

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

---

ХИМИЧЕСКАЯ  
ФИЗИКА

Том 8

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

---

МОСКВА · 1989

УДК 537.622.3+541.183.56

© 1989

ЭПР-ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕРКАЛАЦИИ  $SbF_5$  В  
ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫЙ ПИРОЛИТИЧЕСКИЙ ГРАФИТЗиатдинов А. М., Цветников А. К., Мищенко Н. М.,  
Глушенко В. Ю.

Методами ЭПР ( $X$ -диапазон) и бесконтактного измерения электропроводности проведено исследование интеркаляции из газовой фазы в пластинку высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) молекул пентафторида сурьмы ( $SbF_5$ ). Анализ временных изменений интенсивностей и форм линий ЭПР  $\pi$ -электронов проводимости графита и ион-радикалов  $SbF_6^-$ , образующихся в результате внедрения в графит молекул  $SbF_5$ , свидетельствуют о наличии двух различных механизмов внедрения молекул в ВОПГ: медленной диффузии сквозь грани, параллельные оси  $c$ , одновременно по всей толщине образца и относительно более быстрых дискретных актов образования отдельных слоев интеркалата. Высказано предположение, что последние инициируются электростатическим взаимодействием, возникающим вследствие наличия на экспонируемых базовых гранях адсорбированных слоев интеркалата, содержащих ионы  $SbF_6^-$ , порождающих быстро затухающую по оси  $c$  волну зарядовой плотности.

При соответствующих экспериментальных условиях в межслоевое пространство графита — область ван-дер-ваальсовых связей — можно внедрить (интеркалировать) различные инородные атомы и молекулы. В результате образуется продукт — интеркалированное соединение графита (ИСГ), состоящее из чередующейся последовательности  $n$  гексагональных слоев графита ( $n$  — так называемая стадия соединения) и плоскости «гостевых» атомов или молекул. В связи с тем, что интеркалирование приводит как к аномальному изменению присущих графиту свойств, так и к возникновению у вещества принципиально новых свойств, ИСГ стали в последние годы объектами интенсивных исследований различными методами [1, 2]. Однако, несмотря на большое число публикаций, посвященных изучению различных аспектов строения и свойств ИСГ, очень немного известно о характере диффузии гостевых молекул в графит в процессе его интеркаляции. В настоящей работе сообщается об обнаружении методом ЭПР дискретных актов внедрения молекул интеркалата ( $SbF_5$ ) в пластинку высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ).

ЭПР-исследования интеркаляции из газовой фазы при комнатной температуре в пластинку ВОПГ размерами  $0,58 \times 0,94 \times 0,035$  см ( $0,58 \times 0,94$  см<sup>2</sup> — площадь базовой плоскости) молекул  $SbF_5$  при давлении его паров  $\approx 1,1$  Торр проводились в  $X$ -диапазоне частот в прямоугольном резонаторе с модой  $TE_{102}$  при 100 кГц ВЧ-модуляции с амплитудой 0,1 мТл. Исследуемая пластинка ВОПГ располагалась в резонаторе таким образом, чтобы две его длинные боковые грани были параллельны магнитной составляющей СВЧ-поля  $\vec{H}$ , а ось  $c$  лежала в горизонтальной плоскости. Изменение проводимости вдоль углеродных слоев ( $\sigma_a$ ) в процессе взаимодействия ВОПГ с  $SbF_5$  контролировалось с помощью прибора бесконтактного измерения электропроводности, аналогичного описанному в [3].

От исходной пластинки ВОПГ наблюдается сигнал ЭПР электронов проводимости (ЭП) с аксиальной относительно оси  $c$  графита угловой зависимостью и с  $g_{\parallel} = 2,0474 \pm 0,0001$ ,  $g_{\perp} = 2,0029 \pm 0,0001$ , определенных

по методике Фехера и Кипа [4]. Параметр асимметрии первой производной ЭПР поглощения  $A/B$ , определенный способом, указанным на рис. 1, зависит от ориентации с относительно постоянного магнитного поля  $H$ , однако всегда больше 2,55 — значения, характерного для локализованных магнитных моментов в толстых металлических пленках с изотропной проводимостью, а форма линии — «нормальная» в том смысле, что пик  $A$  находится в меньших, чем пик  $B$  магнитных полях.

