

Я.В. Зауличний, Ю.М. Солонін, С.С. Звезда

Особливості рентгенівських SK_{α} -спектрів емісії вуглецевих волокон

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ, вул. Кржижанівського 3, Київ, 03142 Україна

Дана робота присвячена вивченню структури вуглецевих волокон з різною товщиною. Представлено результати вивчення по-різному орієнтованих волокон за допомогою методу ультрам'якої рентгенівської емісійної спектроскопії. Показано, що спектри товстого волокна ширші, ніж смуги тонкого. Особлива увага приділена дослідженню тонкої структури р-зони.

Ключові слова: електронна структура, вуглецеві волокна, поліакрилонитрил, рентгенівський емісійний спектр, валентна зона

Стаття поступила до редакції 11.10.2004; прийнята до друку 10.05.2005.

Вступ

Вуглецеві волокна (ВВ) завдяки особливостям своєї структури мають високу міцність і гнучкість, нарівні зі сталевим дротом, але ВВ набагато легші і більш теплостійкі. Оскільки ВВ складаються з розташованих уздовж волокон паралельних шарів [1, 2], то їх велика подовжня міцність забезпечується sp^2 -гібридними зв'язками. У той же час, у перпендикулярному до волокна напрямку уздовж осі «с» вони легко розшаровуються через слабку міжшарову взаємодію. Для визначення параметрів такої міжшарової взаємодії необхідно вивчити електронну будову цих волокон. Однак, у роботі [3], присвяченій цьому питанню, основне увага приділена орієнтаційній залежності форми рентгенівської емісійної смуги, що відбиває енергетичний розподіл валентних електронів, щодо напрямку відбору випромінювання.

З огляду на слабку взаємодію між паралельно орієнтованими графеновими шарами і їхні кінцеві розміри (довжина шарів [3] 100 ± 200 нм), вважати, що подовжня міцність забезпечується механічним їх зчепленням невірно. Тому виникає питання, за рахунок яких взаємодій спостерігається зазначена міцність ВВ. Особливості цих взаємодій, імовірно, можуть проявитися при порівняльному дослідженні товстих ВВ і нановолокон. Тому в задачу роботи входить прецизійне з високою роздільною здатністю ($\Delta E \leq 0,2$ еВ) вивчення залежності енергетичного розподілу валентних Sp -станів від товщини волокон методом ультрам'якої рентгенівської спектроскопії. Внаслідок того, що (001)-графенові площини розташовані вздовж волокон, кристалографічні осі

«с» завжди будуть перпендикулярні до волоконної нитки. Отже, випромінювання, що генерується переходами з π -станів на $1s$ вакансії, буде поляризовано щодо осі «с», перпендикулярної графеновому шару [3, 4].

I. Методика й об'єкти дослідження

Дослідження SK_{α} -емісійних смуг вуглецевих волокон проводилося на спектрометрі РСМ-500 в умовах, аналогічних [5, 6] з апаратурними спотвореннями $\Delta E \leq 0,1-0,2$ еВ.

Для вивчення особливостей енергетичного розподілу валентних р-електронів у вуглецевих волокнах були використані нитки з товщинами волокон $d_1 = 3$ мкм і $d_2 = d_1/3000$.

Оскільки анодна пластина, на яку монтується волокна, паралельна напрямку відбору рентгенівських променів з максимальною інтенсивністю і завжди перпендикулярна збуджуючому рентгенівське випромінювання електронному пучку, те досліджувані волокна були орієнтовані до напрямку відбору випромінювання трьома способами (рис. 1).

Спосіб I: нитки ВВ паралельні щілинам спектрометра, тобто напрямку відбору рентгенівського випромінювання. При цьому добір випромінювання, яке генерується π -станами, відбувається в інтервалі кутів $0^\circ-180^\circ$ так, що осі p_z -орбиталей разом з осями «с» знаходяться в паралельних площинах, перпендикулярних ниткам і щілинам, що відбирають випромінювання.

