

Академик В. И. СПИЦЫН, Г. М. БАРТЕНЕВ, И. И. БАРДЫШЕВ,
А. И. ЛУТКОВ, А. Д. ЦЫГАНОВ

АННИГИЛЯЦИЯ ПОЗИТРОНОВ И ДЕФЕКТЫ СТРУКТУРЫ В ИСКУССТВЕННОМ ГРАФИТЕ

В искусственных углеродных материалах наряду с областями, имеющими правильную графитную структуру, содержится некоторое количество кристаллографически неупорядоченного (аморфного) углерода ⁽¹⁾. Относительно строения этих аморфных областей в настоящее время не существует общепринятой точки зрения. Наиболее распространенным является предположение, что неупорядоченные области состоят из атомов углерода с тетраэдрическими алмазоподобными связями. В пользу этого предположения говорят рентгенографические исследования радиального распределения электронной плотности ^(2, 3) и эмиссионных спектров *K*-полос ⁽⁴⁾ в стеклоуглероде. Однако эти исследования носят главным образом качественный характер. В данном сообщении приведены первые результаты применения метода аннигиляции позитронов для изучения природы аморфных областей в пиролизическом графите и влияния термообработки на характеристики этих структурных дефектов.

Принципиальная возможность использования процесса аннигиляции для изучения дефектов кристаллической решетки заключается в том, что позитроны, попадая в вещество, аннигилируют в основном на электронах внешних оболочек молекул среды. При этом время жизни позитронов и свойства испускаемых гамма-квантов определяются состоянием электронов, принимающих участие в процессе аннигиляции ⁽⁵⁾. Так, в частности, распределение гамма-квантов по углам разлета θ в графите $C_r(\theta)$ будет отличаться от такового в алмазе $C_a(\theta)$, что связано с аннигиляцией позитронов на электронах, участвующих в образовании соответственно тригональных (Sp^2 -гибридизация) и тетрагональных (Sp^3 -гибридизация) связей ⁽⁶⁾.

Кривая угловой корреляции аннигиляционных гамма-квантов $C(\theta)$ связана с распределением импульсов центров масс электрон-позитронных пар $N(p)$ следующим образом ⁽⁷⁾

$$C(\theta) = 2\pi \cdot \text{const} \cdot \int_0^\infty \frac{N(p)}{p} dp, \quad (1)$$

где константа определяется геометрией опыта.

Пусть позитроны аннигилируют в образце, содержащем, помимо атомов углерода, связанных тригональными связями, некоторую долю атомов с тетрагональными связями. Тогда экспериментальное импульсное распределение в таком образце $N(p)$ будет представлять собой сумму распределений, характерных для тригональных (графит) и тетрагональных (алмаз) углеродных связей. Обозначим распределения импульсов для графита и алмаза через $N_r(p)$, $N_a(p)$ и вклад «алмазной» компоненты I_a . Тогда можно написать:

$$N(p) = I_a N_a(p) + (1 - I_a) N_r(p). \quad (2)$$

Сопоставляя выражения (1) и (2), получаем:

$$C(\theta) = I_a C_a(\theta) + (1 - I_a) C_r(\theta). \quad (3)$$

Введем в рассмотрение координату центра тяжести кривой угловой корреляции Q (предполагается, что кривая нормирована по площади к 1):

$$Q = \int_0^{\infty} \theta C(\theta) d\theta. \quad (4)$$

Тогда из уравнения (3) следует

$$Q = I_a Q_a + (1 - I_a) Q_r. \quad (5)$$

Так, при известных значениях центров тяжести кривых угловой корреляции в алмазе Q_a , графите Q_r и экспериментально найденном значении Q формула (5) определяет I_a , которая непосредственно связана с концентрацией алмазоподобных областей в графите.

Таблица 1

№ образца	Т-ра обработки, °С	Диаметр кристаллитов L_r , Å	Центр тяжести угловой кривой Q , мрад	I_a	$n_a \cdot 10^{-16}$, см ⁻³
1	2100	900	$3,3 \pm 0,005$	0,39	1,09
2	2300	1100	$3,16 \pm 0,005$	0,25	0,57
3	2400	1300	$3,04 \pm 0,01$	0,13	0,25
4	2600	2000	$2,97 \pm 0,01$	0,06	0,11
5	2700	2800	$2,93 \pm 0,01$	0,02	0,03
6	2900	12 500	$2,91 \pm 0,02$	0	0

Объектом исследования выбран пиролитический графит, полученный осаждением продуктов пиролиза CH_4 при давлении 5—10 мм рт. ст. на горячую поверхность поликристаллического графита, который из-за сравнительно низкой температуры осаждения (2100°С) является дефектным материалом.