Спустя  $\sim 0,5$  ч после напуска паров  $SbF_3$  в пробирку с пластинкой ВОПГ в спектре возникает сигнал резонанса с  $g_{\parallel}^* = 2,0025 \pm 0,0001$  и  $g_{\perp}^* = 2,0028 \pm 0,0001$  (определенными по  $H$  в точке пересечения первой производной ЭПР поглощения с нулевой линией (рис. 1)), скорость роста интенсивности которого имеет насыщающийся характер. Параметр асимметрии  $A^*/B^*$  указанного сигнала  $\approx 1$  в момент его появления и достигает значений  $\approx 1,6$  к концу эксперимента. При этом линия плавно сужается примерно в 3 раза (рис. 1). Особенностью эволюции указанной линии является немонотонный рост ее интенсивности. Действительно, кривая  $I$  (рис. 2) состоит из множества небольших «ступенек» — чередующейся последовательности небольших участков с различными значениями тангенса угла наклона кривой. С увеличением времени экспозиции шаг ступеньки  $\Delta t$  увеличивается, а ее высота  $h$  убывает, однако оба параметра изменяются достаточно медленно, так что всегда можно выбрать интервалы времени, в которые укладываются несколько практически идентичных ступенек (рис. 2).

Интенсивность линии ЭПР ЭП в процессе взаимодействия ВОПГ с  $SbF_3$  плавно убывает до полного исчезновения сигнала. При этом ее ширина увеличивается в 1,4 раза, а  $A/B$  сначала растет, достигая через 4,5 ч максимума  $\approx 12$ , и, далее, плавно убывает до 4,5. В момент максимума  $A/B$  линия симметрична относительно пика  $A$ , а в дальнейшем, вплоть до исчезновения, имеет «перевернутую фазу» — пик  $A$  находится в больших, чем пик  $B$ , магнитных полях (рис. 1). Описанные изменения спектра ЭПР сопровождаются плавным увеличением  $\sigma_a^*$  в 1,8 раза.

При уменьшении ширины пластинки ВОПГ, выдержанной в парах  $SbF_3$ , в течение  $2 \cdot 10^3$  ч, путем отрезания со стороны его вертикальных граней одинаковых узких полосок наблюдались изменения формы и интенсивности линии ЭПР ЭП графита в обратной по отношению к его временной трансформации последовательности (рис. 1). Симметричная относительно пика  $A$  линия с  $A/B \approx 9$  наблюдается при ширине пластинки 0,25 см. Расщепление пластинки с указанной шириной вдоль базовой плоскости на три части с примерно равной толщиной ( $\approx 0,01$  см) привело к исчезновению сигнала ЭПР ЭП от крайних пластинок при практически неизменной форме линии ЭПР с  $g_{\parallel}^*$  и к восстановлению в средней пластинке формы линии ЭПР ЭП, близкой к наблюдаемой от исходного образца ВОПГ, со следами линии с  $g_{\parallel}^*$ .

Поскольку микроволновое поле проникает в пластинку ВОПГ преимущественно через его боковые грани, параллельные с и  $\tilde{H}$  [5] (в нашем случае — через вертикальные боковые грани), то описанная эволюция спектра ЭПР, очевидно, в первую очередь обусловлена изменениями состава и свойств пластинки ВОПГ в его приповерхностных со стороны указанных граней областях, имеющих толщины порядка скин-слоя, отвечающего проводимости пластинки вдоль  $s$  ( $\sim 2,2 \cdot 10^6$  А). Для понимания характера происходящих в этих областях изменений следует указать, что зависимости формы и интенсивности линии ЭПР ЭП от времени экспозиции пластинки ВОПГ в парах  $SbF_3$ , качественно идентичны рассмотренным в [6] зависимостям соответствующих характеристик линии ЭПР ЭП проводящей подложки от толщины напыляемой на нее пленки из другого металла. Сказанное дает возможность интерпретировать наблюдаемые в процессе эксперимента изменения формы и интенсивности линии ЭПР ЭП ВОПГ как обусловленные диффузией молекул

