

Особенности оптического поглощения углеродных наносистем с водородом

© Н.А. Мавринская, И.В. Воинкова, Е.М. Байтингер, А.В. Мавринский

Челябинский государственный педагогический университет,
345000 Челябинск, Россия

E-mail: mavrinsky@gmail.com

(Поступила в Редакцию 12 декабря 2007 г.)

Представлены результаты экспериментального изучения оптического поглощения в интервале длин волн 200–1200 nm тонкими углеродсодержащими нанопленками, образовавшимися на поверхности поливинилиденфторида при его химической функционализации. Оптические спектры показали наличие резонансных максимумов поглощения в интервале энергий фотонов 2.5–3 eV. В ИК-спектрах обнаружены линии, принадлежащие образовавшейся углеродсодержащей фазе.

Полуэмпирическим методом сильной связи выполнены расчеты структуры зон, плотности электронных состояний и оптических констант одномерных углеродных цепочек с присоединенным к ним водородом. Проведено сопоставление с экспериментальными оптическими спектрами. Согласие расчета и экспериментальных спектров удовлетворительное.

PACS: 74.25.Gz, 74.25.Jb

1. Введение

Изучение углеродсодержащих нанообъектов пониженной размерности является насущной задачей электроники, медицины, а также отраслей техники, использующих достижения высоких технологий [1]. Полимерные углеродсодержащие системы пониженной размерности перспективны для этих целей [2]. Использование их поверхности в качестве полигона для создания нано-и пикоструктур из углерода можно считать стратегическим направлением в нанотехнологиях. В процессе синтеза углеродсодержащих покрытий возможно их самопроизвольное или специальное модифицирование (функционализация) различными органическими и неорганическими радикалами. В частности, это могут быть водородсодержащие радикалы, присоединение которых к основной углеродной структуре радикально изменяет электронное строение углеродных наносистем [3,4].

Электронное строение углеродной кумуленовой цепи рассмотрено, например, в работах [5–8].

При химическом методе карбонизации полимера, который использован в данном исследовании [9], важную роль играют кинетические факторы, которые определяются концентрацией раствора, временем экспозиции, способами очистки, последующей сушки поверхности и др. Все эти факторы в определенной мере влияют на свойства конечного полимерного продукта с нанопокрывтием. Особое значение имеют начальные стадии процесса, когда отсутствует равновесие в потоках реагента к поверхности и продуктов реакции от нее. Именно эти состояния образовавшихся углеродсодержащих нанокластеров и исследованы в настоящей работе экспериментально и теоретически. Обсуждаются экспериментальные результаты изучения оптического поглощения тонкой углеродсодержащей фазы, образовавшейся на поверхности поливинилиденфторида (ПВДФ)

при химической функционализации в течение короткого времени 1–20 min. Оптические спектры продемонстрировали наличие резонансных максимумов поглощения в интервале энергий фотонов 2.5–3 eV. Чтобы понять происхождение этого эффекта, мы проанализировали также данные ИК-спектроскопии, полученные на этих же образцах непосредственно после проведения химической реакции.

Полуэмпирическим методом сильной связи выполнены вычисления диэлектрической функции и функции потерь углеродной цепи с присоединенным водородом. Сопоставление результатов эксперимента с расчетами показало удовлетворительное согласие.

В разделе 2 кратко описана методика эксперимента и расчетов, в разделе 3 приведены результаты изучения оптических свойств нанофазы из углерода. В разделе 4 представлены результаты полуэмпирических зонных расчетов и моделирования оптических свойств. Здесь же проведено сопоставление расчетной функции потерь с экспериментом. В последнем разделе кратко подведены итоги проведенного исследования.