Спосіб II. Нитки ВВ розташовані паралельно падаючому електронному пучку, що збуджує

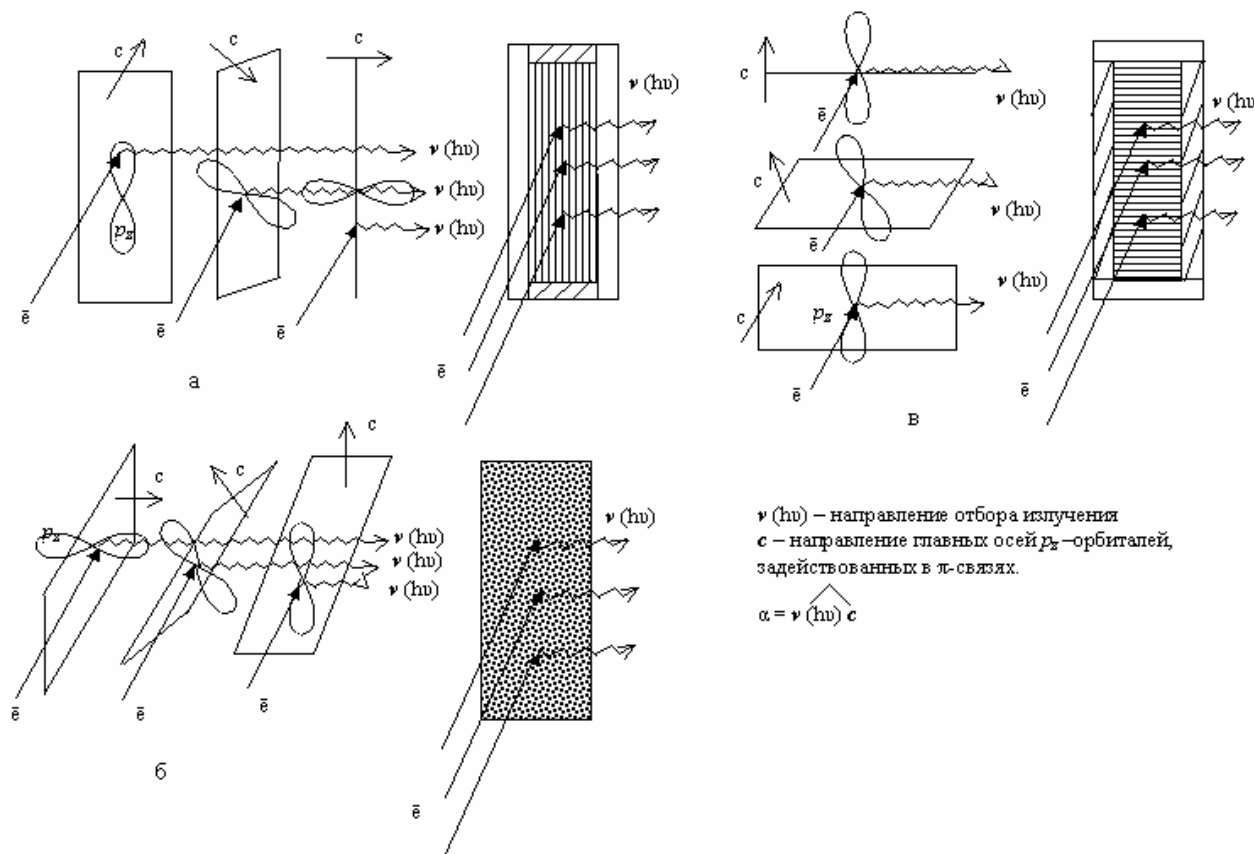


Рис. 1. Способи орієнтації волокон і їх фіксація на аноді: а – спосіб I, б – спосіб II, в – спосіб III.

випромінювання і перпендикулярні напрямку поширення випромінювання та до щілин, що формують напрямку його відбору. У цьому випадку p_z -орбітали можуть розташовуватися під кутами від 0° до 180° до напрямку відбору випромінювання, але їх осі лежать у площинах, паралельних площині, у якій лежать щілини і вісь дифракційної ґратки.

Спосіб III. Нитки ВВ перпендикулярні щілинам, що формують напрямку відбору випромінювання і рівнобіжні напрямку випромінювання. Тепер напрямку відбору перпендикулярний площинам, у яких лежать всі осі p_z -орбіталей, задіяних у π -в'язках.

Вуглеволоконні нитки щільно укладалися на мідну пластину, змочену тепло- та електропровідним клеєм на основі срібла. Кінці волокон, орієнтованих способами I і III фіксувалися за допомогою скоб. Такий спосіб кріплення зразка дозволив уникнути підкладання ліній від вуглеводнів, що можуть міститися в клеї. Волокна, орієнтовані по типу II затискалися мідними скобами, після чого батарея скоб запаювалася в гніздо анода індієм.

