

文章编号: 1007-4627(2005)01-0050-04

## 石墨和纳米碳中缺陷和电子动量的研究\*

邓 文, 周银娥, 祝莹莹, 黄宇阳

(广西大学物理系, 广西 南宁 530004)

刘起秀, 熊良钺

(中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

**摘 要:** 用正电子湮没技术研究了石墨和纳米碳中的缺陷和电子动量. 结果表明, 纳米碳中缺陷的开空间和缺陷浓度分别大于和高于石墨晶体. 纳米碳中存在开空间小于单空位的自由体积以及开空间相当于约 10 个空位聚集体的微孔洞. 石墨晶体中的自由电子动量分布表现出显著的各向异性: 沿石墨晶体的 $[001]$ 晶向的自由电子(即  $2P_z$  电子)的动量最大; 偏离该方向越大, 自由电子的动量越小; 垂直于 $[001]$ 晶向的自由电子的动量最小. 而纳米碳中自由电子动量的分布表现出各向同性.

**关键词:** 正电子湮没; 石墨; 纳米碳; 缺陷; 电子动量

**中图分类号:** O571.5 **文献标识码:** A

### 1 引言

石墨、金刚石和纳米碳是碳的三种同素异构体. 碳的基态电子层结构是  $1s^2 2s^2 2p^2$ . 当碳原子对外发生作用时, 一个  $2s$  电子可激发到  $2p$  态, 其电子层结构变为  $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ , 从而有 4 个未配对电子都可以对外成键.

当碳原子的  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  和  $2p_z$  4 个轨道形成 4 个  $sp^3$  杂化轨道时, 便形成金刚石晶体.

当 1 个  $2s$  态电子和 3 个  $2p$  态电子中的 2 个杂化, 形成 3 个杂化轨道(即  $sp^2$  杂化轨道)时, 3 个轨道在平面上互成  $120^\circ$  排列, 与相邻碳原子生成共价键, 从而形成六角网格, 这就是石墨晶体, 剩余的 1 个  $2P_z$  态电子( $\pi$  电子)在垂直平面的方向上排列. 层与层之间依靠分子晶体的瞬时偶极矩的相互作用(即范德华力)结合. 由于石墨中有  $2P_z$  自由电子存在, 所以在层面方向有良好的导电性, 但是在垂直于层面方向的导电能力很差. 石墨是一种抗磁性物质, 其磁化率各向异性也表现得非常明显. 石墨具有较高的导热能力, 而且其热导率有明显的各向异性, 沿晶体层面方向的热导率比垂直于层面方向

的大数倍至数十倍.

利用人工合成工艺, 可以生产不同结构的碳的同素异构体. 利用碳氢化合物的热分解反应, 分解出炭素, 再经过一定的热处理工艺, 将其转化为石墨. 石墨在高温高压下可进一步转化为金刚石. 纳米碳是伴随着近代炭素工业发展而研制出的碳的又一同素异构体, 其微结构和性能有待深入研究. 我们用正电子湮没技术研究石墨和纳米碳中的缺陷和电子动量.

### 2 实验方法

采用热解法制备石墨, 其工艺流程如下: (1) 将渣油在隔离空气条件下中温加热分解, 逸出挥发成分; (2) 进行缩聚反应, 缩聚产物是以碳原子为六角网格的平面状分子. 它们在  $400-500^\circ\text{C}$  左右经过熔融状态, 大体上呈平行排列; 随着温度从  $400^\circ\text{C}$  上升到  $700^\circ\text{C}$ , 六角网格平面状分子增大; 继续加热, 当温度达到  $700-800^\circ\text{C}$  以后, 大量的氢、氧和氢氧基被排出, 形成碳青质; (3) 碳青质的石墨化. 高温加热是碳青质转化为石墨的主要条件. 石墨化

收稿日期: 2004 - 08 - 31

\* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50161001); 国家教育部基金资助项目(2002-247)

作者简介: 邓 文(1965-), 男(壮族), 广西壮族自治区南宁人, 教授, 从事核技术应用研究; E-mail: wdeng@gxu.edu.cn

的第一阶段是预结晶阶段(温度高于 1 000 °C), 然后是物质的二维排列过程. 第二阶段是石墨化本身, 即碳原子的三维有序排列的发育和更加完善. 随着温度的升高(高于 1 700 °C), 三维有序排列不断成长, 晶格缺陷逐渐消除和晶粒长大, 直至长成大块的石墨晶体.

采用烃类物质高温(高于 800 °C)气相热解方法分离掉烃类物质中的氢和其它元素, 使生成的炭黑在冷基体上沉积, 便得到纳米碳.