2. Методика эксперимента и расчетов

Для химического модифицирования поверхности использовалась известная реакция дегидрогалогенирования (ДГГ) [9]. Дегидрогалогенирующий раствор состоял из смеси насыщенного раствора КОН в этаноле и ацетона (в объемном отношении 1:9). Реакция ДГГ проводилась при комнатной температуре. Время протекания химического ДГГ варьировалось от 1 до 20 min. Для сравнения получены и исследованы образцы с временем ДГГ 60 min. Сразу после синтеза образцы промывали в этаноле, дистиллированной воде и ацетоне, а затем сушили в вакууме. Спектры оптического поглощения

(спектрометр Perkin Elmer Lambda 900 UV/VIS/NIR) получены в интервале длин волн 200–1200 nm. Разрешение составляло 5 nm. ИК-спектры получены методом ИК Фурье-спектроскопии (спектрометр FT-IR Nicolet 730) в спектральном интервале 550–4000 cm^{-1} . Разрешение спектральных линий составляло 1–2 cm^{-1} .

Для зонных расчетов использован полуэмпирический метод сильной связи. В работе [8] представлено подробное описание методики вычислений и способов выбора квазимолекулярной расширенной элементарной ячейки (КРЭЯ). Методом КРЭЯ рассчитывалась зонная структура углеродных цепочек двух конфигураций: простой линейной и конформированной по типу „зигзаг“. Во всех случаях элементарная ячейка состояла из четырех атомов углерода с одним присоединенным атомом водорода.

Вычисление энергии в валентной зоне и волновых функций валентных электронов произведено в 40 точках одномерной зоны Бриллюэна. Для определения плотности состояний число точек, в которых определена зонная энергия и волновые функции, было увеличено до 10^4 методом линейной экстраполяции. Плотность состояний в каждой из k подзон $N_k(E)$, а также полная плотность состояний $N(E)$ определены из выражений

$$N_k(E) = \int_E \delta(E - E_{ik}) dE, \quad N(E) = \sum_k N_k(E). \quad (1)$$

При графическом представлении гистограмм $N(E)$ проведена нормировка на величину

$$N_{\text{tot}} = \sum_E N(E). \quad (2)$$

Суммирование в (2) проведено по всей валентной зоне.

Определена плотность вертикальных межзонных переходов [10]:

$$J(E) = \sum_i J_i(E), \quad (3)$$

где $J_i(E)$ — парциальная плотность межзонных переходов в i -й подзоне

$$J_{VC}^i(E) = \int_E \delta(E - E_{Ci} + E_{Vi}) dE. \quad (4)$$

Здесь E_{Vi} и E_{Ci} — соответственно энергии занятых и свободных уровней в i -й подзоне с одинаковыми волновыми числами (вертикальные переходы). Индекс i в (3) нумерует четыре подзоны: две σ -типа и две π -типа. При вычислениях использован принцип „зеркальности зон“, или электрон-дырочной симметрии [11].

После нормировки энергетической зависимости $J(E)$ вычислена мнимая часть диэлектрической функции ε_2 :

$$\varepsilon_2 \sim \sum_i |M_{CV}|^2 \int_E \delta(E + E_{Ci} - E_{Vi}), \quad (5)$$

где $|M_{CV}|^2$ — вероятность монополярных межзонных переходов, которая в данном расчете принята одинаковой для всех подзон и приравнена к единице. Далее,

с использованием соотношений Крамерса–Кронига [10] определена действительная часть диэлектрической функции ε_1 . Нули действительной части диэлектрической функции ε_1 определяют резонансную энергию межзонных переходов и плазменную энергию.

Величиной, которая непосредственно сопоставляется с экспериментальными спектрами поглощения света, является функция потерь [12]. Она определена стандартно по формуле

$$I(E) \sim \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_2} = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} = \text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon} \right). \quad (6)$$

3. Результаты экспериментов

На рис. 1 представлены результаты изучения оптического поглощения образцов, полученных из ПВДФ при ДГТ. Интервал длин волн λ , в котором проведены измерения, составлял 200–1200 nm. Числа около кривых на рис. 1 означают время ДГТ в минутах. Видно, что в процессе химической обработки форма спектров поглощения изменяется драматически. В районе $\lambda \approx 450$ nm (энергия фотонов ≈ 2.7 eV) появляется достаточно широкий максимум резонансного поглощения. Интенсивность поглощения вблизи максимума увеличивается при возрастании времени ДГТ. К сожалению, методика не позволяла зафиксировать точное положение максимумов поглощения у образцов с временами химобработки более 10 min из-за сильного поглощения образцами в этой спектральной области.

