

УДК 539.211

Электронные состояния стеклоуглерода в ближней ультрафиолетовой области спектра

© 2018 г. **А. Н. БЕХТЕРЕВ, ДОКТОР ФИЗ.-МАТ. НАУК; А. М. РЫЖОВ, АСПИРАНТ**

Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, г. Магнитогорск Челябинской обл.

E-mail: alexbehterev@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.08.2017

Сопоставлены наблюдаемые экспериментально селективные особенности в спектрах диффузного отражения образцов sp^2 -конденсированного углерода в ближней ультрафиолетовой области спектра с теоретическими расчетами оптических спектров аналогичных объектов. Обнаружено хорошее согласие между данными результатами.

Ключевые слова: электронные состояния, наноуглерод, стеклоуглерод, диффузное рассеяние света.

Коды OCIS: 160.4236, 300.6540, 260.7190

ВВЕДЕНИЕ

Представления об электронном строении можно считать наиболее установившимися и актуальными в объяснении оптических свойств конденсированного углерода [1–4]. Валентные состояния атомов углерода в различных кристаллических модификациях углерода и наноуглерода описываются в терминах гибридизации электронных орбиталей [1]. Стеклоуглерод (СУ), называемый еще полимерным углеродом, включает в основном фрагменты структуры с атомами углерода в sp - и sp^2 -гибридизации [2, 3]. Основным структурным элементом sp^2 -гибридизированного углерода является графеновая плоскость, в случае наноуглерода — деформированная плоскость (со сферической или цилиндрической симметрией) [5]. В sp -гибридизированных структурах атомы углерода объединены в полимерные цепочки полиинового и кумуленового типов [5].

Кристаллическая решетка графита имеет явно выраженный слоистый характер, взаимодействие между соседними атомами углерода внутри слоя осуществляется электронами в состоянии sp^2 -гибридизации — ковалентные связи (σ -электроны), между слоями взаимодействие обусловлено π -электронами. В первом приближении при расчетах энергетических зон графита ограничиваются двумерной моделью кристаллической решетки, учитывая большую силу взаимодействия между атомами углерода внутри слоя в отличие от взаимодействия между слоями [6, 7]. Влияние

кристаллического потенциала соседнего слоя описывается в этом случае как возмущающее действие, снимающее вырождение энергетических зон в слоях [1, 2]. При трехмерных расчетах дополнительно определяют дисперсию энергии зон по направлениям высокой симметрии $\Gamma A, HA, AL, KH$ в зоне Бриллюэна (ЗБ) графита (рис. 1а). Учитывая достаточно выраженную ортогональность волновых функций электронов атомов углерода в элементарной ячейке, разделение на π - и σ -зоны возможно только в названных высокосимметричных точках и направлений симметрии ЗБ графита. Волновая функция электронов в остальных точках

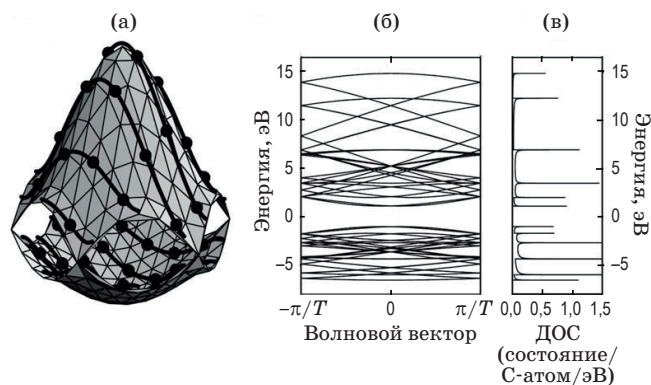


Рис. 1. Линии постоянной энергии в валентной зоне и зоне проводимости одностенной углеродной нанотрубки (а), дисперсия энергии в первой зоне Бриллюэна (б), плотность электронных состояний (4, 2) нанотрубки (в) [8, 9, 13].

