

УДК 539.124.6; 539.1.074.55

ДОПЛЕРОВСКОЕ УШИРЕНИЕ АННИГИЛЯЦИОННОЙ ЛИНИИ В ДОНОРНОМ И АКЦЕПТОРНОМ ИНТЕРКАЛИРОВАННОМ СОЕДИНЕНИИ ГРАФИТА

З. А. Ахматов^{1,2,3}, А. Х. Хоконов^{2,4}, А. М. Гежаев²

Получены спектры доплеровского уширения аннигиляционной линии чистого и интеркалированного калием (K) и хлоридом железа ($FeCl_3$) высокоориентированного пиролитического графита. Показано, что в интеркалированных образцах ширина аннигиляционного пика больше, чем в случае чистого графита. В классическом случае наличие свободных объемов больших размеров в исследуемом образце приводит к уменьшению ширины аннигиляционной линии, однако в случае с интеркалированным графитом наблюдается обратное поведение – увеличение ширины линии. Обсуждаются возможные причины, приводящие к подобного рода поведению.

Ключевые слова: доплеровское уширение аннигиляционной линии, позитроны, высокоориентированный пиролитический графит, интеркаляция, перенос заряда (“charge transfer”).

Введение. В настоящее время позитронная аннигиляционная спектроскопия (ПАС) является одним из эффективных и неразрушающих методов обнаружения вакансий, дефектов свободного объема и отрицательно заряженных дефектов в металлах, полупроводниках и полимерах [1, 2]. ПАС включает в себя три основных метода, которые зачастую комбинируются в зависимости от поставленных задач. К этим методам относятся: временное распределение аннигиляционных фотонов (ВРАФ) [3], угловое распределение аннигиляционных фотонов (УРАФ) [4] и доплеровское уширение аннигиля-

¹ Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова, 360004 Россия, Нальчик, ул. Чернышевского, 173; e-mail: ahmatov.z@bk.ru.

² ИЯИ РАН, 117312 Россия, Москва, пр-т 60-летия Октября, 7а.

³ Федеральный научный центр “Кабардино-Балкарский научный центр РАН”, 360000 Россия, Нальчик, ул. И. Арманд, 37а.

⁴ Адыгейский государственный университет, 38500 Россия, Майкоп, ул. Первомайская, 208.

ционной линии (ДУАЛ) [5–7]. Метод ДУАЛ имеет невысокое разрешение по сравнению с ВРАФ и УРАФ, однако экспериментальная реализация ДУАЛ гораздо проще, так как отпадает необходимость использования дорогостоящей наносекундной электроники, сложной механической системы для фиксации угла разлета γ -квантов и мощного источника позитронов. В методе доплеровского уширения напрямую регистрируется линия аннигиляции 511 кэВ, уширенная за счет доплеровского сдвига, обусловленного полным импульсом пары аннигиляции позитрон-электрон. Информацию об импульсном распределении электронов в исследуемом материале можно выделить из анализа доплеровского спектра, используя S (shape)- и W (wing)-параметры формы линии, характеризующие процессы аннигиляции позитронов с валентными и остовными электронами, соответственно, [8]. Параметр S определяется как относительная площадь центральной части спектра распределения энергии, тогда как параметр W выражает относительный вклад хвостов в общую площадь пика (рис. 1).

