тока на структурных дефектах. Величина этого размытия $\Delta = k_B \delta \sim \hbar/\tau$, где τ — время релаксации носителей тока, k_B — постоянная Больцмана. Для ПУ с собственными структурными дефектами значение $\Delta \sim 0.5 E_F$ [7], где E_F — энергия Ферми, отсчитываемая от вершины валентной зоны. Это соотношение связано с тем, что структурные дефекты в ПУ одновременно являются акцепторами электронов и рассеивающими центрами [9].

В остальной части расчет ДМВ проводится в рамках «жесткой» зонной модели [8]. Зонный диамагнетизм квазидвумерных графитов рассчитывается по формуле

$$\chi_3 - \chi_1 = \frac{\sqrt{3}}{32\pi} \left(\frac{e}{\hbar c} \right)^2 \frac{N_A}{M} \frac{\gamma_0^2 a^4}{k_B (T + \delta)} \operatorname{sech}^2 \left[\frac{E_F}{2k_B (T + \delta)} \right], \quad (1)$$

где χ_3 — ДМВ графитового слоя в направлении, перпендикулярном плоскости; χ_1 — ДМВ графитового слоя в базисной плоскости, совпадающая с атомным диамагнетизмом; γ_0 — интеграл перекрытия волновых функций π -электронов ближайших атомов углерода в слое; $a = 2.46 \text{ \AA}$ —

постоянная решетки в графитовом слое; N_A — число Авогадро; M — моль углерода. Из данных высокотемпературных измерений ДМВ для ПУ получено значение $\chi_1 = -0.46 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$, которое не зависит от температуры измерения.

В настоящей работе подход, изложенный в [7], использован применительно к широкому классу углеродных материалов с квазидвумерной структурой, различающихся способами получения и характером пространственной упаковки кристаллитов. Для этих материалов проведено сопоставление экспериментальных значений ДМВ и расчетов по формуле (1), что позволило оценить параметры их энергетического спектра.

Для этой цели исследованы зависимости ДМВ от температуры в интервале $4.2 \div 925 \text{ К}$ для изотропных поликристаллических графитов, термообработанной при высокой температуре газовой сажи со сферически симметричным расположением кристаллитов и УВ с явно выраженной аксиально симметричной текстурой.

Образцы были термически обработаны при температурах $1600 \div 2800 \text{ }^\circ\text{С}$. Основной структурной особенностью всех исследованных материалов являлось отсутствие трехмерного упорядочения и увеличенное по сравнению с квазинокристаллическим графитом межслоевое расстояние ($d_{002} \geq 3.40 \text{ \AA}$).

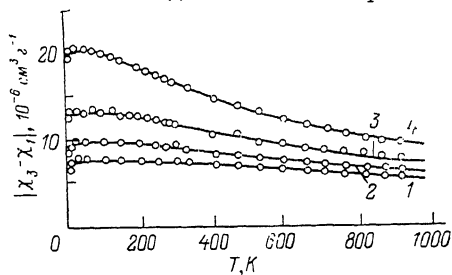


Рис. 1. Зависимости ДМВ от температуры для УВ с различными ТТО.

$T, ^\circ\text{C}$: 1 — 1600, 2 — 1800, 3 — 2000, 4 — 2600.

Магнитную восприимчивость измеряли методом Фарадея при помощи электронных микровесов. Для изотропных поликристаллических графитов и термообработанной газовой сажи измеряли среднее значение ДМВ, $\chi_{\text{ср}}$, а величину $\chi_3 - \chi_1$ рассчитывали по формуле

$$\chi_3 - \chi_1 = 3\chi_{\text{ср}} - 3\chi_1. \quad (2)$$

Для УВ при комнатной температуре измеряли ДМВ в направлении, перпендикулярном оси волокна (χ_y), и в направлении, параллельном оси волокна (χ_z), по этим данным вычисляли текстурный параметр

$$\overline{\sin^2 \varphi} = \frac{2(\chi_y - \chi_1)}{2\chi_y + \chi_z - 3\chi_1}, \quad (3)$$

где φ — средний угол разориентации нормалей к базисным плоскостям кристаллитов относительно оси волокна, значение χ_1 выбиралось равным $0.46 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$. В диапазоне температур $4.2 \div 925 \text{ К}$ измеряли только величину χ_y , а значение $\chi_3 - \chi_1$ рассчитывали, считая текстурный параметр неизменным,

$$\chi_3 - \chi_1 = \frac{2(\chi_y - \chi_1)}{\overline{\sin^2 \varphi}}. \quad (4)$$

Температурные зависимости ДМВ УВ с различными температурами термической обработки (ТТО) представлены на рис. 1. Сплошные линии — результаты расчетов по формуле (1).

Основным подгоночным параметром при расчетах ДМВ являлось значение E_F . Величину Δ варьировали в небольших пределах относительно $0.5 E_F$, а параметр γ_0 выбирали $\sim 3 \text{ эВ}$ (для трехмерно упорядоченного графита $\gamma_0 = 3.12 \text{ эВ}$). При этом добивались наилучшего совпадения расчетных значений $\chi_3 - \chi_1$ с экспериментальными данными во всем интервале температур $4.2 \div 925 \text{ К}$. Следует заметить, что вариации E_F существенным образом влияли на расчетные значения ДМВ в низкотемпературной области, а вариации γ_0 приводили в основном к изменениям

Таблица 1

ТТО, °С	E_F , мэВ	Δ , мэВ	γ_0 , эВ	P_S , 10^{15} м^{-2}	d_{002} , Å
1600	153	77	2.75	21.5	3.50
1800	128	64	2.80	14.5	3.48
2000	100	50	2.90	8.5	3.48
2600	69	34	3.00	3.8	3.46

$\chi_3 - \chi_1$ в области высоких температур. Поэтому выбор указанных параметров можно сделать достаточно однозначно.

