

# 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 нанопокрывом. 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 нанопленки 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  $\text{cm}^{-1}$ . Разрешение спектральных линий составляло 1–2  $\text{cm}^{-1}$ .

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  $\sigma$ -типа и две  $\pi$ -типа. При вычислениях использован принцип „зеркальности зон“, или электрон-дырочной симметрии [11].

После нормировки энергетической зависимости  $J(E)$  вычислена мнимая часть диэлектрической функции  $\varepsilon_2$ :

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

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  $\varepsilon_1$ . Нули действительной части диэлектрической функции  $\varepsilon_1$  определяют резонансную энергию межзонных переходов и плазменную энергию.

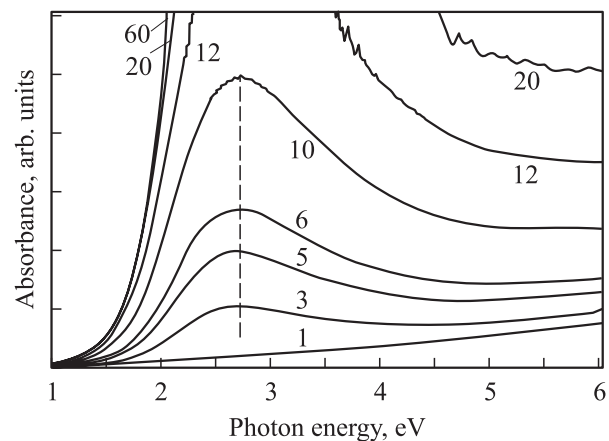
Величиной, которая непосредственно сопоставляется с экспериментальными спектрами поглощения света, является функция потерь [12]. Она определена стандартно по формуле

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

### 3. Результаты экспериментов

На рис. 1 представлены результаты изучения оптического поглощения образцов, полученных из ПВДФ при ДГТ. Интервал длин волн  $\lambda$ , 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  $\approx 2.7$  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

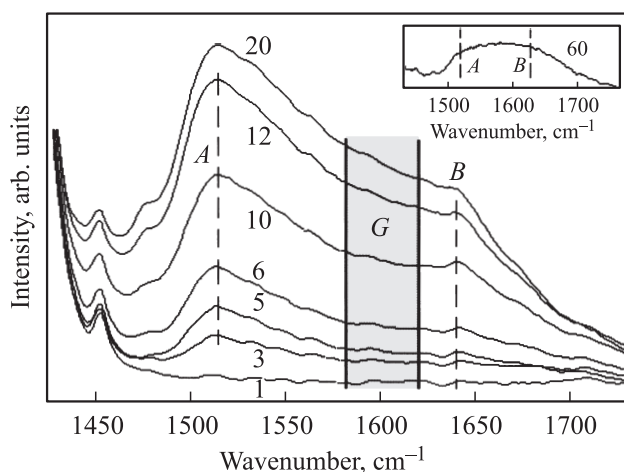


**Рис. 1.** Зависимость поглощения света пленками от энергии фотонов после химического дегидрогалогенирования. Числа около кривых означают время ДГТ (в min).

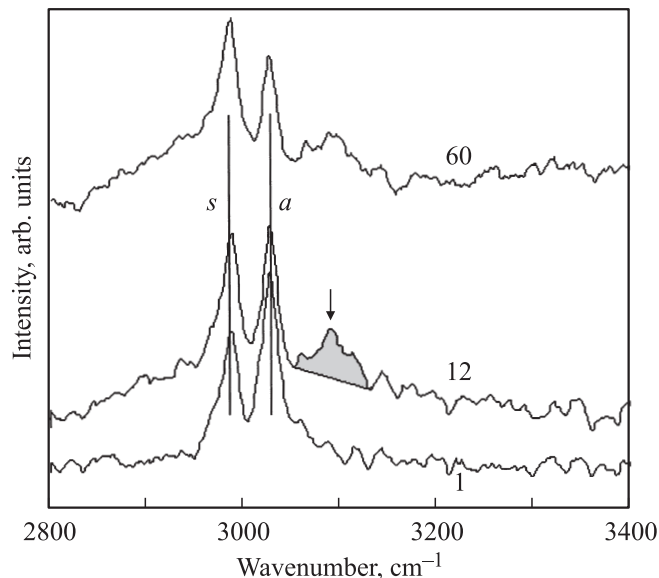
микрон. Поэтому в начальный период химобработки поверхности ПВДФ вклад образовавшейся на поверхности углеродсодержащей фазы в ИК-спектры невелик. Тем не менее имеется спектральный интервал  $1400\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ , в котором существенны изменения, обусловленные химическими процессами, протекающими 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* ( $1520\text{ cm}^{-1}$ ) и *B* ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ) 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.