我们制备了两片面积均为 10 mm×7 mm, 厚度为 1 mm 的单晶石墨, 其表面为(0 001)面; 两片直径约为 8 mm、厚度为 1 mm 的纳米碳圆片. 这些薄片的表面用金相砂纸磨平后作为正电子湮没寿命谱和 Doppler 展宽谱的试样.

正电子试验在室温下进行. 以 Mylar 膜为衬底的<sup>22</sup>Na 正电子源的强度为 0.37 Mbq. 两块相同的样品将这个源夹起来即构成“样品-源-样品”的三明治结构. 对石墨单晶样品, 其表面即为(0 001)面. 正电子寿命谱采用 ORTEC 公司的快-快符合寿命谱仪测量. 每次测量总计数为 10<sup>6</sup>. 在本实验条件下, 仪器的分辨函数的半高宽为 230 ps. 正电子湮没辐射 Doppler 展宽谱测量使用高纯锗探头及计算

机控制多道. 谱仪在 511 keV 处的能量分辨率小于 1.3 keV, 道增量为 106 eV/ch. 谱峰位在 3 001 道处. 每条谱的峰区(2 901 至 3 100 道)计数均为 10<sup>6</sup>.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 石墨和纳米碳中的缺陷和电子密度

寿命谱采用三寿命拟合, 扣除源成分和本底后得到三寿命组分  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$  以及对应的强度  $I_1$ ,  $I_2$  和  $I_3$ . 表 1 是石墨(graphite)和纳米碳(nanophase C)的正电子寿命谱参数.

石墨的  $I_3$  仅为 1.60%(见表 1), 故可认为第三寿命组分是正电子在源和样品表面湮没的贡献. 将第一和第二寿命组分强度归一化, 得到  $I_1 = (35.5 \pm 1)\%$ ,  $I_2 = (64.5 \pm 1)\%$ . 石墨基体中的正电子湮没率  $\lambda_b$  和寿命  $\tau_b$  分别为<sup>[1]</sup>:  $\lambda_b = I_1 \tau_1^{-1} + I_2 \tau_2^{-1} = 4.54 \text{ (ns}^{-1}\text{)}$ ,  $\tau_b = \lambda_b^{-1} = 220 \text{ ps}$ (与文献[2]的结果相当). 按 Brandt 公式<sup>[3]</sup>  $n_b = (\lambda_b - 2)/134$ , 得出石墨晶格中的自由电子密度为  $n_b = 1.90 \times 10^{-2} \text{ (atom. unit)}$ , 对电子密度, 1 atom. unit =  $6.755 \times 10^{30} \text{ m}^{-3}$ . 由此可见, 石墨的自由电子密度较低.

表 1 石墨和纳米碳的正电子寿命谱参数

Samples	$\tau_1/\text{ps}$	$\tau_2/\text{ps}$	$\tau_3/\text{ps}$	$I_1/(\%)$	$I_2/(\%)$	$I_3/(\%)$
Graphite	138.1±4	±4 328	1 490±8	34.9±1	63.5±1	1.60±0.1
Nanophase C	221.3±16	409±9	1 686±176	25.1±5	73.3 ±4	1.52±0.2

在石墨中, 碳原子的 4 个价电子, 有 3 个以共价形式成键形成晶格结构的主要单元——六角平面原子网格; 只有一个  $2P_z$  电子以自由电子存在, 晶格中的自由电子密度较低, 金属键结合力不强. 而在层面正六角形的每个角上的碳原子以共价形式成键, 它们的键合力相对较强. 这种键合力的不均匀性, 使石墨层与层之间的键合力非常弱, 导致材料容易沿(0001)面解离. 在晶格中的不完整区域(空位、位错和微孔洞等), 碳原子不容易弛豫, 使得这些不完整区域出现较大开空间. 正电子在石墨空位中的寿命为  $\tau_v = \tau_2 = (328 \pm 4) \text{ ps}$ , 较长,  $I_2 = 63.5\%$ , 值较高(见表 1), 表明热解化法制备的石墨中还存在着较多的缺陷.

X 射线分析发现, 用热解法制备的纳米碳也具有石墨的晶体结构, 但其晶粒仅为 1—10 nm. 在纳米碳的正电子寿命谱参数中,  $\tau_1$  为正电子在具有空位尺寸自由体积的缺陷中湮没的寿命, 这种缺陷称为“第一类缺陷”.  $\tau_2$  原于正电子在二、三个小晶粒交接处形成的微孔洞, 大小相当于约 10 个空位的聚集体, 这种缺陷称为“第二类缺陷”.  $\tau_3$  是正电子在由许多晶粒围绕成的大孔洞中湮没的贡献. 这种缺陷称为“第三类缺陷”<sup>[4, 5]</sup>.