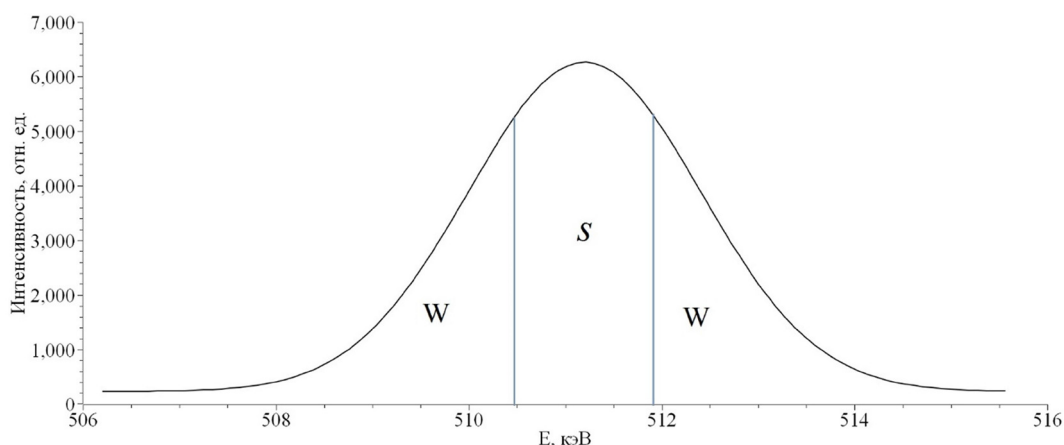


Рис. 1: Спектр доплеровского уширения аннигиляционной линии с указанием S - и W -параметров.

Валентные электроны имеют низкие значения импульса по сравнению с остовными, поэтому, когда аннигиляция позитрона происходит с валентным (или свободным) электроном, наблюдается рост S -параметра. В случае аннигиляции позитрона с остовными электронами имеет место увеличение W -параметра. Вероятность аннигиляции позитронов с валентными электронами возрастает в структурах с вакансионными дефектами. Для бездефектной структуры наблюдается снижение S -параметра и увеличение параметра W , приводящее к уширению аннигиляционного пика. Таким образом, определяя величины S - и W -параметров, можно получить распределение дефектов по

глубине и характеристику дефектов свободного объема. ДУАЛ помимо информации о дефектах может дать полезные сведения об электронной структуре поверхности образца, например, значение уровня Ферми, число свободных электронов и т. д. Интересно, что форма линии аннигиляции 511 кэВ различна для каждого элемента, в частности, остовные электроны сохраняют свои атомные характеристики и в твёрдом теле [9]. Это позволяет использовать сигнал от аннигиляции позитрона с остовным электроном для химической селекции атомов. Способность идентифицировать не только тип дефекта свободного объёма, но и атомы, окружающие дефект, делает метод ДУАЛ одним из перспективных инструментов для исследования материалов, в которых необходимо определять детальную атомную структуру комплексов вакансия–примесь. Примером таких материалов могут служить полупроводники.

В данной работе обсуждается влияние донорных и акцепторных интеркалятов на спектр ДУАЛ высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ). Объясняются особенности процесса аннигиляции позитронов, приводящие к изменению формы аннигиляционной линии ВОПГ при его интеркаляции.

Эксперимент. Объектами исследования являются чистый ВОПГ и его интеркалированные калием (K) и хлоридом железа (FeCl_3) соединения. Интеркалированные соединения графита (ИСГ) образуются путем внедрения атомных или молекулярных слоев различных химических веществ, называемых промежуточным веществом, между слоями в графитовом материале-хозяине [10]. Внедряемые в межплоскостные промежутки графита металлы и молекулы могут являться донорами или акцепторами электронов. Это приводит к тому, что интеркалирование различными химическими элементами может влиять на концентрацию свободных носителей в графите. В результате, ИСГ могут демонстрировать различные электронные, тепловые и магнитные свойства. Например, ИСГ с калием и кальцием проявляют при низких температурах свойства сверхпроводимости. Гетероструктуры на основе интеркалированных графита и многослойного графена представляют собой перспективную материальную платформу для продвижения достижений в области высокопроизводительных фотодетекторов, датчиков изображений, устройств ночного видения и фотоэлектрических элементов [11]. Таким образом, исследования свойств ИСГ представляются на сегодняшний день актуальными и перспективными.

Интеркаляция ВОПГ калием и хлоридом железа была проведена с использованием двухзонного метода. Подробное описание экспериментов по двухзонной интеркаляции ВОПГ приведено в работе [12]. На рис. 2 представлены электронные микрофотографии

срезов чистого и интеркалированного образцов ВОПГ. Размер чистого ВОПГ составляет $10 \times 10 \times 0.4$ мм³. После интеркаляции толщина образцов возрастает.