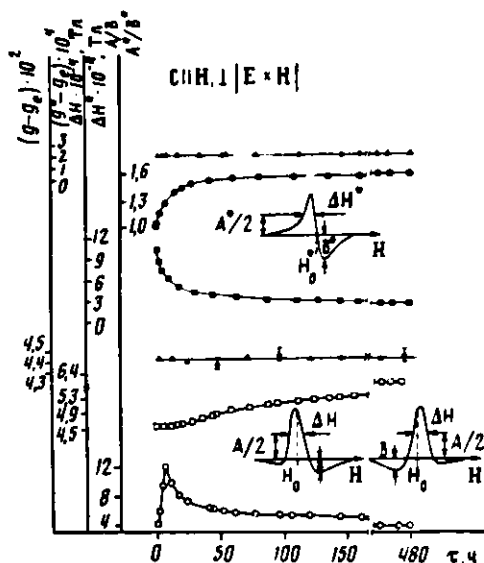


Рис. 1. Зависимости  $g$ -фактора и параметров формы линии ЭПР электронов проводимости и нон-радикалов от времени экспозиции пластины ВОПГ в парах  $\text{SbF}_5(\tau)$ :  $\Delta(\blacktriangle)$  —  $g_{\parallel}(g_{\perp}^*)$ ,  $\square(\blacksquare)$  —  $\Delta H(\Delta H^*)$ ,  $\circ(\bullet)$  —  $A/B(A^*/B^*)$ ;  $T=300\text{ K}$ ,  $\nu \approx 9,5\text{ ГГц}$

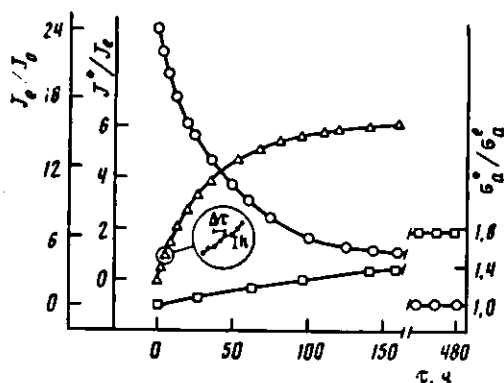


Рис. 2. Зависимости отношений интенсивностей линий ЭПР нон-радикалов и электронов проводимости ( $\Delta$ ), электронов проводимости и марганца в эталонном образце  $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$  ( $\circ$ ) и проводимости в базовой плоскости исследуемой пластинке и в эталонном образце ВОПГ ( $\square$ ) от времени  $\tau$  экспозиции пластины графита в парах  $\text{SbF}_5$ ;  $J_0 = (A+B)(\Delta H)^2$ ,  $J^* = (A^*+B^*)(\Delta H^*)^2$ ,  $J_0$  — интегральная интенсивность линии марганца в эталонном образце  $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\sigma_{a^*}$  и  $\sigma_a^*$  — проводимости в базовой плоскости соответственно исследуемой и эталонной пластинок графита. В кружочке в увеличенном масштабе ( $\Delta\tau \times 4$ ,  $(J^*/J_0) \times 38$ ) изображен участок кривой 1

интеркалата в «галереи» графита через его боковые грани, приводящие к образованию некоторого приповерхностного слоя с увеличивающейся со временем толщиной и с проводимостью, отличной от проводимости графита. О наличии такого приповерхностного слоя свидетельствуют и данные ЭПР нон-радикалов  $\text{SbF}_6^-$ , образующихся в результате реакции диспропорционирования при взаимодействии ВОПГ с  $\text{SbF}_5$  [7]. Действительно, наблюдаемая в процессе эксперимента асимметризация формы соответствующей им линии ЭПР с  $g_{\parallel}$  указывает на увеличение (со стороны боковых граней) отношения толщины проводящего слоя, содержащего радикалы  $\text{SbF}_6^-$ , к глубине скин-слоя, отвечающего проводимости

по с в этой области вещества или, иначе говоря, о продвижении молекул интеркалата по галереям в глубь пластинки ВОПГ. Восстановление формы и интенсивности линии ЭПР ЭП при уменьшении ширины пластинки согласуется с изложенной интерпретацией причин их изменений при увеличении времени экспозиции.