и линий ЗБ состоит из ненулевых линейных комбинаций волновых функций всех валентных электронов, входящих в элементарную ячейку, и испытывает значительную гибридизацию. Модельные волновые функции электронов, расположенных в плоскости графитового слоя, условно обозначают « σ », а волновые функции электронов, не имеющих проекций (составляющих) в плоскости слоя, обозначаются как « π ». Соответствующие энергетические состояния имеют аналогичные названия — σ - и π -зон, закономерно выбранные в валентной зоне и зоне проводимости кристалла. Базовые волновые функции в большинстве двумерных расчетов выбираются на основе линейных комбинаций атомных функций $1s$ -, $2s$ -, $2p$ -симметрии водородоподобного типа [1, 2], что реализуется в методе расчета, называемом методом сильной связи [2]. Распространение волновых функций на кристаллическую решетку осуществляется в соответствии с теоремой Блоха. Таким образом, одноэлектронные блоховские функции имеют вид [1, 2]

$$\psi_{\mu}(k, r) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{R}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \phi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}),$$

$$\phi_{\mu} = \sum_{\mu} c_{\mu} \phi_{0\mu}, \quad (1)$$

где \mathbf{r} — радиус-вектор атома в ячейке, \mathbf{R} — вектор трансляции, $\phi_{0\mu}$ — атомные орбитали. В плоской элементарной ячейке расположены два атома углерода (A , B), тогда волновая функция слоя запишется как

$$\psi_{\mu} = \psi_{A,\mu} + C(\mathbf{r} - \mathbf{R})\psi_{B,\mu}, \quad (2)$$

где $C(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ — коэффициент, учитывающий перекрытие соответствующих электронных оболочек соседних атомов углерода в плоской ячейке с учетом их расположения. Аргументы функций в выражении (1) расшифровываются аналогично. Собственные значения энергии и коэффициенты разложения волновых функций определяются из системы уравнений Хартри–Фока–Рутана [3]

$$\sum_{i,\mu} C_{i,\mu} [F_{\mu,\nu}(k) - E_i S_{\mu,\nu}(k)] = 0, \quad (3)$$

где $C_{i,\mu}$ — коэффициенты разложения молекулярных орбиталей по базису атомных функций, $F_{\mu,\nu}$ и $S_{\mu,\nu}$ — матричные элементы эффективного гамильтониана и интеграла перекрытия, представляющие сумму блоховского вида, E_i — собственные значения энергии электронов. Суммирование в формуле (3) осуществлялось по всем орбитальным базисам и по всем элементарным ячейкам (кластеру) в конкретной задаче. В расчетах учитывается сходимость результатов в зависимости от размеров кластера (фрагмента) слоя и формы его границ [4, 5]. Достаточно плодотворным к графиту оказался подход, учитывающий трансляционную сим-

метрию, называемый методом квазимолекулярной расширенной элементарной ячейки [1, 2]. Как уже отмечалось, в графите силы внутрислоевого взаимодействия между атомами существенно превышают силы межслоевого, поэтому учет последних не изменяет принципиально картину дисперсии энергии электронов внутри слоя. Элементарная ячейка трехмерного гексагонального графита содержит четыре атома углерода против двух атомов двумерной ячейки. Данный факт приводит к снятию вырождения всех энергетических зон, причем следует ожидать большего расщепления энергетических зон в π -электронных состояниях. Непосредственная связь между слоями обусловлена перекрытием π -электронных оболочек.