ИК-спектры исследованных образцов имеют значительное количество особенностей (максимумов и наплывов). В основном все они присущи исходному полимеру ПВДФ. Их появление связано не только с особыми правилами отбора при оптических переходах, присущих ИК-спектрам, но и с методикой съемки на отражение методом Фурье-спектроскопии, при которой глубина проникновения луча внутрь образца составляет несколько

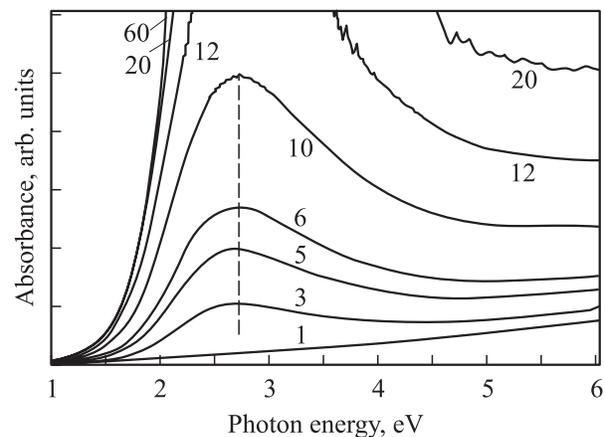


Рис. 1. Зависимость поглощения света пленками от энергии фотонов после химического дегидрогалогенирования. Числа около кривых означают время ДГТ (в min).

микрон. Поэтому в начальный период химобработки поверхности ПВДФ вклад образовавшейся на поверхности углеродсодержащей фазы в ИК-спектры невелик. Тем не менее имеется спектральный интервал $1400\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$, в котором существенны изменения, обусловленные химическими процессами, протекающими на поверхности полимера. Этот интервал соответствует колебаниям двойных углерод-углеродных связей.

ИК-спектры в указанном диапазоне волновых чисел приведены на рис. 2. На начальных стадиях ДГГ наблюдаются значительные изменения ИК-спектров. Линиями *A* (1520 cm^{-1}) и *B* (1640 cm^{-1}) на рис. 2 отмечены максимумы, которые связаны с проявлением колебаний двойных углеродных связей. Их интенсивность значительно возрастает при химобработке. Затененная область *G* выделяет частотный интервал, который соответствует аналогичным колебаниям двойных углерод-углеродных связей в кристалле графита (см., например, [13]). На вставке показан фрагмент ИК-спектра в этом спектральном диапазоне для образца, который обработан в течение 60 мин. Видно, что при больших временах химического воздействия максимумы *A* и *B* сливаются, смещаясь навстречу друг другу.

Образовавшаяся нанофаза содержит присоединенный к цепи водород. На рис. 3 для примера приведены фрагменты ИК-спектров в узком спектральном интервале $2800\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ трех образцов, обработанных в течение 1, 12 и 60 мин. Нижний спектр (ДГГ в течение 1 мин) полностью идентичен аналогичному ИК-спектру исходной пленки ПВДФ. Он характеризуется спектральным дублетом, обусловленным симметричными (*s*) и антисимметричными (*a*) продольными (растягивающими) ко-

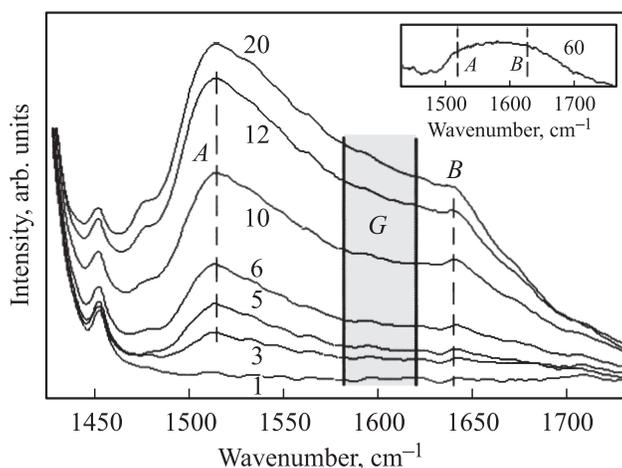


Рис. 2. Спектры ИК-поглощения исследованных образцов в интервале волновых чисел $1400\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$. Штриховые линии *A* и *B* отмечают положение двух главных максимумов. Затененная область *G* соответствует интервалу частот, отвечающих колебаниям двойных углеродных связей в графите [13,14]. Числа около кривых обозначают время ДГГ (в min). На вставке показан фрагмент ИК-спектра образца, обработанного в течение 60 min.