орієнтованого трьома вищезгаданими способами (рис. 2 а). З малюнка видно, що $SK\alpha$ -смуги, отримані від крупного ВВ, розташованого по типам I й III фактично збігаються. Це наслідок того, що в обох випадках осі «с» можуть знаходитися під кутами, що змінюють своє значення в діапазоні $0-180^\circ$ до напрямку виходу рентгенівських квантів, що відбивають π -стани. Завдяки такому однаковому варіюванню величини кутів, інтенсивність максимумів «е», що відповідають π -станам у

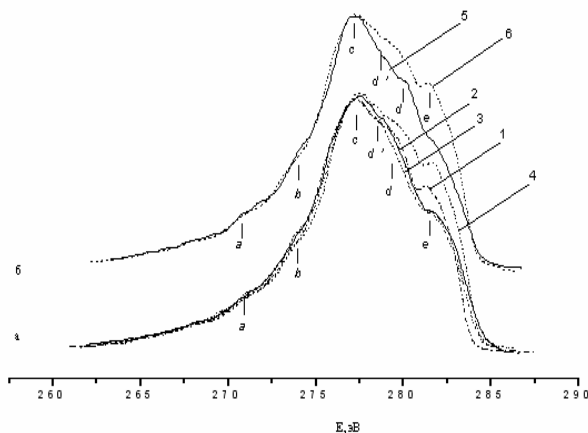


Рис. 2. Суміщення $SK\alpha$ -полос: а) графіту (1), крупного вуглеводного волокна, орієнтованого способами: I (2), II (3), III (4) и б) тонкого вуглеводного волокна, орієнтованого за типами I (5), III (6).

II. Результати дослідження і обговорення

В однакових експериментальних умовах досліджувалися рентгенівські $SK\alpha$ -емісійні смуги графіту (1) і крупного вуглецевого волокна (2-4),

спектрах волокон, орієнтованих способами I і II, приблизно однакова. Дійсно, як відомо з [4] при напрямку відбору випромінювання перпендикулярно осі «с», інтенсивність π -підсмуги максимальна, у той час, як при його рівнобіжній орієнтації стосовно осі «с» відбувається придушення π -компоненти. Тому, внаслідок однакової зміни кутів напрямків відбору рентгенівських променів, на обох смугах спостерігається однакова інтенсивність максимуму «е». У той же час, високоенергетичний контур SK_{α} -смуги волокна, орієнтованого способом II в області енергій 277÷281 еВ зміщений вбік низьких енергій на ~0,4 еВ щодо такої в SK_{α} при орієнтації волокна по типу I, а в області енергій 281÷285 еВ, що відповідає π -станам на 0,2-0,3 еВ. Внаслідок цього головний максимум «с» у SK_{α} -смугі волокна, орієнтованого по типу II виявився вже на 0,4 еВ, чим такий при орієнтації по типі I. Це результат зниження інтенсивності випромінювання за рахунок зменшення імовірності збудження атомів, унаслідок меншої площі перетину захоплення електронів, що падають паралельно графеновим шарам при орієнтації волокон по типу II.

З порівняння низькоенергетичних частин емісійних смуг волокна і графіту, видно, що вони практично збігаються. Це свідчить про фактично однаковий енергетичний розподіл низькоенергетичних електронних станів, задіяних у sp^2 -гібридних зв'язках. Разом з тим, повна ширина SK_{α} -смуги волокна на 1,0 еВ більше, ніж смуги графіту за рахунок зсуву в довгохвильову сторону і більш крутого підйому короткохвильового контуру SK_{α} останнього. Ця крутизна вказує на те, що рівень Фермі в графіті проходить через більш високу щільність зайнятих π -станів, чим у ВВ. При цьому інтенсивність π -підсмуги в SK_{α} графіту значно вище, ніж у смугах ВВ, орієнтованих способами I і II, оскільки при натиранні графіту на пластину (001)-площини сколювання лягають здебільшого паралельно поверхні пластини або під невеликими (10° - 20°) кутами, а, виходить, і до напрямку відбору випромінювання. Але її збільшення вдвічі менше, ніж при переході від волокна, орієнтованого способами I і II до волокна, орієнтованого способом III. В результаті орієнтації волокна способом III інтенсивність максимуму «с», що відображає π -стани, збільшилася в два рази більше, ніж при переході від орієнтації I й II до графіту. Це пов'язано з тим, що при такій орієнтації волокон напрямок відбору випромінювання завжди перпендикулярний кристалографічним осям «с» і відповідно напрямкам головних осей p_z -орбіталей, при якому інтенсивність випромінювання внаслідок переходів електронів з π у $1s$ -стани максимальна. Більші ширини SK_{α} при $I > I_e$, отриманих від графіту і волокна, орієнтованого способом III є наслідком збільшення інтенсивності підсмуги «е» і імовірності збудження атомів електронним пучком.