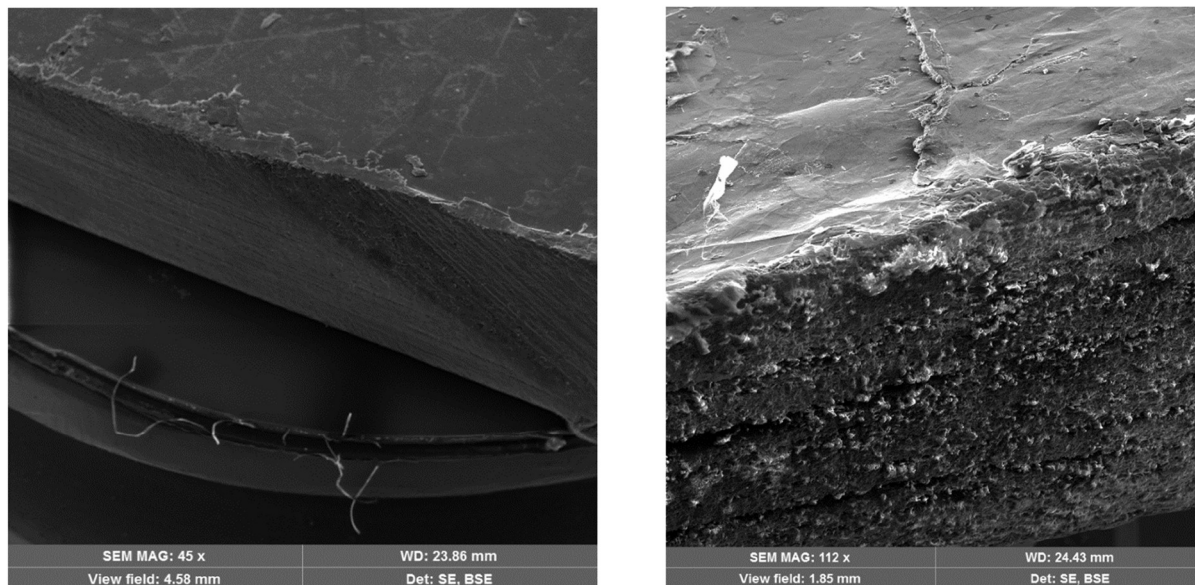


Рис. 2: Электронные микрофотографии срезов чистого образца ВОПГ (слева) и образца, интеркалированного FeCl_3 (справа). На правом рисунке видно расслоение ВОПГ, что говорит о высокой эффективности проведенного эксперимента по интеркаляции.

После синтеза ИСГ были проведены эксперименты по определению ступени интеркаляции образца. Для этого был использован рамановский микроскоп InVia Renishaw с длиной волны лазера $\lambda = 514$ нм. Процедура определения ступени интеркалированных соединений проводилась путем анализа положений G_- и G_+ пиков и отношения их интенсивностей [13]. Более подробно с данной методикой можно ознакомиться в [12]. Анализ рамановских спектров показал образование ИСГ с калием и хлоридом железа шестой и третьей ступени, соответственно. То есть атомы калия занимают межплоскостное пространство в графите через каждые шесть слоев графена, а FeCl_3 занимает пространство через три графеновых слоя.

Для измерения энергии гамма-квантов, появляющихся в результате аннигиляции электрон-позитронной пары в исследуемых образцах, использовался полупроводниковый детектор (ППД) из германия высокой очистки (HPGe) с кристаллом толщиной 3 см [14]. Паспортное значение энергетического разрешения детектора составляет 1.9 кэВ (FWHM) при энергии 1332 кэВ (линия ^{60}Co). Схема измерительной установки показана на рис. 3.