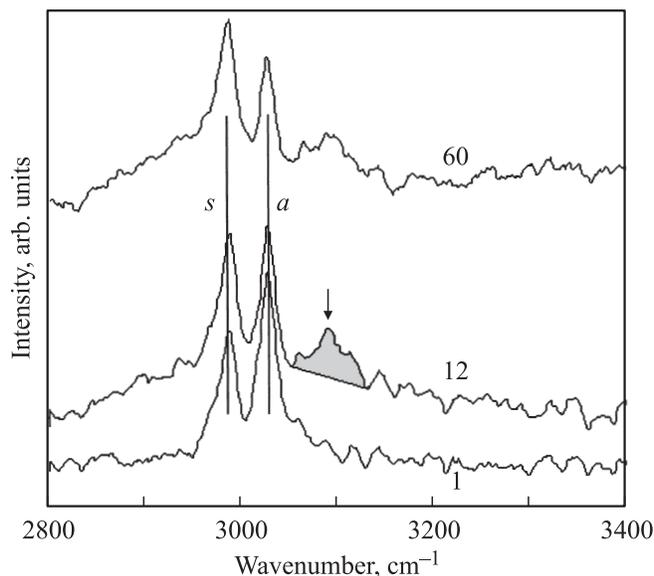


Рис. 3. Спектры ИК-поглощения исследованных образцов в интервале волновых чисел $2800\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$, соответствующем колебаниям CH_2 -связей. Вертикальные линии отмечают положение максимумов, связанных с симметричными (*s*) и антисимметричными (*a*) колебаниями CH_2 -связей. Числа около спектров соответствуют времени ДГГ (в min). Вертикальная стрелка отмечает положение дополнительного максимума (затенен), возникающего при ДГГ.

лебаниями CH -связей [15]. Однако соотношение интенсивностей этих линий в дублете, как видно, изменяется при возрастании времени ДГГ. Относительная интенсивность дублета при этом также возрастает. Кроме того, уже после первых минут обработки появляется небольшой максимум справа от основного дублета: он затенен и отмечен стрелкой. Его появление может быть обусловлено формированием ароматических соединений в модифицированном слое образцов [16].

4. Обсуждение эксперимента и результатов моделирования

Результаты оптических экспериментов показывают, что формирующаяся при химическом ДГГ углеродсодержащая нанофаза обладает необычными оптическими свойствами: она резонансно поглощает свет в видимой и ближней ультрафиолетовой области спектра. Предположительно этот эффект обусловлен присоединенными к углеродным кластерам атомами водорода (или водородсодержащими радикалами). Наличие водорода в структуре нанофазы подтверждается экспериментальными результатами по ИК-спектроскопии. Проведенное моделирование подтвердило справедливость этого предположения.

Предварительные расчеты показали [8], что в целом дисперсия электронов в валентной зоне углеродной цепи с водородом соответствует дисперсии электронов