Крім того, з малюнка 2 також видно, що в SK_{α} -смугі ВВ виявляється відсутня в спектрі графіту особливість «d'», енергетичне положення якої

278,3 еВ, а її роздільна здатність при III орієнтації волокна значно краща, ніж при I і II. Слід зазначити, що в роботі [3] ця особливість SK_{α} -волокна не виявлена через значно більші апаратні спотворення ($\Delta E = 0,6$ еВ), ніж при наших вимірах ($\Delta E \leq 0,1-0,2$ еВ).

Відповідно до цієї ж роботи і [4] напливи «d» у SK_{α} графіту відображають змішані $\sigma + \pi$ -стани, оскільки й у графіті завжди існує деяке перекриття sp^2 і p_z -орбіталей. Прояв особливостей «d'» у SK_{α} -спектрі свідчить про зміну такого перекриття, що приводить до деякого перерозподілу цих станів вбік низьких енергій або до невеликого енергетичного розщеплення $\sigma + \pi$ -підсмуги в ВВ. Це може бути можливим через зміну кутів між головними осями p_z -орбіталей при коаксіальному чи гвинтовому скручуванні графенових шарів вздовж осі волокна. Унаслідок цього можуть виникати нові зв'язуючі стани за рахунок додаткового перекриття sp^2 і p_z -орбіталей.

Аналогічні орієнтаційні ефекти спостерігаються і при співставленні емісійних смуг нановолокна, орієнтованого способами I і III (рис. 2 б). Оскільки змонтувати нановолокно на мідній пластинці для його орієнтації по способу II не вдалося, а форми SK_{α} -смуг при орієнтація I і II однакові, то в дослідженні емісійного SK_{α} -спектра нановолокна при орієнтації II немає необхідності.

У нанорозмірних порошках ряду кристалічних сполук, ефект звуження ультрам'яких рентгенівських емісійних смуг [7-12] виявлявся завдяки енергетичному перерозподілу валентних електронних станів у результаті істотного внеску в зонну енергію поверхневих атомів з розірваними зв'язками, відстань яких до центра часток приблизно однакова. У вуглецевих нановолокнах в одному вимірі в графенових смугах уздовж волокон зв'язки не розірвані, а розірвані зв'язки присутні лише в поперечних перерізах волокон. Тому становить інтерес з'ясувати, чи виявляється нанорозмірний ефект на структурі SK_{α} -смуг емісії нановолокон.

З рис. 3, на якому представлено порівняння SK_{α} -

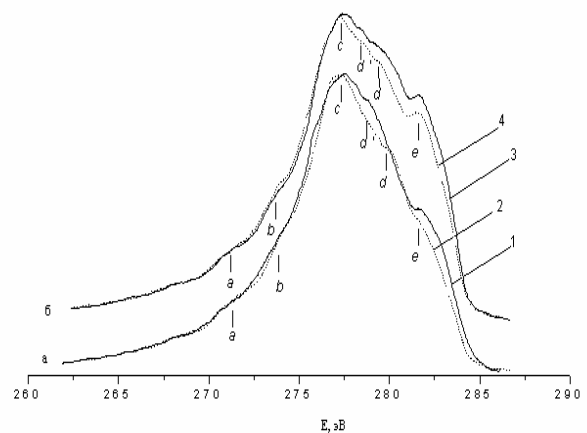


Рис. 3. Співставлення емісійних рентгенівських полос а) волокон, орієнтованих способом I – крупного (1) і тонкого (2), б) волокон, орієнтованих за типу III – крупного (3) і тонкого (4).