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ

Первые расчеты электронных свойств наноразмерных каркасных углеродных структур были проведены методом приближения сильной связи и представлены в публикации [8] и методом *ab initio*, представленным в работе [9] (рис. 1). Особенность данных расчетов по сравнению с аналогичными расчетами в графите состояла в том, что графеновые плоскости имели существенную кривизну в наноструктурах, поэтому невозможно было выбрать во всех атомах направление, аналогичное c -оси в слоистых кристаллах, в этой связи в расчетах учитывалось взаимодействие только соседних атомов углерода. Атомы углерода в рассматриваемых наноструктурах были координированы по трем направлениям высокой симметрии (аналогично графиту), т.е. имели трех ближайших соседей. Однако в отличие от графитовой плоскости для адекватного описания дисперсии энергии вблизи уровня Ферми в каркасных структурах при формировании ассоциированной волновой функции первоначально пренебрегалось вкладом s -координированных электронов атома углерода, а вклад p -орбиталей модифицировался с учетом кривизны поверхности каркаса. Произвольно выбранный атом углерода любого фуллерена вместе с тремя координированными связями образует пирамидальную структуру. При этом относительно вершины каждая связь отклоняется от идеально графеновой плоскости на небольшой угол: максимальный — в случае C_{60} и равный $11,6^\circ$ (у C_{246} — угол равен $5,8^\circ$) [7]. Учитывая это, при расчете энергетических зон молекулы фуллерена за основу была принята зонная схема графеновой плоскости. Первоначально для построения обобщенного гамильтониана использовалось приближение жесткой связи с рассмотрением интегралов перекрытия только p -орбиталей ближайших атомов углерода без учета sp -гибридизации валентных электронов [8]. Было показано, что вклад всех сферических s -орбиталей незначителен в случае

рассмотрения электронных оптических переходов вблизи поверхности Ферми.

При расчете интегралов перекрытия p -орбиталей учитывалась одинаковая положительная кривизна поверхности молекулы фуллерена в месте расположения всех атомов, в отличие от слоистой решетки алмаза, где положительная кривизна чередуется с отрицательной у части атомов [5]

$$\beta_{pp(z)} = 3(V_{pp\pi} \cos^2 \theta - V_{pp\sigma} \sin^2 \theta), \quad (4)$$

где $V_{pp\pi}$, $V_{pp\sigma}$ — интегралы перекрытия между двумя p -орбиталями, соответственно, перпендикулярными и сонаправленными ковалентной связи, $\beta_{pp(z)}$ — ассоциированный интеграл перекрытия всех трех p -орбиталей, θ — угол, характеризующий отклонение атомов в элементарной ячейке в направлении c -оси от плоской графеновой структуры. На рис. 16 изображена энергетическая диаграмма углеродной нанотрубки; авторами [8] проведено сравнение положений электронных состояний вблизи уровня Ферми при расчете в приближении жесткой связи и методом *ab initio* псевдопотенциалов [9]. Сопоставление графических данных показывает, что электронное строение в плоской графеновой структуре, в алмазе и фуллеренах вблизи уровня Ферми определяется взаимодействиями p -орбиталей, перпендикулярных ковалентным связям (ориентированных вдоль c -оси), ближайших атомов углерода [7]. Аналогично расчету электронного строения фуллеренов, при расчете энергетических состояний бесконечно протяженной углеродной трубки следует учесть смещение трех координированных связей атомов углерода относительно таковых в плоской графеновой структуре. Очевидно, что характер отклонения должен зависеть от диаметра нанотрубки и ее хиральности, поэтому расчет энергетических зон хиральных, креслообразных и зигзагообразных нанотрубок имеет соответствующую специфику [9, 10]. В отличие от фуллеренов нанотрубка проявляет ярко выраженные свойства одномерной структуры. Ограниченность размеров нанотрубки по периметру предполагает выполнение условия дискретности значений волнового вектора в данном направлении. Значения волновых векторов электронов (k) должны удовлетворять условию $n\lambda = p d$, где $\lambda = 2\pi/k$ — длина волны Де Бройля, k — модуль волнового вектора электронов, что можно выразить в другом виде: $2n + m = 3q$, где n , m — хиральные параметры углеродной нанотрубки с диаметром d , q — целое число [5, 11]. Из результатов расчета электронного строения хиральных углеродных нанотрубок различного диаметра следует, что металлический характер трубок проявляется всегда, когда один из наборов разрешенных волновых векторов проходит через K -точку двумерной зоны Бриллюэна, где

происходит касание потолка валентной зоны и дна зоны проводимости [1–3]. При выполнении условия $d \geq 3$ нм ширина запрещенной зоны становится сравнимой с тепловой энергией электронов при комнатных температурах. И, наоборот, при низких температурах в металлических нанотрубках сверхмалого диаметра возможен паерлсовский переход, который переводит нанотрубку в полупроводник [12]. Особо следует охарактеризовать одномерную плотность состояний в рамках первой ЗБ рассмотренных нанотрубок, где на фоне монотонно изменяющейся плотности состояний графенового слоя выделяются система узких максимумов, сингулярностей Ван Хоффа (рис. 1в).