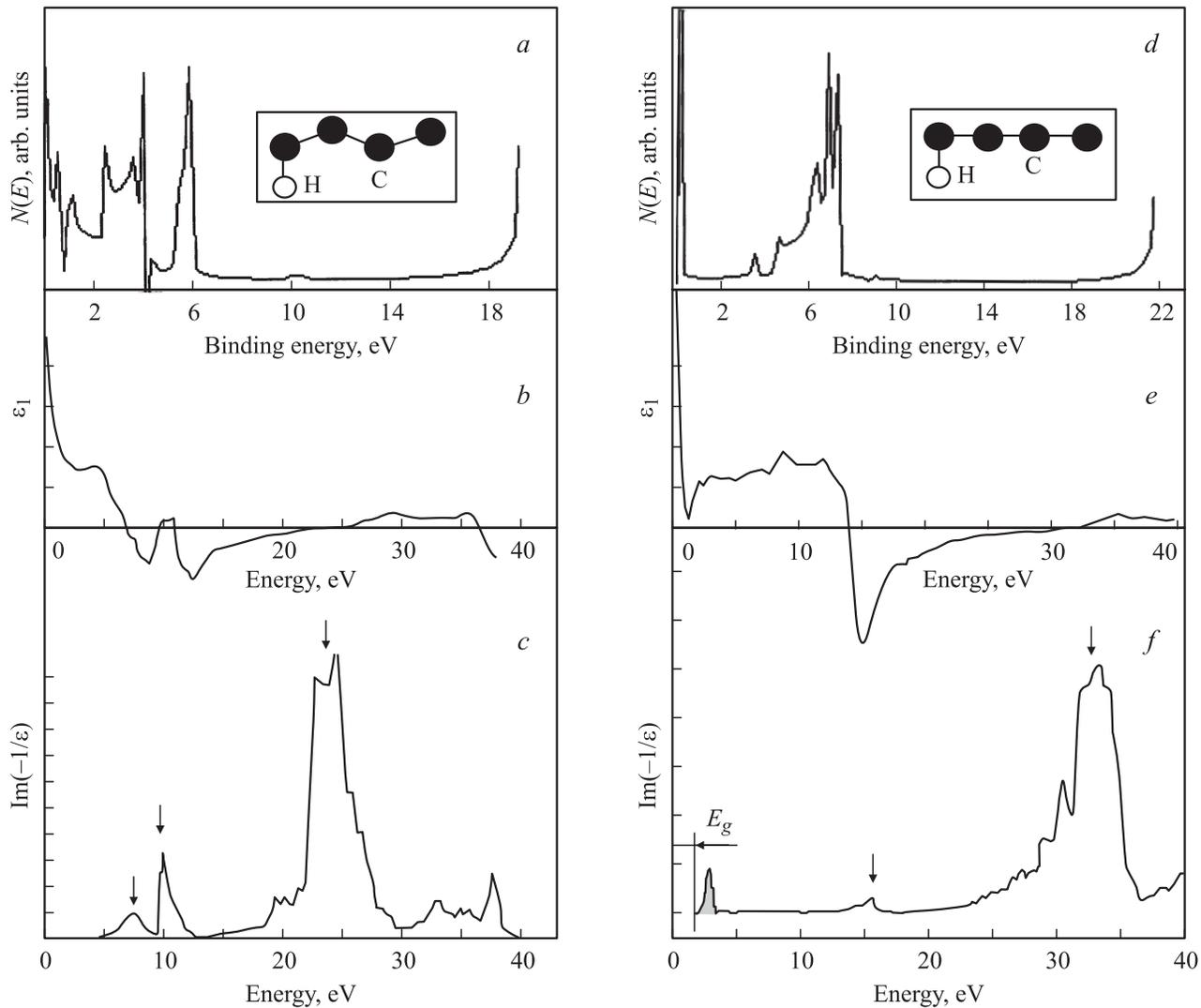


Рис. 4. Энергетическая зависимость плотности электронных состояний $N(E)$ в валентной зоне углеродных цепочек с присоединенным водородом (*a, d*), действительной части диэлектрической функции ε_1 (*b, e*) и функции потерь $\text{Im}(-1/\varepsilon)$ (*c, f*). На вставках схематически показаны расширенные элементарные ячейки. E_g — энергия, соответствующая запрещенной зоне нанокластера. Вертикальные стрелки показывают энергии появления особенностей в спектрах потерь.

в карбине [17]. Ширина валентной полосы (19–22 eV) и распределение электронов вблизи ее дна оказались такими же, как в других аллотропных формах конденсированного углерода [5].

Часть результатов моделирования представлена на рис. 4, *a* и *d* в виде зависимости плотности состояний $N(E)$ от энергии связи в валентной зоне для двух различающихся конформацией углеродных цепочек с присоединенным водородом (см. вставки в верхней части рис. 4). На рисунке приведены также энергетические зависимости действительной части диэлектрической функции ε_1 (рис. 4, *b* и *e*) и функции потерь $\text{Im}(-1/\varepsilon)$ (рис. 4, *c* и *f*).