Определенные таким способом значения E_F для УВ можно использовать для расчета концентрации носителей тока в графитовых слоях на основе модели идеального двумерного графита [8] по формуле

$$P_S = \frac{4}{3\pi} \frac{E_F}{a^2 \gamma_0^2} \quad (5)$$

Результаты определения параметров энергетического спектра и концентрации носителей тока (дырок) для УВ приведены в табл. 1. Следует

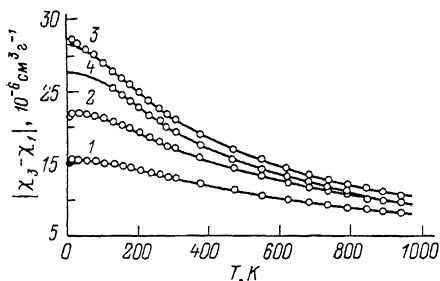


Рис. 2. Зависимости ДВМ от температуры для поликристаллических графитов с различными ТТО.

T , °С: 1 — 1800, 2 — 2000, 3 — 2200 и газовой сажи — 4.

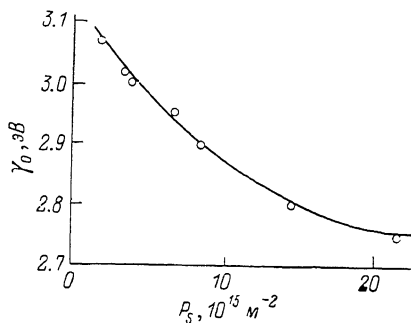


Рис. 3. Зависимость параметра γ_0 от концентрации носителей тока P_S для УВ и поликристаллических графитов.

отметить хорошее согласие расчетных и экспериментальных температурных зависимостей диамагнетизма УВ, полученное в настоящей работе, в то время как для объяснения этих зависимостей в работе [10] привлекалась сложная структурная модель волокна.

Температурные зависимости величины $\chi_3 - \chi_1$ для поликристаллических графитов и термообработанной газовой сажи (изотропных углеродных материалов) приведены на рис. 2. Сплошные линии — результат расчетов по формуле (1). Параметры E_F , Δ и γ_0 подбирались таким же образом, как и для УВ. Результаты определения параметров энергетического спектра и концентрации носителей для этих материалов приведены в табл. 2. Кроме того, там же приведено число кристаллитов N , приходящихся на единицу площади поверхности. Величина N оценивалась исходя из средних размеров кристаллитов в базисной плоскости L_a , определенных рентгеновскими методами, $N \approx L_a^{-2}$.

Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что для поликристаллических графитов и термообработанной газовой сажи концентрации носителей тока, определенные по формуле (5), достаточно близки к значениям N , т. е. каждому кристаллиту соответствует акцептор одного электрона. Этот вывод согласуется с результатами работы [9], полученными для ПУ с собственными структурными дефектами.

Как следует из расчетов, проведенных для исследованных углеродных материалов, параметр γ_0 закономерным образом уменьшается при увели-

Таблица 2

Образец	ТТО, °С	E_F , мэВ	Δ , мэВ	γ_0 , эВ	d_{002} , Å	P_S , 10^{15} м^{-2}	$10^{15} N$, м^{-2}
Поликристаллические графиты	1800	90	47	2.95	3.44	6.7	5.1
	2000	66	33	3.02	3.43	3.4	2.8
	2200	48	25	3.07	3.41	1.7	0.9
Газовая сажа	2800	49	25	2.95	3.44	2.0	3.0

чении концентрации носителей тока. Зависимость γ_0 от P_S для УВ и поликристаллических графитов представлена на рис. 3. Аналогичное уменьшение γ_0 при увеличении концентрации носителей тока в двумерных углеродных слоях обнаружено для интеркалированных соединений графита акцепторного типа в [11]. Такое изменение γ_0 может быть связано с экранированием волновых функций π -электронов атомов углерода свободными носителями тока.

Л и т е р а т у р а

- [1] Брандт Н. Б., Котосонов А. С., Кувшинников С. В., Семенов М. В. Письма в ЖЭТФ, 1979, т. 29, № 12, с. 784—786.
- [2] Scharma M. P., Johnson L. G., McClure J. W. Phys. Rev., 1974, vol. 9, N 6, p. 2467—2475.
- [3] Krishnan K. S., Ganguli N. Nature, 1937, vol. 139, N 3508, p. 155—156.
- [4] Marchand A. Carbon, 1963, vol. 1, N 1, p. 75—84.
- [5] Poquet E., Pascault A. Carbon, 1963, vol. 1, N 1, p. 71—74.
- [6] McClure J. W., Hickman B. B. Carbon, 1982, vol. 20, N 5, p. 373—378.
- [7] Котосонов А. С. Письма в ЖЭТФ, 1986, т. 43, № 1, с. 30—32.
- [8] Hearing R. R., Wallace P. R. J. Phys. Chem. Sol., 1957, vol. 3, N 2, p. 253—274.
- [9] Котосонов А. С. ЖЭТФ, 1984, т. 86, № 3, с. 995—997.
- [10] Matsubara K., Kawamura K., Tzusiuki T. J. Appl. Phys., 1986, vol. 25, N 7, p. 1016—1020.
- [11] Брандт Н. Б., Кувшинников С. В., Ионов С. Г., Музатов В. А. Физика низких температур, 1984, т. 10, № 7, с. 723—731.

НИИГРАФИТ
Москва

Поступило в Редакцию
4 декабря 1987 г.