纳米碳的  $I_3$  较小, 仅为 1.52%, 该组分可认为是正电子在源及样品表面湮没的结果. 因此, 用热解法制备的纳米碳中不存在大的空隙.

由于纳米碳是碳氢化合物经高温(高于 800 °C)

气相热解得到的, 其间没有经过熔解阶段, 它的微观组织是由很多平面层团(碳原子网格)组成, 而且各个平面又互相杂乱取向, 各平面层团之间有微小的孔隙. 这些微小的孔隙是邻接的平面层团之间产生交叉结合引起的.

纳米碳的  $\tau_2 = (409 \pm 9)$  ps, 比较长,  $I_2 = 73.4\%$ , 较大. 这表明, 纳米碳样品中存在大量的微小孔隙(即第二类缺陷), 其大小相当于约 10 个空位的聚集体. 纳米碳的  $I_2$  较大而  $I_1$  较小, 即纳米碳中的第二类缺陷较多, 第一类缺陷则相对较少.

纳米碳的  $\tau_2$  和  $I_2$  均相应高于石墨的  $\tau_2$  和  $I_2$  (见表 1), 说明纳米碳中缺陷的开空间和缺陷浓度分别大于和高于石墨晶体.

### 3.2 石墨和纳米碳中电子动量分布

在 Doppler 展宽实验中, 通过转动样品, 使样品的晶向和探头方向有不同的夹角, 从而达到测量从样品不同方向出射的  $\gamma$  光子能谱的目的.

对石墨, 转动角  $\theta$  是石墨[0001] 晶向与探头方向的夹角. 当石墨的[0001] 晶向与探头方向重合时的夹角定为零( $\theta=0$ ), 对纳米碳,  $\theta$  为样品表面垂直方向和探头方向的夹角. 转动轴的轴心位于正电子源的中心. 轴心在探头的正上方, 与探头的距离为 14 cm. 本实验中,  $\theta$  从 0 变至  $80^\circ$ , 每隔  $10^\circ$  测量一条 Doppler 展宽谱, 得到能谱和  $\theta$  的关系.

S 参数被定义为能峰中心区域( $0 \leq |E_\gamma - 511| \leq 0.53$  keV)的计数与能峰( $0 \leq |E_\gamma - 511| \leq 7.95$  keV)总计数之比; W 参数被定义为能峰两翼区域( $0.954 \leq |E_\gamma - 511| \leq 2.12$  keV)的计数与能峰( $0 \leq |E_\gamma - 511| \leq 7.95$  keV)总计数之比<sup>[6]</sup>. 表 2 是石墨和纳米碳的 S 和 W 参数和相应的  $\theta$ .

S 参数的变化主要受能峰中心区计数的影响; W 参数的变化主要受能峰两翼计数的影响. 当电子的纵向动量越大时, Doppler 能谱扩展越宽, 两翼区计数将增加, 而峰中心区计数将减小, 因此, S 参数减小, W 参数增加.

石墨的很多性能有显著的各向异性的特点, 这与其微结构的各向异性有关. 从表 2 中的数据看出, 石墨的 S 参数随  $\theta$  角的增加而增加, 而 W 参数随  $\theta$  角的增加而减小. 当  $\theta$  从  $0^\circ$  变到  $80^\circ$  时, S 和 W 参数的变化分别为 5.2% 和 4.35%.

表 2 石墨和纳米碳的 Doppler 展宽谱参数与  $\theta$  的对应关系

Angle $\theta/(^\circ)$	Samples and Parameters			
	Graphite		Nanophase C	
	S	W	S	W
0	0.481 2	0.206 6	0.509 6	0.196 2
10	0.483 3	0.205 2	0.511 3	0.194 0
20	0.484 8	0.205 5	0.505 7	0.200 4
30	0.489 2	0.204 9	0.509 3	0.196 7
40	0.494 7	0.204 7	0.516 1	0.189 5
50	0.499 2	0.204 1	0.515 1	0.190 7
60	0.503 9	0.202 2	0.516 5	0.187 7
70	0.505 9	0.199 7	0.515 8	0.188 1
80	0.506 3	0.197 6	0.514 8	0.188 6

当  $\theta=0^\circ$  时, W 参数最大, 即沿平行于[0001] 晶向出射的  $\gamma$  光子的能量最大. 由于正电子主要与石墨中的自由电子( $2P_z$ )湮没, 因此,  $2P_z$  电子沿平行于[0001] 晶向的动量最大. 随着  $\theta$  的增大, W 减小. 据此可外推, 当  $\theta=90^\circ$  时 W 参数最小, 即  $2P_z$  电子沿垂直于[0001] 晶向的动量最小.