В окрестности уровня Ферми плотность состояний металлических нанотрубок (в отличие от графеновой плоскости) отлична от нуля. В случае полупроводниковых нанотрубок плотность состояний вблизи уровня Ферми имеет нулевое значение, а ширина запрещенной зоны равна разности между двумя первыми симметричными сингулярностями Ван Хоффа [13]. При анализе электронной структуры многослойных нанотрубок было показано, что межслоевое взаимодействие мало влияет на электронные свойства отдельных нанотрубок, однако в некоторых случаях оно может изменять вид проводимости и оптические свойства отдельных коаксиально расположенных нанотрубок (рис. 2, 3) [14–18]. В данной работе для изучения прямых оптических π – π переходов из валентной зоны в зону проводимости вблизи точки M ЗБ исследовались *in situ* спектры диффузного отражения в ближней ультрафиолетовой (УФ) области спектра образцов на основе sp^2 -конденсированного углерода. В качестве изучаемых объектов были выбраны образцы СУ с монотонно изменяющимися средними размерами микрокристаллов, которые предварительно определялись методом рентгеноструктурного анализа [1]. Образцы конденсированного углерода были получены стандартным способом — путем пиролиза фенолформальдегидной смолы при высоких температурах (1300 °C) с последующей термической обработкой образцов в инертной среде при температурах 1500 (СУ-1500), 2000 (СУ-2000), 2500 (СУ-2500), 3000 °C (СУ-3000) [1]. При данном воздействии средние размеры нанокристаллов СУ монотонно увеличивались вдоль c - и a -гексагональных осей, соответственно, с $L_a = 3,5$, $L_c = 2,5$ нм (СУ-1500) до $L_a = 5,4$, $L_c = 4,2$ нм (СУ-3000) согласно результатам рентгеноструктурного анализа образцов, межплоскостное расстояние изменялось с 0,3510 до 0,3425 нм, что существенно больше такового у графита, равного $d_{002} = 0,3360$ нм. Таким образом, СУ можно отнести к двумерно ориентированному конденсированному углероду, содержащему наноразмерные фрагменты кристаллической структуры sp^2 -гибридизации. Исследовалась естественная квази-