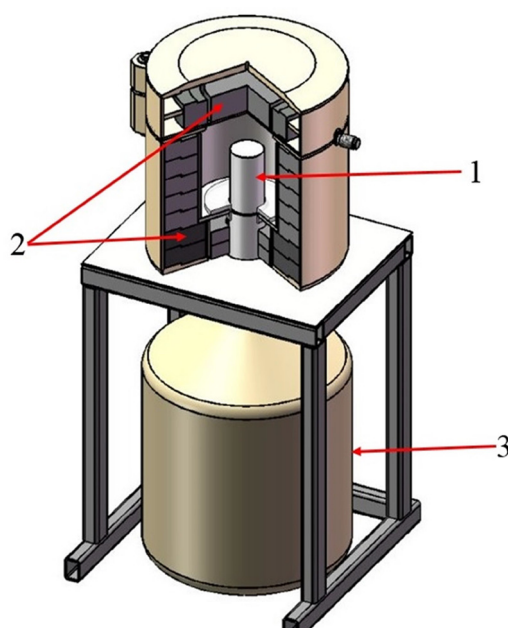


Рис. 3: Общий вид низкофоновой измерительной установки: 1 – ППД (HPGe), 2 – свинцовая защита толщиной 10 см, 3 – дьюар с жидким азотом.

В качестве источника позитронов использовался изотоп ^{22}Na . Исследуемый образец помещался между детектором и позитронным источником. Расстояние от детектора до образца, на поверхности которого размещался позитронный источник, составляло 10 см. Чтобы избежать попадания на детектор гамма-квантов, образующихся при аннигиляции позитронов с материалом защиты детектора, был использован свинцовый коллиматор толщиной 10 см и каналом диаметром 0.4 см. Подробная схема эксперимента представлена на рис. 4.

Результаты и обсуждение. Для каждого образца время измерений составляло один час. На рис. 5 представлены спектры для различных образцов, состоящие из аннигиляционной линии 511 кэВ и линии 1274.5 кэВ от гамма-квантов, испускаемых при распаде источника Na-22. Также в левой части спектра можно наблюдать линии низкой интенсивности, характерные для свинца.

Несмотря на то, что схема эксперимента предполагает низкий уровень фоновых событий, в полученных спектрах наблюдается фоновая подложка (рис. 6), которую необходимо учитывать при аппроксимации экспериментальных данных.

Спектры ДУАЛ, полученные для чистого и интеркалированного калием и хлоридом железа ВОПГ, приведены на рис. 7.

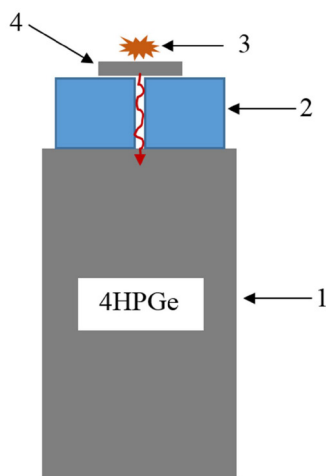


Рис. 4: Схема измерительной системы: 1 – германиевый ППД, 2 – свинцовый коллиматор, 3 – позитронный источник ^{22}Na , 4 – исследуемый образец.

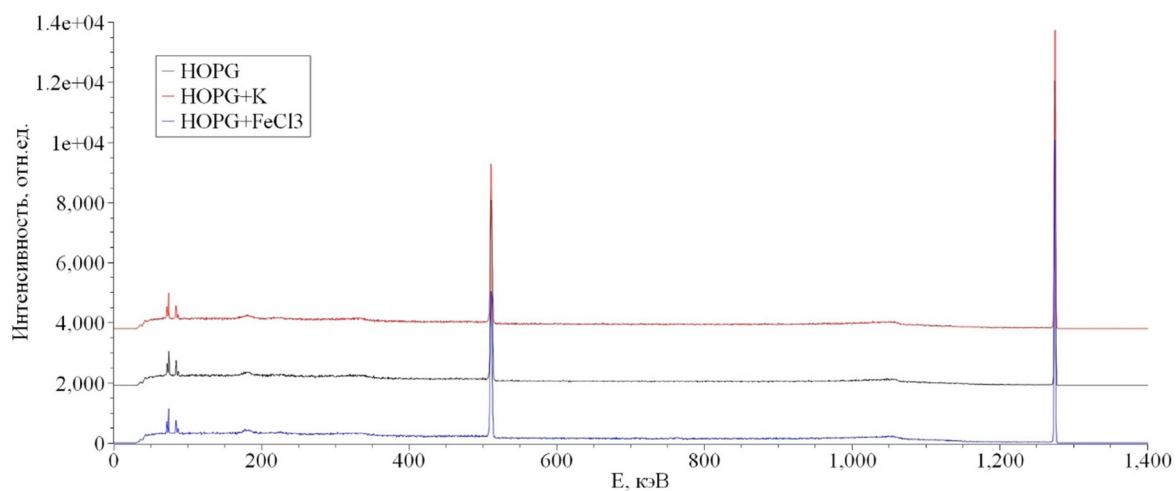


Рис. 5: Энергетические спектры, полученные при облучении образцов позитронами от радиоактивного источника Na-^{22} .

