

Об аллотропном составе аморфного углерода

© С.Г. Ястребов[¶], В.И. Иванов-Омский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 10 октября 2006 г. Принята к печати 24 октября 2006 г.)

С помощью представлений о неоднородном уширении спектральных линий основных осцилляторов, ответственных за формирование спектра, проведен анализ экспериментальных зависимостей дисперсии мнимой части диэлектрической проницаемости аморфного углерода. Оказалось, что четыре типа осцилляторов вносят вклад в эту зависимость. Первые три типа представляют электронные переходы из основного состояния энергетического спектра π - и σ -электронов аморфного углерода в возбужденное. Четвертый тип связан с поглощением электромагнитного излучения свободными носителями заряда. Определены абсолютные значения квадратов плазменных частот осцилляторов, и с их помощью рассчитана относительная доля атомов с sp^2 -связями, образующих остов аморфного углерода. Сделанная оценка находится в хорошем согласии с теоретическими предсказаниями для аморфного углерода той же плотности, что и исследуемый материал. Выявлена зависимость относительной доли атомов с sp^2 -связями, содержащихся в аморфном гидрогенизированном углероде, от температуры отжига. Разработанный метод применен также для анализа нормализованной кривой экстинкции света межзвездной средой. Выявлен вклад в экстинкцию двух разновидностей межзвездной материи.

PACS: 61.43.Dq, 61.46.Df, 61.48.+c, 78.40.Pg, 78.40.Ri, 81.40.Tv

1. Введение

Благодаря примечательным свойствам электронной оболочки атомы углерода могут связываться друг с другом с помощью гибридизации различного типа, что обуславливает разнообразие валентных связей, образующих скелет аморфного углерода, и соответственно ставит проблему определения удельной доли атомов углерода в той или иной валентной конфигурации (проблему определения аллотропного состава). Во многих практически важных случаях эта проблема обычно сводится к задаче определения доли электронов, участвующих в формировании валентных связей π и σ в данной углеродной системе, или, в других терминах, оценке в них концентраций атомов углерода в sp^2 - и sp^3 -валентных состояниях; sp^1 -валентными состояниями, как правило, пренебрегают. Подобные оценки получили широкое распространение как критерий классификации аморфного углерода различной плотности и с различным содержанием водорода [1].

С целью классификации ранее, как правило, также использовалась упрощенная модель энергетического спектра неупорядоченного полупроводника, так называемая модель Тауца [2]. Эта модель действительно неплохо описывает край оптического поглощения аморфного углерода и позволяет оценить величину оптической энергетической щели материала для последующего сравнения материалов друг с другом [3,4]. Однако оказалось, что для углеродных композиций этот способ приводит к неоднозначности, поскольку оценки величины края оптического поглощения для материалов различных групп, с различной технологической предысторией и содержанием водорода, в целом ряде случаев совпадают. Сказанное подтверждается, например, сравнением данных работ [3,4] и [5,6]. Пути преодоления отме-

ченного недостатка лежат в исследовании дисперсии мнимой части диэлектрической функции вдали от края поглощения [5,6]. Дисперсию диэлектрической функции аморфного углерода можно восстановить в актуальной области, исследуя, например, спектры характеристических потерь электронов, измеряемых в так называемой низкоэнергетической области спектра [1]. Наиболее последовательно результаты, полученные с применением этого метода, изложены в работе [7]. Принципиально важным в работе [7] явилось предложение метода оценки относительной концентрации атомов углерода в sp^2 -валентных состояниях, извлекаемой из соотношения квадратов плазменных частот π - и σ -электронов, определяемых с использованием правила сумм. Однако величина относительной концентрации атомов углерода в sp^2 -валентных состояниях, оцененная в этой работе, оказалась значительно заниженной по сравнению с предсказаниями для аморфного углерода с аналогичной плотностью [8]. В связи с этим в настоящей работе предложен метод анализа мнимой части диэлектрической функции, восстановленной по экспериментальным данным работы [7]. Метод обеспечивает не противоречащую данным работы [8] оценку величины относительной концентрации атомов углерода в sp^2 -валентных состояниях. Обсуждается также возможность применения развитого метода для определения аллотропного состава гранул космической пыли из анализа нормализованного спектра экстинкции света межзвездной средой [9,10].

2. Модель оптических свойств аморфного углерода

Выражение для спектрального аналога коэффициента поглощения, названного после выполненной нами ранее перенормировки эффективной плотностью состояний

[¶] E-mail: yastrebov@mail.ioffe.ru

осцилляторов ν [11], можно записать в виде

$$\nu(\hbar\omega) = \sum_j^N \nu_j(\hbar\omega), \quad (1)$$

$$\nu_j(\hbar\omega) = \frac{2}{\pi} \hbar\omega \kappa_j''(\hbar\omega),$$

где ν_j — эффективная плотность состояний осцилляторов j -го типа, $\hbar\omega \equiv \varepsilon$ — энергия фотонов, κ_j'' — мнимая часть диэлектрической функции осцилляторов j -го типа, N — число типов осцилляторов, вносящих вклад в экспериментальный спектр. Аморфный углерод представляет собой пример неупорядоченной среды, поэтому для описания его оптических свойств естественно использовать модель неоднородного уширения [12] эффективной плотности состояний таких осцилляторов. Сказанное означает, что величина ν_j распределена по гауссову закону, который здесь запишем в виде

$$\nu_j(\hbar\omega) = \frac{A_j \sqrt{2}}{w_j \sqrt{\pi}} \exp \left[-2 \frac{(\hbar\omega - \varepsilon_{0j})^2}{w_j^2} \right], \quad (2)$$