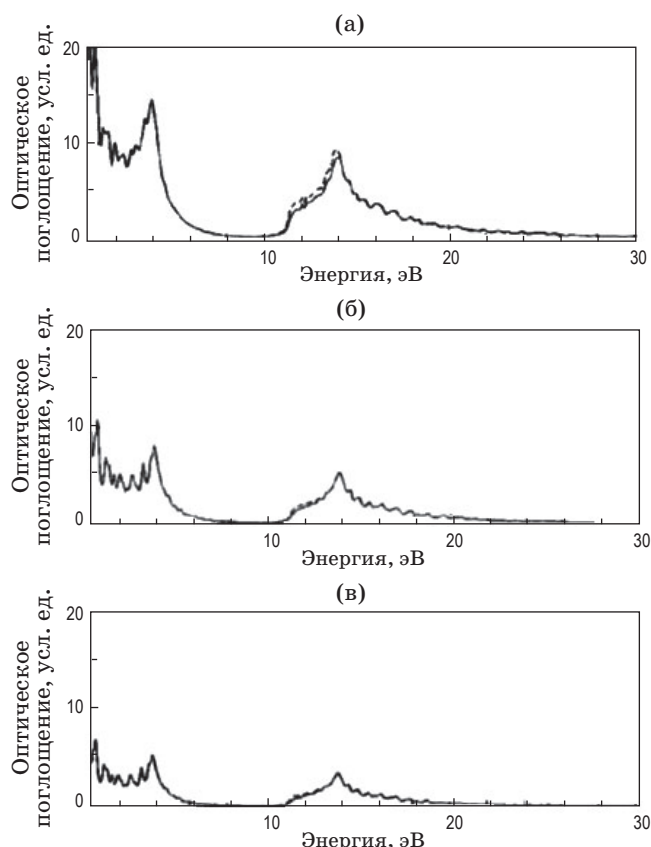


Рис. 2. Результаты расчета оптических спектров поглощения графита (а), графена (б), одностенной углеродной нанотрубки (в), максимумы оптического поглощения в области 4 и 14 эВ обусловлены переходами $\pi \rightarrow \pi^*$ и $\sigma \rightarrow \sigma^*$ соответственно [16].

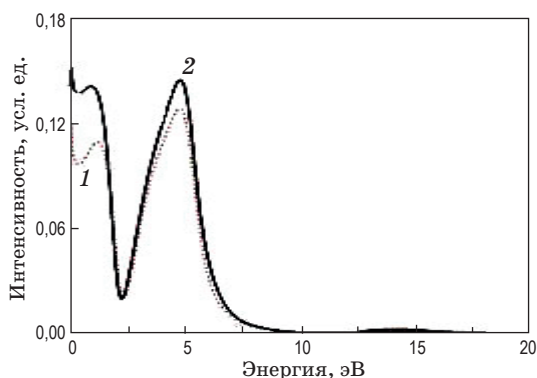


Рис. 3. Теоретически рассчитанные спектральные зависимости коэффициента отражения скрученной в спираль графеновой ленты в рамках двух структурных моделей, отличающихся количеством атомов, электрический вектор волны перпендикулярен оси скручивания [18]. 1 — двуслойная спираль, 2 — трехслойная спираль.

зеркальная поверхность образцов, обладавшая незначительной замкнутой микропористостью [19].

На рис. 4 представлены типичные экспериментально полученные спектральные зависимости коэффициента диффузного отражения образцов СУ.

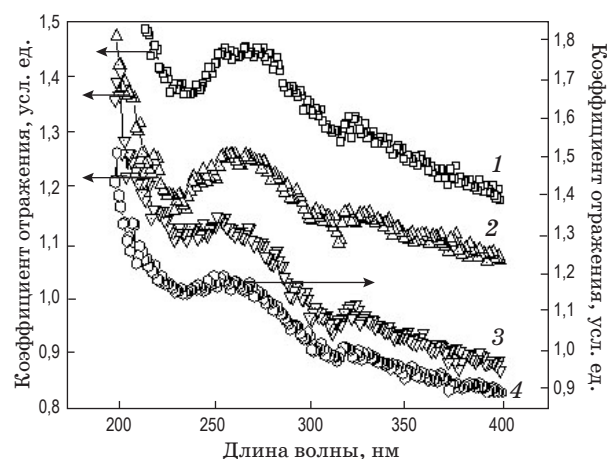


Рис. 4. Спектры диффузного отражения образцов sp^2 -гибридизованного конденсированного СУ. 1 — СУ-1500, 2 — СУ-2000, 3 — СУ-2500, 4 — СУ-3000.

В спектральной области 240–260 нм и вблизи 325 нм наблюдается селективное отражение в образцах, которое можно отнести к проявлению межзонных переходов π -электронов вблизи точки M ЗБ двумерной деформированной графеновой плоскости согласно [5–7, 10]. При переходе от более совершенного поликристаллического образца графита к нанокристаллическому образцу СУ максимум смещается от 238 к 275 нм (2,95–2,55 эВ). Так же закономерно изменяется интенсивность данной селективной полосы при переходе от нанокристаллического образца СУ-1500 к СУ-3000, который имел в направлении вдоль и перпендикулярно гексагональной оси микрокристаллы размерами, в 2 раза большими [19].