另一方面, 当  $\theta=0^\circ$  时, S 参数最小, 自由电子的纵向动量最大; 随着  $\theta$  增大, S 参数增大, 自由电子的纵向动量减小; 当  $\theta=90^\circ$  时, S 参数最大, 自由电子的纵向动量最小. S 和与 W 参数所反映出的规律相同.

在石墨晶体中, 同层的碳原子以  $SP^2$  杂化形成共价键, 每个碳原子以 3 个共价键与另外 3 个碳原子相连, 6 个碳原子在同一平面上形成了正六边形的环, 伸展成片层结构; 剩余的一个  $2P_z$  电子在垂直平面的方向上排列. 实验结果进一步说明了沿石墨的[0001]晶向的自由电子(即  $2P_z$  电子)的动量最大. 偏离该方向越大, 自由电子的动量越小, 而以垂直于[0001] 晶向的自由电子的动量最小. 石墨晶体中自由电子动量分布表现出显著的各向异性.

纳米碳的 S 和 W 参数随  $\theta$  变化没有明显的规律性(见表 2), 由此说明了纳米碳中自由电子动量的分布不存在各向异性.

纳米碳的 S 参数高于相应的石墨, 而其 W 参数低于石墨.

当正电子进入样品时, 通常被材料晶格中的缺陷捕获. 由于缺陷处原子缺位, 这些区域离子实减

少, 高动量的核心电子的湮没几率降低. 样品中缺陷的开空间越大, 缺陷的浓度越高, 正电子与高动量核心电子的湮没几率越小,  $S$  参数越大,  $W$  参数越小. 由上述的讨论, 进一步证实了纳米碳中缺陷的开空间和缺陷浓度分别大于和高于石墨晶体.

## 4 结 论

(1) 纳米碳中缺陷的开空间和缺陷浓度分别大

于和高于石墨晶体. (2) 纳米碳样品中存在着大量的由二、三个平面层团交接形成的小孔隙, 其大小相当于大约 10 个空位的聚集体. (3) 沿石墨晶体的 [0001] 晶向的自由电子 (即  $2P_z$  电子) 的动量最大. 偏离该方向越大, 自由电子的动量越小, 而以垂直于 [0001] 晶向的自由电子的动量最小. 石墨晶体中的电子动量分布表现出显著的各向异性. (4) 纳米碳中自由电子动量的分布不存在各向异性.

## 参 考 文 献:

- [1] Brandt W, Paulin R. *Phys Rev*, 1972, **B5**(7): 2 430.  
 [2] Seeger A, Banhart F, Bauer W. *Positron Annihilation Rates in Metals and Semiconductors*. In: Dorikens-Vanpraet L, Dorikens M and Segers D ed. *Positron Annihilation*. Gent, Belgium: World Scientific, 1988, 275—277.  
 [3] Brandt W, Reinheimer J. *Phys Rev*, 1970, **B2**(8): 3 104.  
 [4] Sui M L, Xiong L Y, Deng W, *et al.* *J Appl Phys*, 1991, **69** (8): 4 451.  
 [5] Sui M L, Lu K, Deng W, *et al.* *Phys Rev*, 1991, **B44**(12): 6 466.  
 [6] West R N. *Adv Phys*, 1973, **22**(3): 263.

# Studies of Defects and Electronic Momentums in Graphite and Nanocrystalline Carbon\*

DENG Wen, ZHOU Yin-e, ZHU Ying-ying, HUANG Yu-yang  
 (Department of Physics, Guangxi University, Nanning 530004, China)

LIU Qi-xiu, XIONG Liang-yue  
 (Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

**Abstract:** The defects and electronic momenta in graphite and nanocrystalline carbon have been studied by positron annihilation techniques. The results show that the concentration and open volume of defects in nanocrystalline carbon are higher/larger than that in graphite. Two kinds of microdefects were found in the nanocrystalline carbon: free volume (with a size of smaller than that of a monovacancy) and microvoids (with a size of about ten monovacancies). The anisotropic distribution of electronic momentum was found in single crystalline graphite, the momentum of free electron shows a maximum value in [0001] direction, and decreases with the increase of the angle deviation from [0001] direction and then reaches a minimum value in the direction perpendicular to [0001]. However, this phenomenon was not found in nanocrystalline carbon since the distribution of electronic momentum is isotropic.

**Key words:** positron annihilation; graphite; nanocrystalline carbon; defect; electronic momentum

\* **Foundation item:** National Natural Science Foundations of China (50161001); Foundations of the Ministry of National Education (2002-247)