где A_j — площадь, охватываемая кривой распределения, w_j — двойное стандартное отклонение, ε_{0j} — наиболее вероятное значение энергии, соответствующее собственной частоте осциллятора j -го типа. Примем во внимание правило сумм [13], связывающее $\nu_j(\varepsilon)$ и энергию коллективных колебаний осцилляторов j -го типа $\hbar\omega_{pj}$:

$$(\hbar\omega_{pj})^2 = \int_0^\infty \nu_j(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (3)$$

Здесь $\hbar\omega_{pj} = \hbar(4\pi N_j e^2 / m_j)^{1/2}$, ω_{pj} — плазменная частота осцилляторов j -го типа, N_j — удельное число осцилляторов, участвующих в коллективных колебаниях j -го типа, m_j — эффективная масса частицы j -го типа, совершающей колебания в поле электромагнитной волны. Очевидно, что из (2) и (3) следует $A_j = (\hbar\omega_{pj})^2$.

В основу развиваемого далее метода анализа дисперсии эффективной плотности состояний аморфного углерода положим упрощающее предположение о том, что в нее вносят вклад осцилляторы трех типов, т.е. $N = 3$ в выражении (1). Вклады осцилляторов двух первых типов (с частотами ω_{p1} , ω_{p2}) можно связать с возбуждением подсистемы π -электронов, изолированных в единичных графеновых кольцах, искаженных аморфизацией. Такие кольца или их фрагменты являются наиболее часто встречающимися элементами структуры аморфного углерода, как это следует из анализа свойств ее моделей, графические представления которых приведены в работе [8]. Поэтому качественно рассмотрим влияние аморфизации, приводящей к флуктуациям межатомных расстояний и валентных углов в графеновых кольцах, на формирование их электронной структуры. В качестве модели единичного графенового кольца рассмотрим молекулу бензола. Про бензол известно, что два типа переходов, один из которых электронно-колебательный,

а другой чисто электронный, вносят вклад в поглощение электромагнитного излучения (иными словами, это запрещенные и разрешенные переходы в кольце). К числу электронно-колебательных (запрещенных) относятся переходы типа ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ [14], энергия перехода ~ 4.7 эВ [15], и переходы ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^2B_{2u}$ [14], энергия перехода ~ 6.2 эВ [15]. Запрет частично снимается из-за искажения симметрии идеального графенового кольца колебаниями атомов углерода, вследствие чего в указанных областях спектра наблюдаются серии слабых полос поглощения. Разрешенными оказываются переходы типа ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$ (энергия перехода ~ 6.9 эВ [15]), интенсивность соответствующей им полосы поглощения в экспериментальном спектре оказывается на несколько порядков больше, чем для электронно-колебательных переходов [14,15].

По сравнению с молекулой бензола межатомные расстояния между соседними атомами в графеновых кольцах молекулярных элементов аморфной структуры флуктуируют [8]. Поэтому соответствующие правила отбора, связанные с симметрией шестизвенного кольца [14], должны претерпевать в этом случае дальнейшее смягчение. Кроме того, в аморфной структуре благодаря флуктуациям межатомных расстояний следует ожидать флуктуации интегралов перекрытия [14], определяющих энергию взаимодействия соседних атомов углерода в кольце. Эти обстоятельства могут привести к эффектам трех типов. Во-первых, в аморфной структуре по сравнению с бензолом может значительно возрасти интенсивность оптического поглощения в спектральной области, соответствующей электронно-колебательным переходам молекулярного бензола. Во-вторых, могут измениться собственные энергии электронных состояний и, следовательно, энергии оптических переходов. В-третьих, спектральные линии должны претерпеть значительное уширение. К подобным явлениям может приводить также делокализация π -электронов единичных графеновых колец при их сближении [14].

Вклад осцилляторов третьего типа припишем возбуждению подсистемы σ -электронов sp^2 - и sp^3 -составляющих аморфного углерода (разрешенным чисто электронным переходам) [16].

Вполне очевидно, что теперь правило сумм должно содержать вклады осцилляторов всех трех типов:

$$(\hbar\omega_{\sigma+\pi}^*)^2 = \int_0^\infty \sum_j^N \nu_j(\hbar\omega) d\hbar\omega, \quad (4)$$

$\hbar\omega_{\sigma+\pi}^*$ — так называемая энергия $(\sigma + \pi)$ -плазмона.

Теперь, используя представления о том, что 4 валентных электрона каждого атома углерода участвуют в формировании sp^2 -связи, можно прямо записать выражение, связывающее относительную долю атомов с sp^2 -связями, x_{sp^2} , и квадратами соответствующих плазменных энергий:

$$x_{sp^2} = \frac{4(\hbar\omega_\pi)^2}{(\hbar\omega_{\sigma+\pi}^*)^2}, \quad (5)$$

где $(\hbar\omega_\pi)^2 = (\hbar\omega_{p1})^2 + (\hbar\omega_{p2})^2$.