Максимум поглощения вблизи 325 нм (2,16 эВ) при переходе к более структурно-упорядоченному образцу СУ3000 расщепляется на два расположенных близко подуровня вблизи 305 нм (2,30 эВ) и 335 нм (2,10 эВ). Полученные экспериментальные результаты находятся в согласии с теоретически рассчитанной спектральной зависимостью коэффициента отражения структур, состоящих из скрученных графеноподобных лент [18]. Максимум в экспериментальном и теоретически рассчитанном спектрах отражения углеродных систем соответствует междзонам оптическим переходам π -электронов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведен анализ π -электронных состояний sp^2 -гибридизованного углерода в микрокристаллической и нанокристаллической модификациях согласно экспериментальным оптическим спектрам и имеющимся в литературе данным рассчитанных зонных параметров аналогичных систем вблизи точки M ЗБ. В спектрах диффузного

отражения образцов пироуглерода и СУ в ближней УФ области спектра зарегистрированы полосы селективного поглощения, отнесенные к междузонным оптическим π - π переходам вблизи точки M зоны Бриллюэна sp^2 -гибридизированного углерода. Полученные данные имеют важное прикладное значение для выполнения модельных расчетов

электронных свойств композитных материалов на основе СУ. Фундаментальное значение результатов состоит в раскрытии механизмов структурных превращений в переходных формах углерода, к которым относятся СУ, пироуглерод, пеноуглерод, углеродные волокна, протекающих при термической обработке образцов [20].

ЛИТЕРАТУРА

1. Байтингер Е.М. Электронная структура конденсированного углерода. Свердловск: УрГУ, 1988. 152 с.
2. Вяткин Г.П. Определение характера гибридизации валентных состояний углерода спектроскопическими методами. Челябинск: ЧГТУ, 1996. 104 с.
3. Губанов В.А. Квантовая химия твердого тела. М.: Наука, 1984. 303 с.
4. Эварестов Э.А. Квантово-химические методы в теории твердого тела. Л.: ЛГУ, 1982. 279 с.
5. Carbon molecules and materials. N.Y.: Taylor and Fransis, 2002. P. 489.
6. Tatar R. Electronic properties of graphite: A unified theoretical study // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. P. 4126–4141.
7. Tatar R. Energy band structure of three dimensional graphite // Sent. Met. 1981. V. 3. P. 131–138.
8. Saito R. Electronic structure of graphene tubules based on C_{60} // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. № 3. P. 1804–1811.
9. Mintmire J.W. Are fullerene tubules metallic? // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. P. 631–634.
10. Пискунов В.Н. Фуллерены и нанотрубки. Оптические свойства и методы расчета. Саров: ФГУП «РФЯЦ – ВНИИ ЯФ», 2005. 92 с.
11. Charlier J.-C. Defects in carbon nanotubes // Account of Chemical Research. 2002. V. 35. № 12. P. 1063–1069.
12. Цидильковский И.М. Зонная структура полупроводников. М.: Наука, 1978. 328 с.
13. Dresselhaus M.S. Raman spectroscopy of carbon nanotubes // Phys. Rep. 2005. V. 409. P. 47–99.
14. Saito R. Trigonal warping effect of carbon nanotubes // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 2981–2990.
15. Charlier J.-C., Michenaut J.-P. Energetics of multilayered carbon tubules // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 70. P. 1858.
16. Lambin M. Electronic band structure of multilayered carbon tubules // Comp. Mat. Sci. 1994. V. 2. P. 350.
17. Pimenta M.A. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. P. 1276–1291.
18. Pan H. *Ab initio* study of electronic and optical properties of multiwall carbon nanotube structures // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 085415(5).
19. Бехтерев А.Н. Оптические свойства и структура кристаллических и аморфных модификаций углерода // ОМП. 1986. № 12. С. 41–52.
20. Бехтерев А.Н. Фононная структура конденсированного углерода и наноуглерода. Магнитогорск: ФГБОУ ВО МГТУ им. Г.И. Носова, 2016. 210 с.