Наряду с медленной диффузией  $SbF_6^-$  в ВОПГ одновременно по всей толщине образца, которой, очевидно, отвечают пологие участки кривой  $I$  (рис. 2), имеют место и относительно более быстрые дискретные акты внедрения интеркалата в галереи графита, проявляемые на той же кривой в виде участков с большей крутизной. Можно предположить, что каждый такой участок отвечает образованию отдельного слоя интеркалата. При такой интерпретации происхождения ступенчатого роста интенсивности сигнала ион-радикалов увеличение со временем  $\Delta t$ , т. е. времени, необходимого для зарождения нового слоя интеркалата, следует приписать увеличению активационного барьера этого процесса, обусловленного продвижением плоскости зарождения каждого последующего слоя в глубь пластинки в направлении с. Уменьшение  $h$  по мере увеличения времени экспозиции образца, очевидно, является следствием плавной диффузии интеркалата по всей толщине пластинки, приводящей из-за наличия скин-слоя к постепенному уменьшению добавки к интенсивности сигнала ион-радикалов от каждого последующего акта дискретной интеркаляции. Сказанное о природе ступенек не противоречит и данным ЭПР различных частей продукта воздействия ВОПГ с  $SbF_6^-$ , указывающим на наличие заполненных интеркалатом галерей в областях, прилегающих к экспонируемым базовым граням пластинки, и только частичное заполнение более глубоко лежащих галерей.

Последовательное послойное заполнение интеркалатом галерей, прилегающих к экспонируемым базовым граням графита, может быть инициировано электростатическим взаимодействием, возникающим вследствие наличия на рассматриваемых гранях адсорбированных слоев интеркалата, содержащих ионы  $SbF_6^-$ . Такие слои порождают экспоненциально затухающую по с осциллирующую волну зарядовой плотности (ВЗП) [1, 8], первый из положительных максимумов которой, совпадающий с галереями графита, вероятно, и определяет наиболее благоприятную для интеркаляции плоскость, смещающуюся вслед за заполнением галерей в глубь пластинки. В силу быстрого спада амплитуды ВЗП в плоскостях других ее положительных максимумов условия, необходимые для дискретного заполнения соответствующих галерей, могут не выполняться. В то же время, возможно, что именно «помеченные» ВЗП, несколько прилегающие к базовым граням галерей, задают шаг интеркаляции, инициируемой упругими взаимодействиями и реализуемой одновременно по всей толщине пластинки; т. е. электростатическое взаимодействие может предопределить «стадию» конечного продукта.

Авторы выражают признательность Н. Н. Шипкову (НИИграфит) за предоставленные для исследования образцы ВОПГ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G.//Adv. Phys. 1981. V. 30. № 2. P. 139.
2. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Fischer J. E., Moran M. J.//Intercalated Graphite. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. V. 20. North-Holland: Elsevier Science Publishing Co., Inc., 1983.
3. Pendrys L. A., Zeller C., Vogel F. L.//J. Mat. Sci. 1980. V. 15. № 9. P. 2103.
4. Feher G., Kip A. F.//Phys. Rev. 1955. V. 98. № 2. P. 337.
5. Зиятдинов А. М., Мищенко Н. М.//ФТТ. 1987. Т. 29. № 9. С. 2849.
6. Zevin V., Suss J. T.//Phys. Rev. B: Condens. Matt. 1986. V. 34. № 10. P. 7260.
7. Pentenrieder R., Boehm H. P.//Rev. Chim. Minerale. 1982. V. 19. № 2. P. 371.
8. Young D. A.//Carbon. 1977. V. 15. № 2. P. 373.

Институт химии  
Академии наук СССР  
Владивосток

Поступила в редакцию  
24.XI.1988