Величина уширения аннигиляционных пиков определялась (УШАП) как разница между полушириной кривой на полувисоте (FWHM), найденной методом аппроксимации экспериментальных данных гауссовой функцией [15] и расчетной FWHM, определенной из FWHM для линий 84.9 кэВ и 1274.5 кэВ. Значения УШАП линии для различных образцов в сравнении с FWHM для линий 84.6, 511 и 1274.5 кэВ приведены в табл. 1.

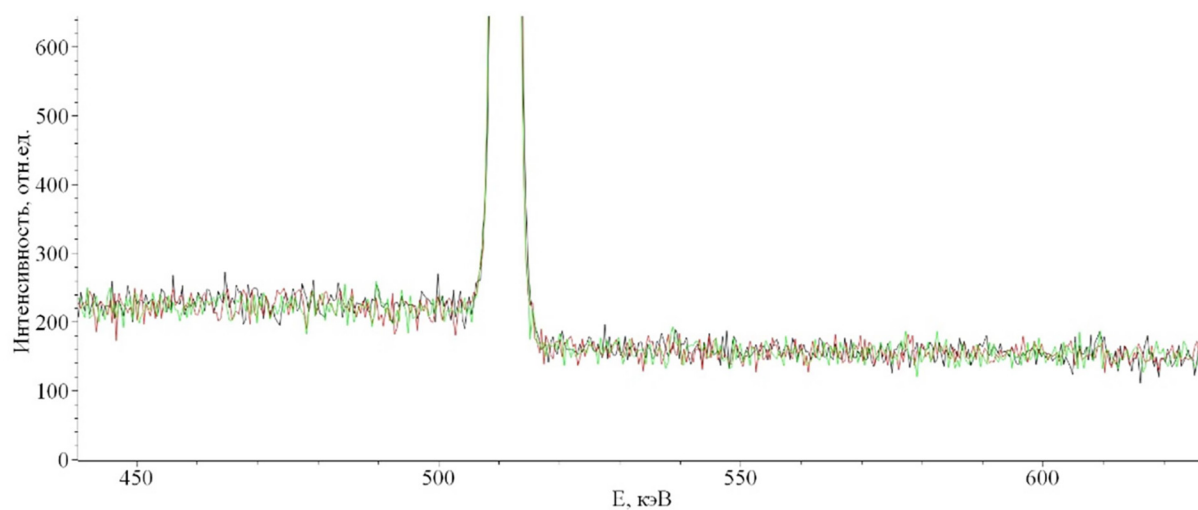


Рис. 6: Фрагмент энергетического спектра образцов, облученных позитронами от радиоактивного источника Na-22 . Слева от аннигиляционного пика 511 кэВ наблюдается фоновая подложка, связанная с различными процессами рассеяния, а также событиями от трехфотонной аннигиляции $o\text{-Ps}$.