Только после дополнительного высокотемпературного обжига (2800—3000°С) пиролитический графит по данным рентгеноструктурного анализа близок к монокристаллу. Поэтому представляет интерес исследовать структуру пиролитического графита, термообработанного при различных температурах. Степень совершенства образцов характеризуется размерами упорядоченных областей кристаллической решетки в базисной плоскости (диаметр кристаллитов L_r), рассчитанными из измерений теплопроводности и электропроводности (⁸). Кривые угловой корреляции аннигиляционных гамма-квантов в исследуемых образцах снимались на установке с параллельно-целевой геометрией, обладающей угловым разрешением ≤ 1 мрад. Источником позитронов служил изотоп ^{22}Na активностью 5 мС. Число импульсов в максимуме каждой кривой не менее 1200, фон случайных совпадений не превышал 30 имп.

Значения Q_a и Q_r были рассчитаны по кривым $N(\theta)$ для совершенных кристаллов алмаза и графита по формуле (4): $Q_a = 3,8$ мрад, $Q_r = 2,9$ мрад.

В табл. 1 даны полученные из экспериментальных кривых на основании (5) значения I_a для графитов в сопоставлении со значениями диаметра L_r , полученными из измерений теплопроводности.

С целью проверки предположения о тетраэдрической структуре неупорядоченных областей были восстановлены по методу работы (⁷) кривые импульсного распределения в алмазе, графите и исследуемых образцах. На рис. 1 сопоставлены сумма импульсных распределений для алмаза и графита ($I_a = 0,39$) с распределением, полученным из экспериментальной кривой образца № 1 (см. табл. 1). Как видно из рис. 1, согласие кривых импульсного распределения практически полное, что говорит о правильности сделанных предположений. Связь между величиной I_a и concentra-

цией областей с тетраэдрическими связями n_a можно получить с помощью так называемой «модели захвата» позитронов (^{9, 10}).

Предположим, что позитроны после замедления либо аннигилируют со скоростью λ_r из квазисвободного состояния в совершенной графитной решетке, либо захватываются со скоростью k дефектами с тетрагональными связями. Скорость аннигиляции в дефекте обозначим λ_a , скорость выхода

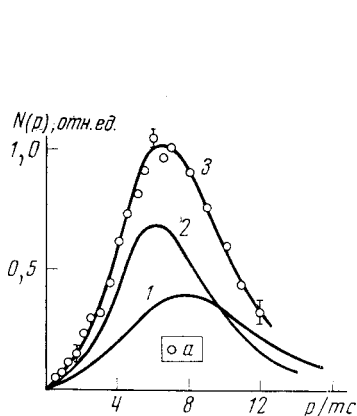


Рис. 1

Рис. 1. Импульсное распределение центров масс электрон-позитронных пар: 1 — в алмазе $0.39 N_a(p)$; 2 — в графите $0.61 N_r(p)$; 3 — сумма $0.39 N_a(p) + 0.61 N_r(p)$; а — экспериментальное импульсное распределение в образце № 1

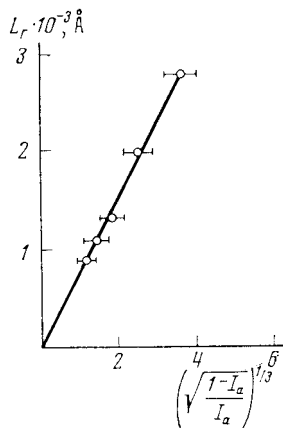


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость диаметра кристаллитов L_r от величины $(1-I_a)/I_a$ ($\text{см. уравнение (11)}$)

позитронов из дефекта γ , а концентрацию дефектов n_a . Тогда число позитронов в графите N_r и в дефектах N_a определяется следующими кинетическими уравнениями:

$$\frac{dN_r}{dt} = -(\lambda_r + k)N_r + \gamma N_a, \quad \frac{dN_a}{dt} = -(\lambda_a + \gamma)N_a + kN_r. \quad (6)$$

Считая, что в начальный момент времени все позитроны находятся в графитной решетке, т. е. $N_r(0) = 1$, $N_a(0) = 0$ и что позитроны захватываются дефектами на время, достаточно большее по сравнению со временем их жизни $\tau_a = 1/\lambda_a$, т. е. выходом позитронов из дефектов можно пренебречь ($\gamma \rightarrow 0$), мы можем получить из (6) выражение для N_a (¹¹).

$$N_a = \frac{k}{k + \lambda_r - \lambda_a} \{ \exp(-\lambda_a t) - \exp[-(k + \lambda_r)t] \}. \quad (7)$$

В кривых угловой корреляции вклад компоненты, связанной с аннигиляцией позитронов в алмазоподобных дефектах, определяется следующим образом:

$$I_a = \int_0^{\infty} \lambda_a N_a dt = \frac{k}{k + \lambda_r}. \quad (8)$$

Таким образом, из уравнения (8) можно найти скорость захвата:

$$k = \sigma n_a v = I_a / \tau_r (1 - I_a), \quad (9)$$

где σ — эффективное сечение захвата позитронов дефектами, v — скорость движения позитронов в графите, $\tau_r = 1/\lambda_r$ — среднее время жизни позитронов в графите.