Здесь по умолчанию предполагается, что эффективные массы электронов, входящие в выражение для энергии коллективных колебаний осцилляторов, равны друг другу. Справедливость этого предположения будет рассмотрена далее.

3. Анализ оптических свойств аморфного углерода, синтезированного в лабораторных условиях

Для демонстрации применения нашего метода далее проведено исследование данных, приведенных в работе [7] для образца, синтезированного под номером 3 и подвергнутого последующему отжигу в вакууме в течение 4 ч при температуре 540°С. Выбор нами образца для анализа определялся минимальным содержанием в нем водорода, поскольку известно, что в процессе отжига связанный водород покидает матрицу аморфного углерода [17]. Условие отсутствия водорода в образце определялось необходимостью сравнения его аллотропного состава с литературными данными, известными для различных модификаций аморфного углерода, не содержащего водород. Мнимая часть диэлектрической функции выбранного образца определялась в работе [7] с помощью математической обработки спектров характеристических потерь электронов, измеренных в геометрии

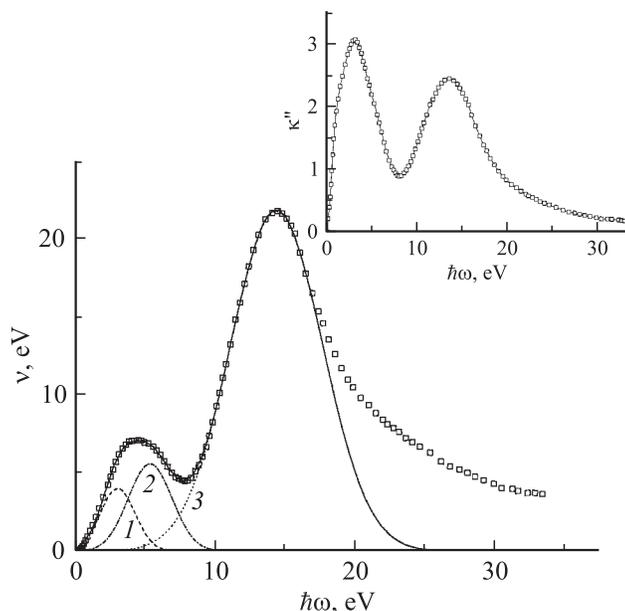


Рис. 1. Эффективная плотность состояний осцилляторов, формирующих спектр мнимой части диэлектрической функции (образец 3 из работы [7]). 1, 2, 3 — расчет по формулам (1) и (2) с параметрами табл. 1 для неоднородно уширенных линий поглощения осциллятора первого, второго и третьего типа соответственно. Сплошной линией показан суммарный вклад неоднородно уширенных спектральных линий в поглощение электромагнитного излучения аморфным углеродом. На вставке — спектр мнимой части диэлектрической функции из [7].

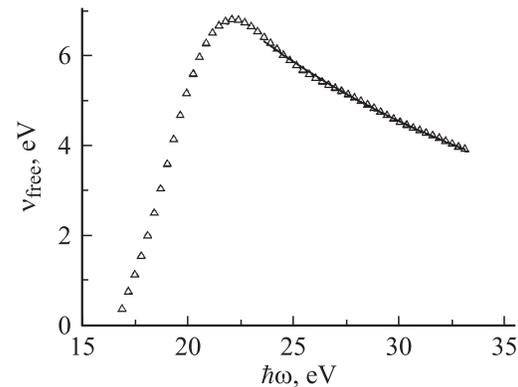


Рис. 2. Разность между экспериментальной эффективной плотностью состояний осцилляторов, формирующих спектр мнимой части диэлектрической функции аморфного углерода [7], и суммарным вкладом трех осцилляторов (рис. 1). Сплошная линия на участке 23–33 эВ — расчет согласно (6) с параметрами $\hbar\omega_{\sigma+\pi} = (22.14 \pm 0.06)$ эВ и $\tau_0/\hbar = (0.056 \pm 0.001)$ эВ⁻¹.

рии на пропускание. На рис. 1 показан ход зависимости эффективной плотности состояний осцилляторов, полученный умножением мнимой части диэлектрической функции κ'' из [7] (изображена на вставке к рисунку) на величину $(2/\pi)\hbar\omega$.