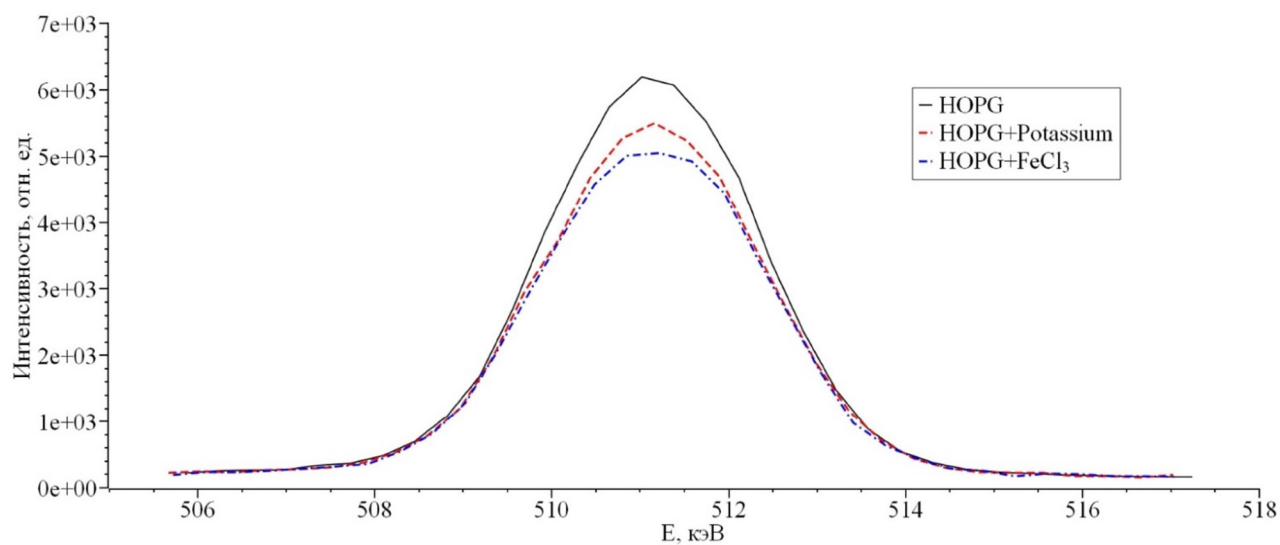


Рис. 7: Форма пиков полного поглощения аннигиляционных гамма-квантов: сплошная кривая – чистый ВОПГ, красная штриховая линия – интеркалированный калием ВОПГ, синяя штрихпунктирная линия – интеркалированный хлоридом железа ВОПГ.

Рассчитанное для энергии 511 кэВ разрешение составило 1.175 кэВ. Энергетическое разрешение определялось по формуле: $R = k\sqrt{E} + c$, где R – FWHM, E – энергия в кэВ, k и c – константы, определенные из FWHM линий 84.6 и 1274.5 кэВ. Таким образом, можно сказать, что наблюдаемое нами уширение аннигиляционного пика для различных образцов не является результатом недостаточного разрешения детектора.

Т а б л и ц а 1

Значения FWHM для чистого и интеркалированного калием и хлоридом железа ВОПГ

Исследуемый образец	Линия				УШАП, кэВ
	84.9 кэВ	1274.5 кэВ	511 кэВ		
			рассчетная	измеренная	
	FWHM, кэВ				
Чистый ВОПГ	0.79±0.02	1.43±0.01	1.12	2.80	1.68
Интеркалированный калием ВОПГ	0.82±0.02	1.46±0.02	1.16	3.03	1.87
Интеркалированный хлоридом железа ВОПГ	0.80±0.02	1.49±0.02	1.18	3.17	1.99

Для объяснения полученных результатов необходимо уточнить, что калий является донорным интеркалятом, т.е. происходит перенос отрицательного заряда (“charge transfer”) от калия к графеновым плоскостям в ИСГ. В случае хлорида железа имеет место обратный эффект, приводящий к сосредоточению электронной плотности в ИСГ вблизи молекулы FeCl_3 . Напомним, что величина уширения аннигиляционного пика зависит от среднего размера свободного объема в исследуемом веществе. В этом контексте стоит привести значения межплоскостных расстояний d_c в чистом и интеркалированных образцах ВОПГ, которые по своей сути являются свободными объемами, приводящими к увеличению S -параметра, т.е. сужению аннигиляционного пика вблизи энергии 511 кэВ. В чистом ВОПГ $d_c = 3.35 \text{ \AA}$, для ВОПГ, интеркалированного калием и хлоридом железа, $d_c = 5.40 \text{ \AA}$ и $d_c = 9.36 \text{ \AA}$, соответственно, [10]. Величина свободного объема в интеркалированных образцах больше, чем в чистом ВОПГ, и следовало ожидать сужения аннигиляционной линии в зависимости от межплоскостного расстояния. Однако экспериментальные результаты показывают обратное. Объяснение наблюдаемому эффекту в ИСГ с калием можно дать, если принять во внимание то, что позитроны испытывают периодический отталкивающий потенциал, центрированный на