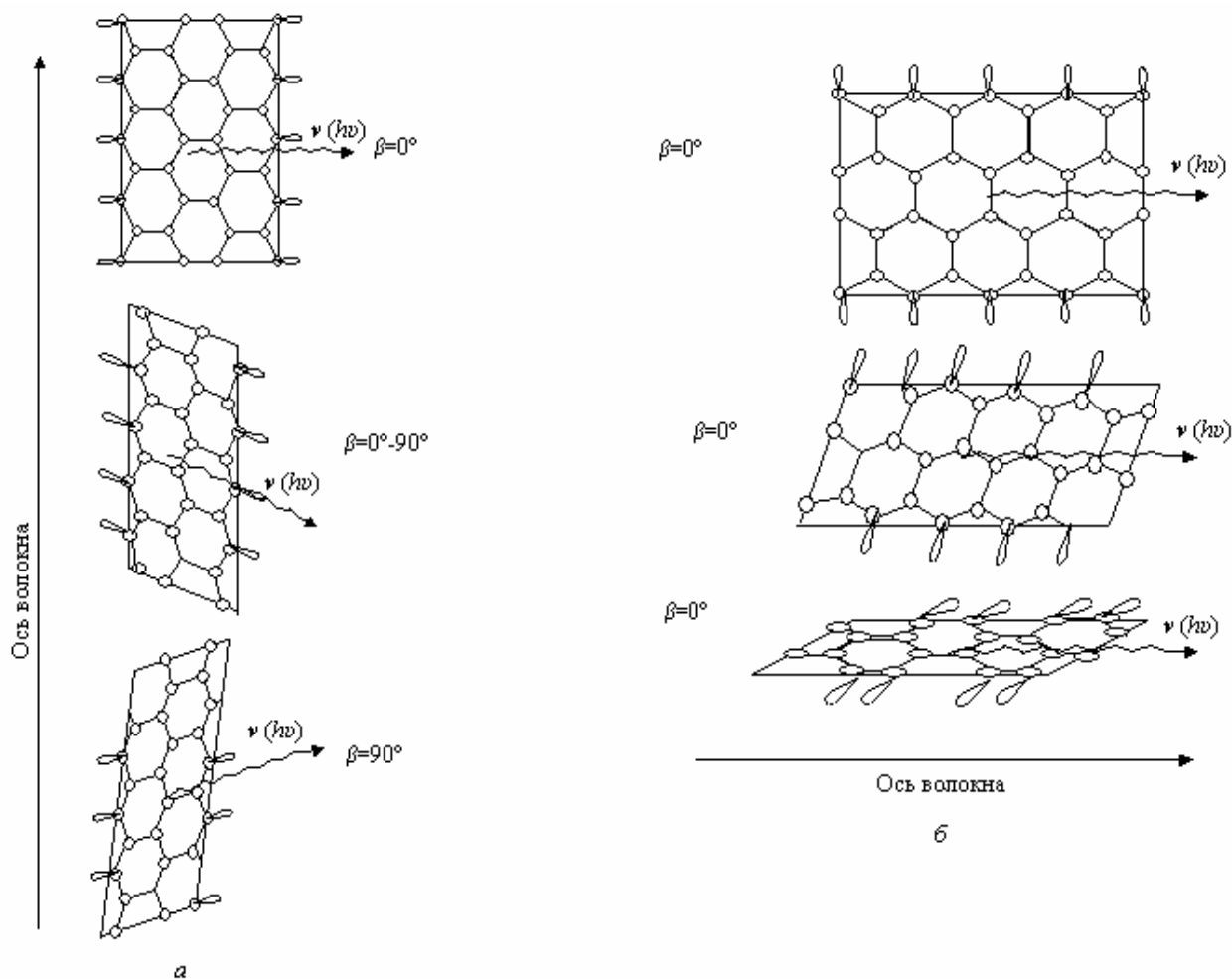


Рис 4. Стани, задіяні в замкнутих і розірваних σ - і π -зв'язках а) волокно, орієнтоване за типом I, б) волокно, орієнтоване за типом III β – кут між напрямком відбору випромінювання та графітовими шарами.