Нетрудно видеть, что эффективная плотность состояний осцилляторов достаточно хорошо описывается в основной части спектра тремя гауссовыми контурами. Сам по себе этот факт свидетельствует в пользу принятого подхода. Параметры гауссовых контуров выражений (1) и (2), оцененные с помощью метода наименьших квадратов в спектральной области 0–17 эВ, представлены в табл. 1. Там же приведены расчетные значения выражений (4) и (5) значения $\hbar\omega_{\sigma+\pi}^*$ и x_{sp^2} . Наличие расхождения между расчетом и экспериментом в области высоких энергий (см. рис. 1) может быть связано с возбуждением и делокализацией валентных электронов скелета аморфного углерода. Количественно это расхождение представлено на рис. 2 как $v_{\text{free}}(\hbar\omega)$ — разность экспериментальных данных и суммы трех гауссовых контуров, выделенных на рис. 1. Представляется естественным описывать данные в области высокоэнергетического хвоста в модели Друде [18]:

$$v_{\text{free}}(\hbar\omega) = \frac{2}{\pi} \frac{(\hbar\omega_{\sigma+\pi})^2 \tau_0/\hbar}{1 + (\hbar\omega)^2 \tau_0^2/\hbar^2}. \quad (6)$$

Наилучшее согласие эффективной плотности состояний v_{free} (6) с экспериментальными данными на рис. 2 получается при значении энергии $(\sigma + \pi)$ -плазмона $\hbar\omega_{\sigma+\pi} = (22.14 \pm 0.06)$ эВ и значении времени релаксации момента количества движения $\tau_0/\hbar = (0.056 \pm 0.001)$ эВ⁻¹. Заметим, что значение $\hbar\omega_{\sigma+\pi}$, полученное при использовании выражения (6), оказывается близким к аналогичной величине, известной для исследуемого образца из анализ спектров характеристических потерь электронов и, по данным работы [7], равной 21.6 эВ.

Таблица 1. Параметры гауссовых контуров (1), (2), описывающих спектр аморфного углерода, энергия $(\sigma + \pi)$ -плазмона и доля sp^2 -фазы (образец 3 из работы [7])

$A_1 = 12.56 \pm 2.4$ эВ	$w_1 = 2.41 \pm 0.10$ эВ	$\epsilon_{01} = 3.07 \pm 0.13$ эВ
$A_2 = 21.91 \pm 2.52$ эВ	$w_2 = 3.06 \pm 0.17$ эВ	$\epsilon_{02} = 5.39 \pm 0.17$ эВ
$A_3 = 178.91 \pm 0.69$ эВ	$w_3 = 6.537 \pm 0.03$ эВ	$\epsilon_{03} = 14.42 \pm 0.01$ эВ
$\hbar\omega_{\sigma+\pi}^* = 14.6 \pm 0.3$ эВ, $x_{sp^2} = 0.65 \pm 0.09$		

Обратим внимание на различие энергий $(\sigma + \pi)$ -плазмона $\hbar\omega_{\sigma+\pi}^*$ и $\hbar\omega_{\sigma+\pi}$: если анализ дисперсии эффективной плотности состояний в области 0–17 эВ дает значение энергии $\hbar\omega_{\sigma+\pi}^* = (14.6 \pm 0.3)$ эВ, то анализ высокоэнергетического хвоста с помощью выражения (6) дает значение $\hbar\omega_{\sigma+\pi} \approx 21.6$ эВ. Кажущееся противоречие может быть устранено, если принять во внимание возможное различие эффективных масс свободных электронов и электронов, участвующих в переходах из основного состояния энергетического спектра аморфного углерода в возбужденное. Следует отметить также, что вклад осциллятора в модели Друде должен быть исключен из правила сумм для оценки аллотропного состава. В этом

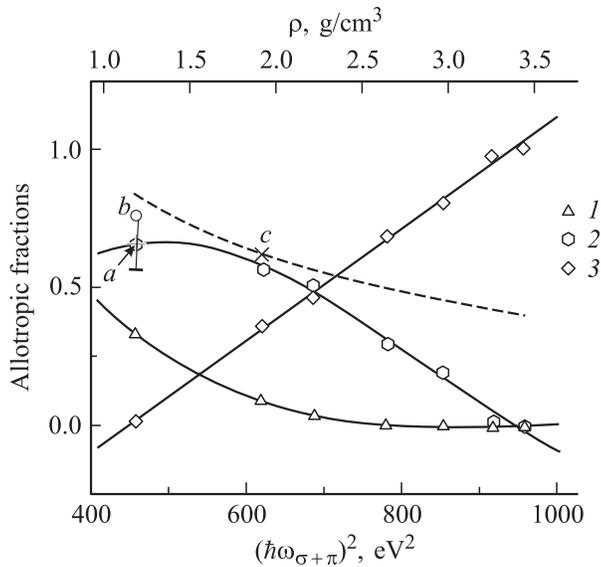


Рис. 3. Зависимость наиболее вероятного аллотропного состава аморфного углерода от квадрата энергии $(\sigma + \pi)$ -плазмона. 1, 2, 3 — относительные концентрации sp^1 -, sp^2 - и sp^3 -составляющих аморфного углерода по данным [8]; сплошные линии — полиномиальная интерполяция. *a* — доля sp^2 -фазы, определенная из анализа дисперсии эффективной плотности состояний осцилляторов, формирующих спектр мнимой части диэлектрической функции аморфного углерода (образец 3 из [7]), проведенного в настоящей статье. Точки *b*, *c* отмечают количество sp^2 -фазы в гранулах межзвездной разновидности аморфного углерода первого и второго типа соответственно. Штриховая линия показывает ход зависимости относительной доли атомов с sp^2 -связями, рассчитанной с использованием выражения (5) при подстановке $\hbar\omega_{\sigma+\pi}$ вместо $\hbar\omega_{\sigma+\pi}^*$ и значении плазменной частоты $\hbar\omega_{\pi} \approx 9.82$ эВ.