ионных остовах [16]. Атомы калия, оказываясь в межплоскостных промежутках ВОПГ, образуют положительные ионы из-за переноса заряда. Испытывающие кулоновское отталкивание от ионов калия позитроны вынуждены термализоваться и аннигилировать в углеродных слоях, где возрастает вероятность аннигиляции с высокоимпульсными электронами. Поэтому значение FWHM интеркалированного калием ВОПГ оказывается больше по сравнению с чистым образцом. Подобное поведение наблюдалось в работе [17], где адсорбция водорода интеркалированным графитом приводит к уширению аннигиляционной линии. Причиной этому являлось вытеснение позитронов водородом из межплоскостного пространства к углеродным слоям. Таким образом, метод ДУАЛ не только является мощным инструментом исследования различных несовершенств структуры, но и может быть полезным при изучении распределения заряда в интеркалированных слоистых материалах.

Как показано выше, для интеркалированного хлоридом железа ВОПГ наблюдается самое высокое значение FWHM. Хлорид железа является акцепторным интеркалятом, сосредотачивающим электронную плотность вблизи себя, тем самым увеличивая вероятность захвата и аннигиляции позитронов в межплоскостном пространстве ВОПГ и на самих молекулах FeCl_3 . Напомним также, что в ИСГ с хлоридом железа существует достаточно большое межплоскостное расстояние, являющееся хорошей ловушкой позитронов. В связи с вышесказанным, следовало ожидать, что основная часть позитронов будет аннигилировать в межплоскостном пространстве либо с низкоимпульсными свободными электронами и вносить значительный вклад в S -параметр формы ДУАЛ, либо с высокоимпульсными электронами интеркалята, внося вклад в W -параметр спектра. В недавних исследованиях, посвященных доплеровской спектроскопии полимеров, было обнаружено аналогичное поведение формы аннигиляционной линии, а именно: при увеличении размера свободного объема имело место увеличение величины FWHM [18]. Руководствуясь выводами упомянутой работы, уширение аннигиляционного пика в ИСГ с хлоридом железа можно объяснить следующим образом: из-за большого значения $d_c = 9.36 \text{ \AA}$ и зарядовой нейтральности атома ортопозитрония ($o\text{-Ps}$), образующегося в процессе термализации позитрона, способность $o\text{-Ps}$ захватывать свободно движущийся электрон уменьшается. Поэтому в процессе аннигиляции вынуждены участвовать остовные электроны как углерода, так и интеркалята, имеющие высокие значения импульсов. Кроме того, молекулы FeCl_3 являются ловушками для позитронов, и прямая аннигиляция на высокоимпульсных (по сравнению с электронами углерода) электронах тяжелых атомов Fe и Cl будет вносить вклад в уширение аннигиляционной линии.

Таким образом, в случае интеркалированных материалов и гетероструктур, величина FWHM не всегда корректно показывает степень дефектности исследуемой структуры. Для однозначного определения наличия и размера пустот, свободных объемов и концентрации вакансионных дефектов в подобного рода материалах необходимо совместно с ДУАЛ использовать метод ВРАФ.

Выводы. Методом ДУАЛ проведено исследование чистого и интеркалированного калием (К) и хлоридом железа (FeCl_3) высокоориентированного пиролитического графита. В интеркалированных образцах величина уширения аннигиляционного пика больше, чем в чистом ВОПГ. В случае ИСГ с калием, уширение обусловлено кулоновским отталкиванием позитронов от положительных ионов калия, приводящим к тому, что позитроны вынуждены термализоваться в углеродных слоях, где увеличивается вероятность аннигиляции с высокоимпульсными электронами. Данный вывод говорит о возможности использования метода ДУАЛ для исследования распределения заряда в интеркалированных слоистых углеродных материалах. Уширение аннигиляционного пика в ИСГ с хлоридом железа можно объяснить тем, что из-за большого значения межплоскостного расстояния соединения и зарядовой нейтральности о-Ps, способность о-Ps захватывать свободно движущийся электрон уменьшается, вследствие чего в аннигиляции вынуждены участвовать высокоимпульсные остоновые электроны углерода и интеркалята. Вклад в уширение аннигиляционной линии ИСГ с хлоридом железа также дает прямая аннигиляция позитронов с высокоимпульсными электронами тяжелых элементов Fe и Cl. Поэтому в слоистых интеркалированных структурах и материалах с примесями тяжелых элементов величина FWHM не всегда корректно указывает на наличие и размеры дефектов свободного объема по сравнению с чистыми структурами, что требует совместного использования ДУАЛ с ВРАФ.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 24-22-20102).