Если положить σ равным геометрическому сечению соударения позитронов со сферической алмазоподобной областью радиуса R_a , т. е. $\sigma = \pi R_a^2$, то можно написать

$$n_a = \frac{I_a}{\tau_r \pi R_a^2 v (1 - I_a)} = \text{const} \frac{I_a}{1 - I_a}. \quad (10)$$

Структуру исследуемого материала можно представить как распределенные в объеме крупные области графита (диаметром L_r), между которыми расположены алмазоподобные микрообразования диаметром $L_a = 2R_a$. Следовательно,

$$L_r = 2 \left(\frac{(1 - I_a) \cdot 3}{I_a \cdot 4\pi \cdot \text{const}} \right)^{1/3} - L_a. \quad (11)$$

На рис. 2 приведена зависимость $L_r = F[(1 - I_a)/I_a]^{1/3}$. Как видно, эта зависимость хорошо аппроксимируется прямой, проходящей через начало координат, т. е. $L_a \ll L_r$. По наклону прямой с помощью формулы (11) можно оценить значение константы, входящей в уравнение (10): $\text{const} = 1,7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. С учетом того, что $v = 10^7 \text{ см/сек}$ и $\tau_r = 3,0 \cdot 10^{-9} \text{ сек.}$ ⁽⁶⁾, получаем величину радиуса областей с тетраэдрическими связями: $R_a = 7,8 \text{ \AA}$. Эта величина находится в согласии с расчетами R_a из измерений теплопроводности ⁽⁸⁾, что служит аргументом в пользу выбранной модели.

В табл. 1 приведены рассчитанные по уравнению (10) абсолютные концентрации алмазоподобных дефектов n_a в зависимости от температуры обработки пиролитического графита.

Исходя из полученных нами данных, можно оценить коэффициент диффузии D_p и подвижность μ_p позитронов в графите. Скорость захвата диффундирующих в кристалле позитронов сферическими ловушками радиуса R_a , согласно ⁽¹⁰⁾, равна:

$$k = 4\pi R_a n_a D_p. \quad (12)$$

Сопоставляя (9), (10), (12) находим: $D_p = R_a v / 4 = 0,2 \text{ см}^2/\text{сек.}$

Используя соотношение Эйнштейна между коэффициентом диффузии и подвижностью заряженных частиц в твердом теле $\mu_p/D_p = e/kT$, можно вычислить подвижность позитронов в графите: $\mu_p = 7,7 \text{ см}^2/\text{в.сек.}$ Полученный нами результат, конечно, является оценочным, но на основании этой оценки можно сделать заключение, что термализованные позитроны в графите мало подвижны по сравнению с электронами проводимости ($\mu_e = 1,6 \cdot 10^4 \text{ см}^2/(\text{в.сек.})$) ⁽⁴⁾. Отметим, что такая же картина наблюдается в монокристаллах кремния: $\mu_p = 6,4 \text{ см}^2/(\text{в.сек.})$; $\mu_e = 1700 \text{ см}^2/(\text{в.сек.})$ ⁽¹²⁾ и в алмазе ⁽⁶⁾. Это может быть связано с существенными различиями в характере взаимодействия электронов и позитронов с неоднородностями решетки.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
16 VI 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Р. Уббелоде, Ф. А. Льюис, Графит и его кристаллические соединения, М., 1965. ² А. А. Хоменко, Ю. Е. Смирнов и др., ДАН, т. 206, № 4, 858 (1972). ³ А. А. Хоменко, Ю. Е. Смирнов и др., ДАН, т. 206, № 5, 1112 (1972). ⁴ R. R. Sascena, R. H. Bragg, Carbon, v. 12, 240 (1974). ⁵ Г. М. Баргенов, А. Д. Цыганов и др., УФН, т. 103, № 2, 339 (1971). ⁶ Аннигиляция позитронов в твердых телах, под ред. Г. С. Жданова, М., 1960. ⁷ A. Stewart, Canad. J. Phys., v. 35, 168 (1957). ⁸ А. И. Лытков, В. И. Волга, Б. К. Дымов, Зав. лаб., № 10, 1201 (1973). ⁹ W. Brandt, Proc. Conf. on Positron Annihilation, N. Y., 1967. ¹⁰ W. Brandt, R. Paulin, Phys. Rev., B. 5, 2430 (1972). ¹¹ И. И. Бардышев, Канд. дисс., М., ИХФ АН СССР, 1972. ¹² I. J. Cheng, C. K. Yeh et al., Phys. Rev., B. 8, 2880 (1973).