основное отличие нашего подхода оценки аллотропного состава от подхода, предложенного в работе [7].

Из табл. 1 видно, что $x_{sp^2} = (0.65 \pm 0.09)$, т.е. аллотропный состав обогащен sp^2 -фазой, причем полученное значение существенно превышает аналогичную оценку x_{sp^2} , полученную в работе [7]. Независимая оценка аллотропного состава аморфного углерода может быть выполнена с помощью сравнения плотности этого материала с литературными данными. В работе [8] наиболее вероятные конфигурации атомов, формирующие скелет аморфного углерода, в диапазоне изменения плотности от 1.2 до 3.5 г/см³ моделировались методами молекулярной динамики. На рис. 3 по этим данным построена диаграмма, связывающая квадрат энергии $(\sigma + \pi)$ -плазмона и наиболее вероятный аллотропный состав аморфного углерода. Из рисунка видно, что значению плотности $\rho = 1.2$ г/см³ (точка *a* на рис. 3, образец 3 из работы [7]) соответствует состав, в котором $x_{sp^2} \approx 0.67$ и доля sp^1 -фазы $x_{sp^1} \approx 0.33$. Из рисунка также видно, что сделанная нами выше оценка аллотропного состава ($x_{sp^2} \approx 0.65$) весьма близка к теоретическому предсказанию для материала данной плотности ($x_{sp^2} \approx 0.67$). При этом содержание sp^3 -фазы в *a*-С незначительно. Кроме того, оказывается, что отсутствие в описанной выше модели учета возбуждений электронов sp^1 -подсистемы аморфного углерода не приводит к значительной погрешности в определении x_{sp^2} , несмотря на довольно высокое содержание sp^1 -фазы в исследуемом материале. По-видимому, возбуждения электронов sp^1 -фазы аморфного углерода оптически активны в области высоких энергий фотонов, приписанной нами выше элементарным возбуждениям подсистемы σ -электронов аморфного углерода.

4. Анализ наблюдательных астроспектрометрических данных

На рис. 4 представлена зависимость нормализованной кривой экстинкции света межзвездной среды. Здесь к наблюдательным данным для соблюдения условия неотрицательности коэффициента поглощения ($\nu(\hbar\omega) \geq 0$) добавлена константа *C* (выбор константы *C* описан в работе [19]). Обращает на себя внимание внешнее подобие спектров поглощения межзвездной среды и аморфного углерода. Поэтому метод, разработанный нами выше для исследования оптических свойств

Таблица 2. Параметры гауссовых контуров (1), (2), описывающих астрономические наблюдательные данные и оценки доли sp^2 -фазы

$A_1 = 8.2 \pm 5.51$	$w_1 = 2.52 \pm 0.41 \text{ эВ}$	$\epsilon_{01} = 3.17 \pm 0.22 \text{ эВ}$
$A_2 = 3.57 \pm 0.02$	$w_2 = 1.03 \pm 0.07 \text{ эВ}$	$\epsilon_{02} = 5.67 \pm 0.02 \text{ эВ}$
$A_3 = 30.65 \pm 9.2$	$w_3 = 4.34 \pm 0.77 \text{ эВ}$	$\epsilon_{03} = 6.38 \pm 0.36 \text{ эВ}$
$A_4 = 138.16 \pm 12.92$	$w_4 = 6.79 \pm 0.52 \text{ эВ}$	$\epsilon_{04} = 13.84 \pm 0.24 \text{ эВ}$

$$x_{sp^2} > 0.77$$

Примечание. A_i приведены в относительных единицах.

аморфного углерода, естественно применить для анализа спектра экстинкции межзвездной средой, трактуя его как спектр поглощения.

На рис. 4 представлен результат разложения наблюдательных данных с помощью гауссовых контуров с использованием метода наименьших квадратов. Подгонка параметров осуществлялась для четырех слагаемых выражения (1), т. е. для $N = 4$. Параметры, при которых достигается лучшее соответствие расчета и наблюдательных данных, помещены в табл. 2. Из сравнения табл. 1 и 2 следует, что три спектральные линии осцилляторов с порядковыми номерами 1, 3, 4 дают вклад в поглощение в той же спектральной области, где линии поглощения, присущие рассмотренной выше разновидности аморфного углерода. Близкими оказываются значения положения максимумов в спектре и соответствующие ширины линий. Спектральная линия осциллятора с номером 2 в разложении наблюдательных данных отличается от остальных, поскольку она более чем в 2 раза их уже. Природа этой особенности может быть обусловлена двумя механизмами поглощения, которые мы связываем с двумя разновидностями межзвездной материи, поглощающей электромагнитное излучение.