Положение максимумов плотности электронных состояний $N(E)$ в верхней части валентной зоны, как видно, определяется способом конформации углерод-

ной цепи. Эти максимумы формируются суперпозицией электронных состояний H -подзоны, π_1 - и π_2 -подзон, а также p -состояниями верхнего края σ -подзоны. Как следствие, изменяются те оптические характеристики (ε_1 и ε_2), которые обусловлены межзонными переходами из верхней части валентной зоны в свободные состояния зоны проводимости нанокластера. На рис. 4, *b* представлена энергетическая зависимость действительной части диэлектрической функции ε_1 для зигзагообразной углеродной цепи. В ультрафиолетовой части спектра (энергетический интервал 7–12 eV) выявились немонотонности ε_1 . Однако они отсутствуют в спектре ε_1 неконформированной кумуленоподобной углеродной цепи (рис. 4, *e*). Наоборот, в ближней ИК- и видимой части спектра (энергетический интервал 1–2 eV) немонотонности ε_1 присутствуют для кумуленоподобной уг-

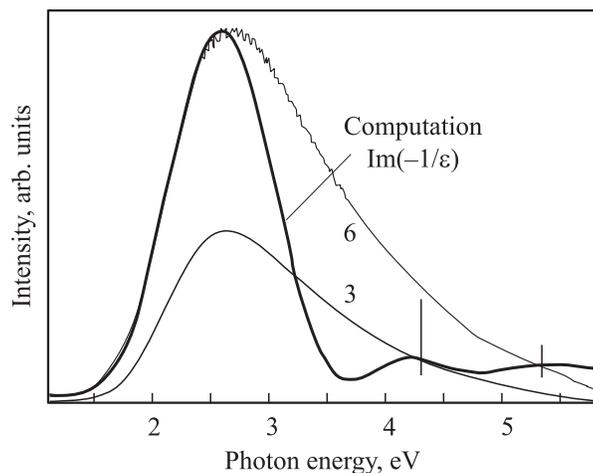


Рис. 5. Расчетный и экспериментальные спектры оптического поглощения. Числа около экспериментальных спектров означают время обработки поверхности (в min). Вертикальные черточки отмечают энергетическое положение дополнительных особенностей в расчетной функции потерь $\text{Im}(-1/\epsilon)$.

леродной цепи, но не обнаружены для зигзагообразной. Этим немонотонностям в спектральной зависимости действительной части диэлектрической функции ϵ_1 соответствуют максимумы в энергетической зависимости функции потерь $\text{Im}(-1/\epsilon)$ (рис. 4, *c* и *f*). Один из этих максимумов $\text{Im}(-1/\epsilon)$ (он затенен на рис. 4, *f*) как раз зафиксирован в проведенных оптических экспериментах (рис. 1).

Сопоставление расчетной функции потерь и экспериментальной кривой резонансного поглощения представлено на рис. 5 в интервале энергий 1–6 eV (для примера выбран образец, обработанный в течение 6 min). Обе кривые нормированы по высоте главного максимума. В части спектра с левой стороны от резонансного максимума согласие с расчетной кривой вполне удовлетворительное. Единственным подгоночным параметром, который использован при сопоставлении экспериментального спектра с расчетной функцией потерь, являлась ширина запрещенной зоны E_g в энергетическом спектре кумуленоподобной цепочки. Предварительные расчеты показали, что в кумуленоподобной структуре с водородом энергетическая щель E_g немонотонно зависит от количества присоединенного к цепи водорода. В случае четырехатомной расширенной ячейки с одним присоединенным атомом водорода, показанной на вставке к рис. 4, *d*, энергетическая щель составляла $E_g = 1.45$ eV. Однако наилучшее согласие с опытом, продемонстрированное на рис. 5, получено при значении ширины запрещенной зоны $E_g = 1.55$ eV, что лишь на 7% отличается от расчетного значения. Вертикальные черточки на рис. 5 отмечают энергетическое положение двух дополнительных особенностей $\text{Im}(-1/\epsilon)$ при энергиях ≈ 4.3 и ≈ 5.3 eV. Аналогичные особенности можно обнаружить также и в экспериментальном спектре поглощения

при этих же энергиях. Для этого достаточно дважды продифференцировать экспериментальный спектр.