смуг крупного ВВ і вуглецевого нановолокна, досліджених при їхній орієнтації способами I (рис. 3а) і III (рис. 3б) видно, що $СК\alpha$ нановолокон звужена, головним чином, у високоенергетичній частині. Цікаво, що у випадку орієнтації волокон способом III звуження $СК\alpha$ -смуги при переході від товстого волокна до нановолокна відбувається при збереженні форми, тоді як у випадку орієнтації I форма $СК\alpha$ змінюється за рахунок появи особливості «d», енергетичне положення якої $h\nu=280$ еВ. При чому в інтервалі енергій $h\nu=(280\div 281)$ еВ контури $СК\alpha$ -смуг товстого і нановолокна збігаються, тоді як π -підсмуга (максимум «e») і головний максимум $СК\alpha$ -смуги (пік «с» і наплив «d»), що відбиває σ -стани в нановолокні, на $(0,2\div 0,8)$ еВ вужче, ніж у товстому волокні за рахунок зсуву її контуру в низькоенергетичний бік в інтервалах енергій $h\nu=(277,5\div 280,0)$ еВ і $h\nu=(281,0\div 285,0)$ еВ і невеликого зрушення на 0,3 еВ низькоенергетичного контуру в інтервалі $h\nu=(275\div 276)$ еВ в бік коротких хвиль.

Відповідно до робіт [7-12] звуження і зміна форми рентгенівських емісійних смуг зв'язані з енергетичною локалізацією та перерозподілом

електронних станів, що належать розірваним зв'язкам. Оскільки при кожній з обох орієнтацій досліджувалися спектри товстого і нановолокна, то ясно, що розходження, що спостерігається, у звуженні $СК\alpha$ -смуг зв'язано з особливостями внеску в емісію спектрів, зазначених локалізованих станів при різних орієнтаціях графенових шарів в і й III випадках фіксації волокон на аноді. Дійсно в III випадку в емісії ультрам'яких фотонів беруть участь усі стани, задіяні в замкнутих і розірваних σ - і π -зв'язках, що відповідають глибині виходу цих фотонів (рис. 4), до того ж інтенсивність випромінювання внаслідок переходів електронів з π на $1s$ -стани в цьому випадку максимальна.

В той же час в I випадку рівноімовірні орієнтації графенових шарів, коли вони перпендикулярні, паралельні і знаходяться під кутами $0^\circ < \alpha < 90^\circ$ до напрямку відбору рентгенівського випромінювання. При цьому внесок в емісію електронних станів, що належать обірваним зв'язкам на границях графенових шарів, орієнтованих перпендикулярно до напрямку відбору випромінювання буде максимальним, а емісія за рахунок π -станів буде, як показано вище, подавлена. Якщо (001)-площини паралельні

напрямку відбору випромінювання, то половина σ -станів, що належать обірваним зв'язкам на границях графенових шарів, що лежать на глибині більшій, ніж глибина виходу рентгенівських квантів, не роить внеску в звуження рентгенівської смуги емісії. В той же час, при такій орієнтації максимальний внесок в емісію π -складової $СК_{\alpha}$.

Отже, відсутність внеску в звуження смуги половини зазначених σ -станів і максимальний внесок в емісію π -станів від паралельно орієнтованих, що складають малі кути з напрямком відбору випромінювання, шарів, приводять до підвищення інтенсивності спектра в інтервалі енергій, які відповідають перекриттю і суперпозиції $\sigma+\pi$ і π -підсмуг у $СК_{\alpha}$ -спектрі емісії. У результаті цього в $СК_{\alpha}$ -смугі емісії з'являється додаткова особливість, що змінює форму спектра нановолокна на відміну від випадку фіксації волокон III способом.

Висновки

Вивчення електронної структури вуглецевих волокон методом ультрам'якої рентгенівської спектроскопії з дуже малими апаратурними спотвореннями спектрів, дозволило:

Знайти в енергетичному розподілі $Ср$ -валентних електронів особливості, що відображає додаткову зв'язуючу взаємодію між атомами графенових шарів

за рахунок збільшення перекриття sp^2 і p_z -орбіталей при коаксіальному і гвинтовому скручуванні (001)-шарів, завдяки яким ці шари (обмежені по довжині $\sim 10^2$ - 10^3 нм) зчіплюються, утворюючи нитку.

Встановити орієнтаційну залежність нанорозмірного ефекту звуження $СК_{\alpha}$ -смуг вуглецевих волокон. Завдяки цьому показано, що основний внесок у нанорозмірний енергетичний перерозподіл $Ср$ -станів у нановолокнах вносять високоенергетичні стани, задіяні в π і σ -зв'язках.