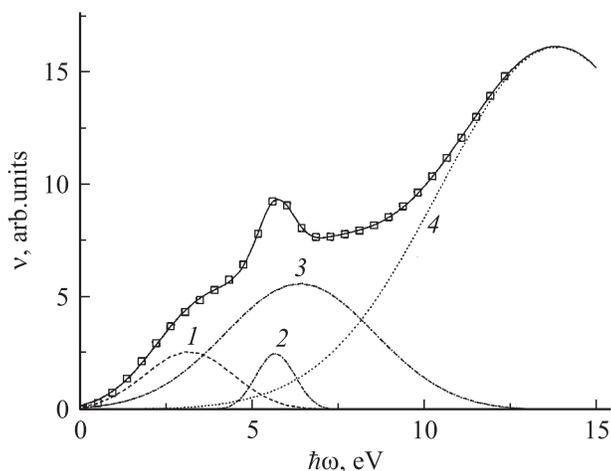


Рис. 4. Нормализованная кривая межзвездной экстинкции света по данным работ [9,10,19] и выделение вкладов четырех типов осцилляторов 1, 2, 3, 4: 1, 3 и 4 соответствуют осцилляторам 1, 2 и 3 рис. 1, 2 — поглощение электромагнитного излучения дипольной модой поверхностного плазмона в наноразмерных частицах межзвездной среды.

Первый механизм представляющий собой поглощение электромагнитного излучения аморфным углеродом, где в качестве молекулярных элементов структуры выступают искаженные аморфизацией единичные графеновые кольца или их агрегаты, не связанные или слабо связанные друг с другом, был рассмотрен выше. Второй механизм — это поглощение электромагнитного излучения дипольной модой поверхностных плазмонов, возбуждаемой в частицах аморфного углерода.

На первый механизм мы обращали внимание ранее в работе [19]. Эту составляющую материи формируют гранулы аморфного углерода, в которых поглощение электромагнитного излучения происходит локально, подобно тому как это имеет место в молекулярных структурах при поглощении излучения видимого и ультрафиолетового диапазонов спектра. Волновые функции соответствующих электронных состояний молекулярных элементов структуры аморфного углерода не перекрываются или слабо перекрываются, и перколяционный кластер для π -электронов не образуется [20].

Теперь остановимся на втором механизме. Вторая составляющая представлена гранулами аморфного углерода, в которых π -электроны графеновых колец локализованы в масштабах всей гранулы, т. е. являются квазисвободными и обеспечивают возможность генерации поверхностных плазмонов, как это имеет место в нанокластерах проводников [21]. Соответствующая спектральная полоса поглощения оказывается неоднородно уширенной, например, вследствие флуктуаций аллотропного состава гранул или их размеров. Анализируя характер этой особенности, можно сделать два важных утверждения. Из того, что в спектре поглощения наблюдается только одна сравнительно узкая полоса поглощения, следует, что форма частиц близка к сферической (если бы частицы имели форму эллипсоидов, в спектре должны были бы проявляться три подобные особенности). Кроме того, размеры частиц составляют величины несколько нанометров, поскольку в случае частиц с размерами, соизмеримыми с длиной волны электромагнитного излучения, наблюдалась бы серия резонансов, связанных с возбуждением поверхностных мультиполей высших порядков [22,23].

Оценим плотность вещества гранул первого типа (осцилляторы 1, 3 и 4 на рис. 4). Для этого применим метод, разработанный нами выше для аморфного углерода. Учитывая специфику наблюдательных

данных, соответствующие плазменные частоты удается оценить только в относительных единицах. Тем не менее такой подход позволяет использовать выражение (5) и тем самым оценить относительную долю sp^2 -фазы в межзвездном веществе как $x_{sp^2} > 0.77$ (точка b на рис. 3). Заметим, что полученная величина также близка к наиболее вероятному содержанию доли sp^2 -фазы, предсказываемому методами вычислительной физики. Из рис. 3 видно, что плотность межзвездной разновидности аморфного углерода первого типа можно оценить как $\sim (1.18-1.2) \text{ г/см}^3$.

Оценим плотность вещества глобул второго типа (осциллятор 2 на рис. 4). С этой целью обратимся к выражению, связывающему энергию поверхностного плазмона $\hbar\omega_l$ и плазменную частоту π -электронной подсистемы материала, $\hbar\omega_\pi$, в гранулах которого он возбуждается, принимая очевидное условие, что гранулы покоятся в вакууме, и принимая для диэлектрической функции материала гранул модель свободных электронов [23]:

$$(\hbar\omega_l)^2 = \frac{(\hbar\omega_\pi)^2}{1 + (l+1)/l}, \quad (7)$$

где l — порядок мультиполя. Для $l = 1$ имеем частоту возбуждения дипольной моды поверхностного плазмона ω_d :