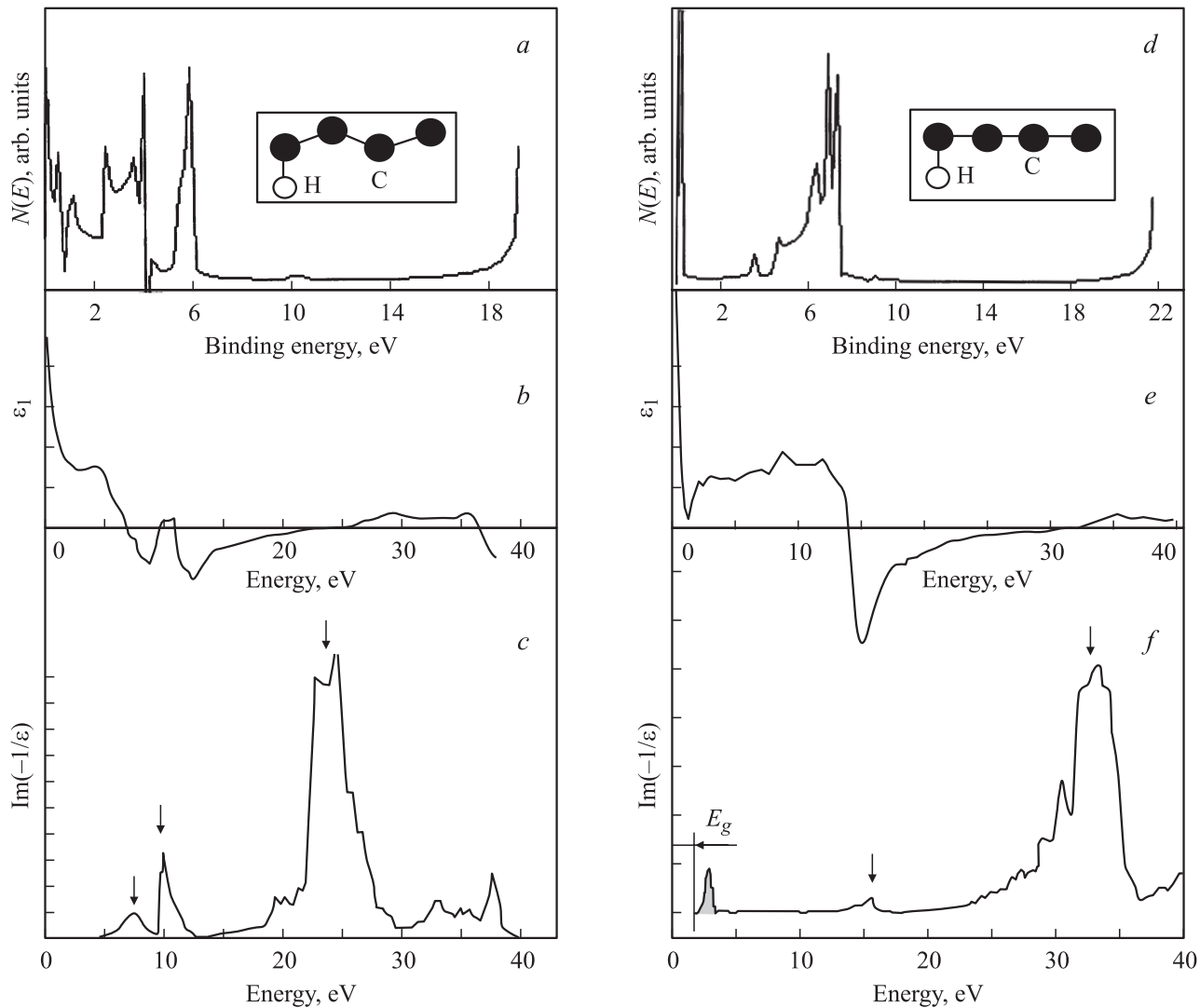
**Рис. 3.** Спектры ИК-поглощения исследованных образцов в интервале волновых чисел  $2800\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ , соответствующем колебаниям  $\text{CH}_2$ -связей. Вертикальные линии отмечают положение максимумов, связанных с симметричными (*s*) и антисимметричными (*a*) колебаниями  $\text{CH}_2$ -связей. Числа около спектров соответствуют времени ДГГ (в min). Вертикальная стрелка отмечает положение дополнительного максимума (затенен), возникающего при ДГГ.

лебаниями  $\text{CH}$ -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



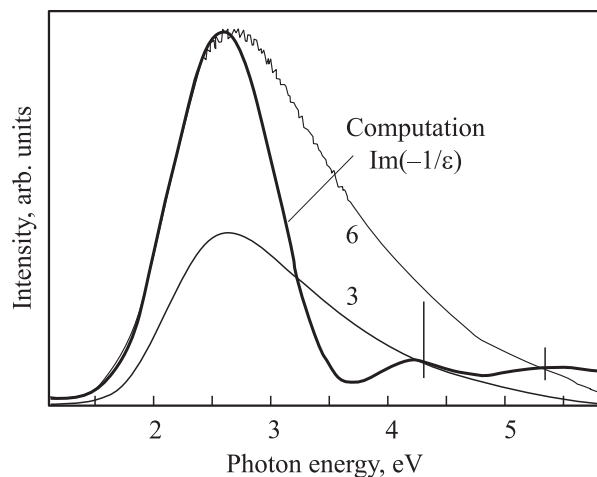
**Рис. 4.** Энергетическая зависимость плотности электронных состояний  $N(E)$  в валентной зоне углеродных цепочек с присоединенным водородом (*a, d*), действительной части диэлектрической функции  $\varepsilon_1$  (*b, e*) и функции потерь  $\text{Im}(-1/\varepsilon)$  (*c, f*). На вставках схематически 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  $\varepsilon_1$  (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,  $\pi_1$ - и  $\pi_2$ -подзон, а также  $p$ -состояниями верхнего края  $\sigma$ -подзоны. Как следствие, изменяются те оптические характеристики ( $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ ), 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  $\varepsilon_1$  для зигзагообразной углеродной цепи. В ультрафиолетовой части спектра (энергетический интервал 7–12 eV) выявились немонотонности  $\varepsilon_1$ . Однако они отсутствуют в спектре  $\varepsilon_1$  неконформированной кумуленоподобной углеродной цепи (рис. 4, *e*). Наоборот, в ближней ИК- и видимой части спектра (энергетический интервал 1–2 eV) немонотонности  $\varepsilon_1$  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  $\epsilon_1$  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  $\approx 4.3$  и  $\approx 5.3$  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  $\text{cm}^{-1}$ . 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, Н.У. (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).