5. Заключение

В настоящей работе представлены и проанализированы результаты экспериментальных и теоретических исследований оптического поглощения неравновесной углеродсодержащей нанопазы, образовавшейся на поверхности ПВДФ в первые минуты начала его химического модифицирования. Экспериментально исследованы спектры поглощения системы полимер–нанопазы в спектральном интервале длин волн 200–1200 nm. Изучена резонансная составляющая спектров оптического поглощения образцов с разным временем химобработки. Максимум поглощения находится в видимой области спектра (энергия фотонов 2.7–3 eV). Исследованы колебательные спектры поглощения в широком спектральном диапазоне 550–4000 cm^{-1} . В частности, анализ ИК-спектров показал, что образовавшаяся фаза кумуленоподобна с двумя типами двойных углерод–углеродных связей. Она содержит присоединенный к углеродной цепи водород или водородсодержащие радикалы.

Полуэмпирическим методом сильной связи осуществлено моделирование зонной структуры и оптического поглощения углеродсодержащей нанопазы. Показано, что наилучшее согласие с оптическими экспериментами может быть получено для модельной кумуленоподобной цепи с небольшим содержанием водородоподобных радикалов.

В первые минуты после начала химобработки полимера электронные структуры подложки и образовавшейся фазы взаимосвязаны. Вследствие этого суммарное электронное строение такой коррелированной системы представляет суперпозицию электронных состояний подложки и нанопазы: электронный спектр углеродной нанопазы локализован в энергетической щели ПВДФ.

Список литературы

- [1] D. Barriet, T.R. Lee. Current opinion in colloid and interface science **8**, 236 (2003).
- [2] Р.Б. Хайман, С.Е. Евсюков. Природа **8**, 66 (2003).
- [3] M. Koos, M. Veres, S. Toth, M. Fuole. Carbon, the future material for advanced technology applications / Eds G. Messina, S. Santagello. Springer, Berlin–Heidelberg (2006). 400 p.
- [4] C. Lenardi, M. Marino, E. Barborini. Eur. Phys. J. B **46**, 441 (2005).
- [5] Е.М. Байтингер. Электронная структура конденсированного углерода. Изд-во УрГУ, Свердловск (1988). 152 с.
- [6] Е.М. Байтингер, С.Г. Гагарин. Изв. вузов. Физика **7**, 24 (1989).

- [7] M. Springborg. Carbyne and carbynoid structures / Eds R.B. Heimann, S.E. Evsyukov, L. Kavan. Kluwer. Academic Publ., Dordrecht (1999). P. 215.
- [8] И.В. Воинкова, Е.М. Байтингер. Изв. вузов. Физика *12* 45 (2006).
- [9] Yu.P. Kudryavtsev. Carbyne and carbynoid structures / Eds R.B. Heimann, S.E. Evsyukov, L. Kavan. Kluwer. Academic Publ., Dordrecht (1999). P. 39.
- [10] Л.В. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. Физика полупроводников. Наука, М. (1977). 672 с.
- [11] P. Jarillo-Herrero, S. Sarmaz, C. Dekker. Nature **429**, 389 (2004).
- [12] H. Raether. Excitation of plasmons and interband transitions by electrons. Springer-Verlag, Berlin (1980). P. 192.
- [13] L. Vitali, M.A. Schneider, K. Kern. Phys. Rev. B **69**, 121 414 (2004).
- [14] J. Maultzsch, S. Reich, C. Tomsen. Phys. Rev. Lett. **92**, 075 501 (2004).
- [15] W. Manner, L.H. Dubois, G.S. Girolami, R.G. Nuzzo. J. Phys. Chem. B **102**, 2391 (1998).
- [16] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh. Spectroskopische Methoden in der organischen Chemie. Thieme, H.Y. (1984). P. 455.
- [17] Y.P. Kudryavtsev, E.M. Beitinger, F.F. Kugeev, Y.V. Korshak, S.E. Evsyukov. J. Electron Spectroscopy Related Phenomena **50**, 295 (1990).