$$(\hbar\omega_d)^2 = \frac{(\hbar\omega_\pi)^2}{3}. \quad (8)$$

Как это следует из табл. 2, резонансная $\hbar\omega_d$ имеет величину $(5.67 \pm 0.02) \text{ эВ}$, что при пересчете на длины волн составляет $(217.6 \pm 0.8) \text{ нм}$. Данное значение с хорошей точностью совпадает с длиной волны 217.5 нм , известной из работ [9,10]. Пользуясь выражением (8), возможно оценить энергию плазменных колебаний в материале, которая оказывается равной $\hbar\omega_\pi \approx 9.82 \text{ эВ}$. Из выражения (5) следует, что энергии $\hbar\omega_\pi$ соответствует множество неупорядоченных углеродных композиций, отличающихся аллотропным составом, обеспечивающим необходимую для возбуждения поверхностного плазмона концентрацию π -электронов. Зависимость x_{sp^2} от энергии $(\sigma + \pi)$ -плазмона, рассчитанная с использованием выражения (5) при подстановке в него $\hbar\omega_{\sigma+\pi}$ вместо $\hbar\omega_{\sigma+\pi}^*$ и значения энергии плазменных колебаний $\hbar\omega_\pi \approx 9.82 \text{ эВ}$, показана на рис. 3 штриховой линией. Из рисунка видно, что рассчитанная зависимость наименее отклоняется от кривой наиболее вероятного содержания sp^2 -фазы в точке c . Нетрудно убедиться, что плотность углеродной композиции с отмеченным аллотропным составом равна 1.92 г/см^3 , а аллотропный состав таков: $x_{sp^2} \approx 0.56$, $x_{sp^3} \approx 0.36$, $x_{sp^1} \approx 0.08$.

5. Влияние водорода на аллотропный состав

Чтобы оценить влияние водорода на аллотропный состав из анализа оптических данных, разработанный выше метод применялся для определения содержания

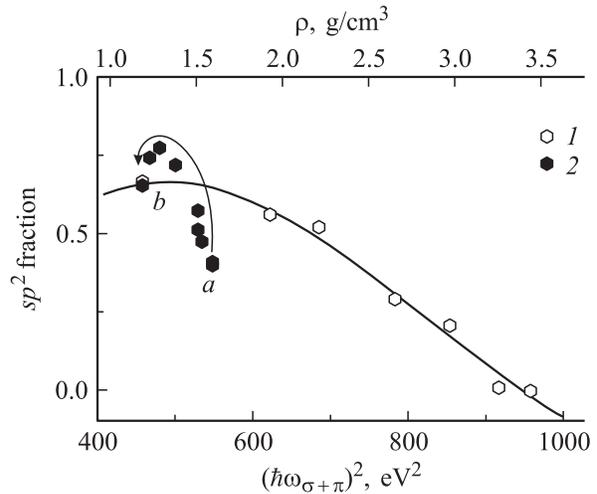


Рис. 5. Зависимость содержания в a -C и a -C:H sp^2 -фазы от $(\hbar\omega_{\sigma+\pi})^2$. 1 — a -C, данные работы [8]. 2 — a -C:H, данные, полученные в результате разложения эффективной плотности состояний образца аморфного углерода, подвергнутого серии последовательных изотермических отжигов в течение 4 ч при температурах 225, 270, 315, 360, 405, 450, 495 и 540°C [7]; a — наложение данных для исходного образца и образца, отожженного при 225°C; b — данные для образца, подвергнутого отжигу при 540°C; изменение в образце содержания sp^2 -фазы с увеличением температуры отжига показано стрелкой.

sp^2 -фазы в образце 3 из работы [7]. Образец подвергался серии изотермических отжигов в течение 4 ч при температурах 225, 270, 315, 360, 405, 450, 495 и 540°C. После каждого отжига в работе [7] восстанавливались спектры мнимой части диэлектрической функции, а также определялась энергия $(\sigma + \pi)$ -плазмона. Как и ранее, нами восстанавливался ход зависимости эффективной плотности состояний осцилляторов, полученный умножением мнимой части диэлектрической функции на величину $(2/\pi)\hbar\omega$. Полученные зависимости анализировались так, как описано выше, с помощью разложения эффективной плотности состояний на три гауссовых контура. Для восстановления в образце относительной доли атомов с sp^2 -связями в зависимости от температуры отжига использовалось выражение (5). Результат показан на рис. 5 (данные 2). Там же для сравнения приведена наиболее вероятная доля атомов с sp^2 -связями, известная из литературы для аморфного углерода различной плотности, не содержащего водород [8]. Из рисунка видно, что аллотропный состав образца при наличии в его структуре водорода сильно отличается от теоретических предсказаний для аморфного углерода, не содержащего водород. С ростом температуры отжига, сопровождающимся уходом связанного водорода из структуры аморфного углерода, эта граница между экспериментальными и теоретическими данными нивелируется.

Учитывая сказанное выше, можно заключить, что свойства аморфного углерода, находящегося в межзвездной среде, подобны свойствам аморфного углерода, подвергнутого отжигу. Такой углерод практически не

содержит связанного водорода, что свидетельствует о формировании частиц, заполняющих межзвездное пространство, в горячей среде углеродных звезд [24,25].

6. Заключение

Таким образом, по результатам работы можно сделать следующие выводы:

- близость выполненной нами оценки содержания sp^2 -фазы в аморфном углероде к теоретическим предсказаниям [8] свидетельствует о правомерности развитого нами подхода, позволяющего анализировать спектры эффективной плотности состояний;
- развитый нами метод позволяет анализировать спектры экстинкции межзвездной среды;
- выделены две разновидности межзвездной материи, поглощающей электромагнитное излучение;
- оценка содержания sp^2 -фазы в веществе межзвездной среды свидетельствует о формировании частиц, заполняющих межзвездное пространство, в горячей среде углеродных звезд.