Виявити, що нанорозмірне звуження $СК_{\alpha}$ -смуг вуглецевих волокон за рахунок низькоенергетичного зсуву короткохвильового контуру, вказує на зниження енергії π - і $\sigma+\pi$ -станів у результаті більшого їхнього перекриття при значному збільшенні кривизни більш вузьких графенових шарів, число яких істотно зростає при стоншенні вуглецевого волокна.

Автори статті висловлюють подяку Байтінгеру С.М. і Карасову В.Ю. за надані для досліджень зразки.

Робота виконана за підтримкою УНТЦ (грант №3101).

Зауличний Я.В. – д. фіз.-мат. н.,
Солонін Ю.М. – д. фіз.-мат. н., чл.-кор. НАНУ,
Звезда С.С. – аспірант.

- [1] E.A. Belenkov. Modeling of formation of a crystal structure in a carbon fiber. // *Crystallography Reports*. **44**(5), pp. 749-754 (1999).
- [2] E.A. Belenkov. Relation of structural parameter in PAN-basis carbon fiber // *Journal prikladnoy himiy*. (Russian journal of applied chemistry) **72**(9), pp. 1526-1530 (1999).
- [3] W. Burghard, M. Umeno, G. Wiech and W. Zahorowski. X-ray spectroscopic study of carbon fibres and graphitic carbon // *J. Phys. C: Solid State Phys.* **16**, pp. 4243-4258 (1983).
- [4] А. Майзель, Г. Леонгхард, Р. Сарган. *Рентгеновские спектры и химическая связь*. – Киев.: Наукова думка. 420 с. (1980).
- [5] Я.В. Зауличний, Ю.М. Солонін, С.С. Звезда. Особенности тонкой структуры рентгеновских эмиссионных $СК_{\alpha}$ -полос фуллера и графита. // *Доповіді Національної академії наук України*. **9**, сс.76-80 (2004).
- [6] Я.В. Зауличний, Ю.М. Солонін, С.С. Звезда. Особенности рентгеновских $СК_{\alpha}$ -спектров эмиссии онионов и терморасширенного графита. // *Доповіді Національної академії наук України*. **2**, сс.70-74 (2005).
- [7] Е.А. Жураковский, В.И. Трефилов, Я.В. Зауличний, Г.И. Саввакин. Особенности энергетического спектра электронов в ультрадисперсных алмазах, получаемых из сильнонеравновесной углеродной плазмы // *Докл.АН СССР*. **284** (6), сс.1360-1365 (1985).
- [8] Е.А. Жураковский, Я.В. Зауличний, В.С. Нешпор и др. Особенности электронного строения ультрадисперсных порошков кубического нитрида бора // *Порошковая металлургия*. **1**, сс.72-76 (1991).
- [9] Я.В. Зауличний. Рентгеноспектральное исследование электронной структуры и химической связи в ультрадисперсных порошках и полученных из них мелкокристаллических материалах. I. Нитрид титана // *Порошковая металлургия*. **7**(8), сс.75-85 (1999).
- [10] Я.В. Зауличний. Рентгеноспектральное исследование электронной структуры и химической связи в ультрадисперсных порошках и полученных из них мелкокристаллических материалах. II. Карбид титана // *Порошковая металлургия*. **9**(10), сс.75-84 (1999).
- [11] Я.В. Зауличний. Рентгеноелектронне та рентгеноспектральне дослідження зміни електронної структури при диспергуванні порошку $VaTiO_3$ // *Фізика і хімія твердого тіла*. **3**(4), сс.623-628 (2002).
- [12] Я.В. Зауличний. Особливості електронної структури метастабільних ультрадисперсних систем та одержаних з них матеріалів // *Фізика і хімія твердого тіла*. **3**(3), сс.312-314 (2002).

Ya.V. Zaulychny, Yu.M. Solonin, S.S. Zvezda

The Features of X-ray $CK\alpha$ -Spectrum of Carbon Fibrils Emission

'I.M. Frantsevych' Institute of Material Science NAS of Ukraine, 3, Kryzhanivsky Str., Kyiv, 03142 Ukraine

The present paper concentrates on the structure of carbon fibers (base polyacrylnitrile) with different thickness. The results of experimental study by means of ultrasoft X-ray emission spectroscopy are presented for fibers various orientations. It's shown that the coarse fibers $CK\alpha$ -spectra are wider than that in the fine fibers. Special attention is given to p -zone fine structure investigation.