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] В. И. Графутин, Е. П. Прокопьев, В. Крщак и др., Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. **7**(7), 30 (2011). DOI: 10.1134/S102745101107010X.
- [2] В. И. Графутин, Е. П. Прокопьев, УФН **172**(1), 67 (2002). DOI: 10.3367/UFNr.0172.200201c.0067.

- [3] Y. Taira, H. Toyokawa, R. Kuroda, et al., *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 053305 (2013). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4807701>.
- [4] Н. Ю. Арутюнов, В. В. Емцев, В. Ю. Трапцаков, Э. Э. Рубинова, *ФТП* **20**(3), 552 (1986). <https://www.mathnet.ru/rus/pfts/v20/i3/p552>.
- [5] S. Lotfimarangloo, H. Mahdy, P. Sau, et al., *Appl. Surf. Sci.* **689**(162372), 1 (2025). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.162372>.
- [6] J. Cizek, J. Mater. Sci. Technol. **34**(4), 577 (2018). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.11.050>.
- [7] F. Tuomisto, I. Makkonen, *Rev. Mod. Phys.* **85**(4), 1583 (2013). DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.85.1583>.
- [8] P. V. Kuznetsov, Yu. P. Mironov, A. I. Tolmachev, et al., *Phys. Solid State* **57**(2), 219 (2015). DOI: 10.1134/S1063783415020225.
- [9] R. S. Brusa, W. Deng, G. P. Karwasz, A. Zecca, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **194**(4), 519 (2002). DOI: [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(02\)00953-9](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)00953-9).
- [10] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Advances in Physics* **51**(1), 1 (2002). DOI: 10.1080/00018730110113644.
- [11] A. M. Yahya, A. I. Hassan, E. T. Salim, A. J. Addie, *J. Alloys Compd.* **1001**(175133), 1 (2024). DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.175133.
- [12] Z. A. Akhmatov, A. Kh. Khokonov, I. N. Sergeev, M. G. Ambartsumov, *Phys. Chem. Asp. Study Clust. Nanostr. Nanomat.* **16**, 24 (2024). DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.024.
- [13] J. C. Chacón-Torres, L. Wirtz, T. Pichler, *ACS Nano* **7**(10), 9249 (2013). DOI: 10.1021/nn403885k.
- [14] Z. A. Akhmatov, A. M. Gangapshev, V. S. Romanenko, et al., *Phys. At. Nucl.* **49**(4), 787 (2018). DOI: 10.1134/S1063779618040032.
- [15] G. Dlubek, H. M. Fretwell, M. A. Alam, *Macromolecules* **33**(1), 187 (2000). DOI: <https://doi.org/10.1021/ma9904215>.
- [16] V. J. Ghosh, M. Alatalo, P. Asoka-Kumar, et al., *Phys. Rev. B* **61**, 10092 (2000). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.10092>.
- [17] H. Murakami, I. Kanazawa, M. Sano, et al., *Synthetic Metals* **32**(1), 135 (1989). DOI: [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(89\)90836-9](https://doi.org/10.1016/0379-6779(89)90836-9).
- [18] A. Biganeh, O. Kakuee, H. Rafi-Kheiri, et al., *Radiat. Phys. Chem.* **166**, 108461 (2020). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108461>.

Поступила в редакцию 17 ноября 2025 г.

После доработки 1 декабря 2025 г.

Принята к публикации 25 декабря 2025 г.