Авторы благодарны Д.А. Варшаловичу, А.А. Каплянскому и Р.А. Сурису за обсуждение результатов.

Работа выполнена в рамках Подпрограммы № 2 программы президиума РАН П-03 „Квантовая макрофизика“, грант 2.15.

Список литературы

- [1] A.C. Ferrari, A. Libassi, B.K. Tanner, V. Stolojan, J. Yuan, L.M. Brown, S.E. Rodil, B. Kleinsorge, J. Robertson. *Phys. Rev. B*, **62**, 11 089 (2000).
- [2] Н. Мотт, Э. Девис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1974).
- [3] V.I. Merkulov, Douglas H. Lowndes, G.E. Jellison, Jr., A.A. Puretzky, D.B. Geohegan. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2591 (1998).
- [4] M. Chhowalla, J. Robertson, C.W. Chen, S.R.P. Silva, C.A. Davis, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne. *J. Appl. Phys.*, **81**, 139 (1997).
- [5] В.И. Иванов-Омский, А.В. Толмачев, С.Г. Ястребов. *ФТП*, **35** (2), 227 (2001).
- [6] В.И. Иванов-Омский, А. Таглиаферро, Г. Фанчини, С.Г. Ястребов. *ФТП*, **36** (1), 117 (2002).
- [7] J. Fink, Th. Müller-Heinzerling, J. Pflüger, B. Scheerer, B. Dischler, P. Koidl, A. Bubenzler, R.E. Sah. *Phys. Rev. B*, **30**, 4713 (1984).
- [8] C. Mathioudakis, G. Kopidakis, P.C. Kelires. *Phys. Rev. B*, **70**, 125 202 (2004).
- [9] E.L. Fitzpatrick, D.L. Massa. *Astrophys. J. Suppl.*, **72**, 163 (1990).
- [10] E.L. Fitzpatrick. *Publ. Astron. Soc. Pacific.*, **111**, 63 (1999).
- [11] С.Г. Ястребов, Т. Аллен, В.И. Иванов-Омский, В. Чан, С. Жукотински. *Письма ЖТФ*, **29** (20), 49 (2003).
- [12] A.M. Stoneham. *Rev. Mod. Phys.*, **41**, 82 (1969).
- [13] P. Nozieres, D. Pines. *Phys. Rev.*, **113** (5), 1254 (1959).
- [14] Г. Герцберг. *Электронные спектры и строение многоатомных молекул* (М., Мир, 1969).

- [15] D.N. Sathyanarayana. *Electronic Absorption Spectroscopy and Related Techniques* (Hyderabad, Universities Press Ltd., 2001).
- [16] N. Savvides. *J. Appl. Phys.*, **59** (12), 4133 (1986).
- [17] A. Grill. In: *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*, ed. by K. Spear, J.P. Dismukes (N.Y., Wiley, 1994) p.130.
- [18] P.B. Johnson, R.W. Christy. *Phys. Rev. B*, **6**, 4370 (1972).
- [19] С.Г. Ястребов, В.И. Иванов-Омский. *Письма ЖТФ*, **31** (20), 50 (2005).
- [20] M. Pelton, S.K. O'Leary, F. Gaspari, S. Zukotynski. *J. Appl. Phys.*, **83** (2), 1029 (1998).
- [21] V.I. Ivanov-Omskii, A.V. Tolmatchev, S.G. Yastrebov. *Phil. Mag. B*, **73**, 715 (1996).
- [22] J.A. Stratton. *Electromagnetic Theory* (N.Y., McGraw-Hill, 1941).
- [23] Ю.И. Петров. *Физика малых частиц* (М., Наука, 1982).
- [24] И.С. Шкловский. *Звезды: их рождение, жизнь и смерть* (М., Наука, 1984).
- [25] З. Алксне, А. Алкснис, У. Дзервитис. *Характеристика углеродных звезд Галактики* (Рига, Зинагне, 1983).

Редактор Л.В. Шаронова

On allotropic content of amorphous carbon

S.G. Yastrebov, V.I. Ivanov-Omskii

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Concept of inhomogeneous broadening of basic spectral features of oscillators responsible for formation of spectrum was applied to analyze experimental spectra of imaginary part of dielectric function of amorphous carbon. It was shown that four kinds of oscillators contribute to the spectra. Three kinds of oscillators were attributed to transitions of electrons from the ground states of the energy spectrum of π and σ electrons of amorphous carbon to the excited states. The fourth kind of mechanism of electromagnetic radiation extinction was assigned to excitation of free charge carriers. Absolute values of plasmon energy were calculated for each oscillator and, taking them into accounts, a specific fraction of sp^2 -bonded atoms forming backbone of amorphous carbon was estimated. This estimation demonstrates a good agreement with theoretical prediction gained for material with similar density. Dependence was revealed of a specific fraction of sp^2 -bonded atoms vs annealing temperature. The spectra of normalized extinction of electromagnetic radiation by the interstellar medium have been analyzed in terms of the elaborated method. A contribution to the extinction of two kinds of interstellar substance was shown.