

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра радиотехники и электродинамики
наименование кафедры

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЁННОЙ ЗОНЫ ФУЛЛЕРЕНА C60 ОПТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента(ки) 4 курса 421 группы
направления (специальности) 03.03.03 Радиопизика
код и наименование направления (специальности)

физического факультета
наименование факультета, института, колледжа

Стрельцова Алексея Дмитриевича
фамилия, имя, отчество

Научный руководитель
профессор, д.ф.-м.н., Тен Г. Н. _____
должность, учёная степень, звание подпись, дата инициалы, фамилия

Зав.кафедрой
зав.кафедрой, д.ф.-м. н., проф. Глухова О.Е. _____
должность, учёная степень, звание подпись, дата инициалы, фамилия

Саратов 2018

Введение

Фуллеренами в наиболее общем значении этого понятия можно назвать экспериментально полученные и гипотетические молекулы, состоящие исключительно из атомов углерода и имеющие форму выпуклых многогранников, т.е. фуллерен – это молекулярная форма углерода. Атомы углерода расположены в их вершинах, а С-С связи пролегают вдоль рёбер.

Распространено определение, которое гласит, что фуллерены, находящиеся в твердом состоянии, принято называть фуллеритами. Кристаллическая структура фуллерита представляет собой периодическую решётку молекул фуллерена, причём в кристаллическом фуллерите молекулы фуллеренов образуют гранецентрированную кубическую (ГЦК) решётку.

В настоящее время понятие "фуллерены" применяется к широкому классу многоатомных молекул углерода C_n . Однако еще недавно фуллереном (точнее, бакминстерфуллереном) называли молекулу только C_{60} , то есть молекулу, состоящую из шестидесяти атомов углерода, расположенных на сферической поверхности (рис. 1). Как видно из рисунка, атомы углерода располагаются на поверхности сферы в вершинах пятиугольников (пентагонов) и шестиугольников (гексагонов). Эта молекула напоминает футбольный мяч, имеющий 12 черных пентагонов и 10 белых гексагонов.

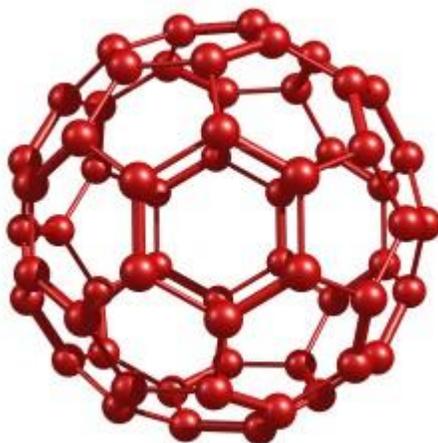


Рис.1. Структура фуллерена C_{60}

В молекуле C₆₀ атомы углерода связаны друг с другом ковалентной связью. Данная связь обусловлена обобществлением валентных электронов атомов. Длина связи C–C в пентагоне равна 1,43 Å, как и длина стороны гексагона, объединяющей обе фигуры, однако, сторона, соединяющая гексагоны, составляет приблизительно 1,39 Å.

Разброс теоретических и экспериментальных значений ширины запрещенной зоны фуллерена C₆₀ составляет 1.43–2.35 эВ. При этом его свойства во многом аналогичны свойствам других полупроводников. Чистый фуллерен при комнатной температуре является изолятором с величиной запрещенной зоны около 2 эВ или собственным полупроводником с очень низкой проводимостью. Известно, что в твердых телах электроны могут иметь энергию только в определенных интервалах ее значений – в зонах разрешенных энергий, которые образуются из атомных или молекулярных энергетических уровней. Эти зоны разделены зонами запрещенных значений энергий, которые электроны не могут иметь.

Нижняя зона, как правило, заполняется электронами, участвующими в образовании химической связи между атомами или молекулами, поэтому часто называется валентной зоной. Выше ее лежит запрещенная зона, затем следует пустая или не полностью заполненная зона разрешенных энергий, или зона проводимости. Она получила название оттого, что в ней всегда существуют свободные электронные состояния, благодаря которым электроны могут перемещаться (дрейфовать) в электрическом поле, осуществляя перенос заряда или, иначе говоря, обеспечивая протекание электрического тока (проводимость твердого тела).

Кристаллы из фуллеренов (фуллериты) представляют собой полупроводники с шириной запрещенной зоны 1,2–1,9 эВ и обладают фотопроводимостью. При облучении видимым светом электрическое сопротивление кристалла фуллерита уменьшается. Фотопроводимостью

обладает не только чистый фуллерит, но и его различные смеси с другими веществами.

Цель данной работы – определить величину запрещённой зоны фуллерена C₆₀ оптическими методами.

Для этого необходимо решить следующие задачи:

- 1) Вычислить ширину запрещённой зоны по спектру поглощения
- 2) Вычислить ширину запрещённой зоны из сравнения максимумов спектров поглощения и флуоресценции

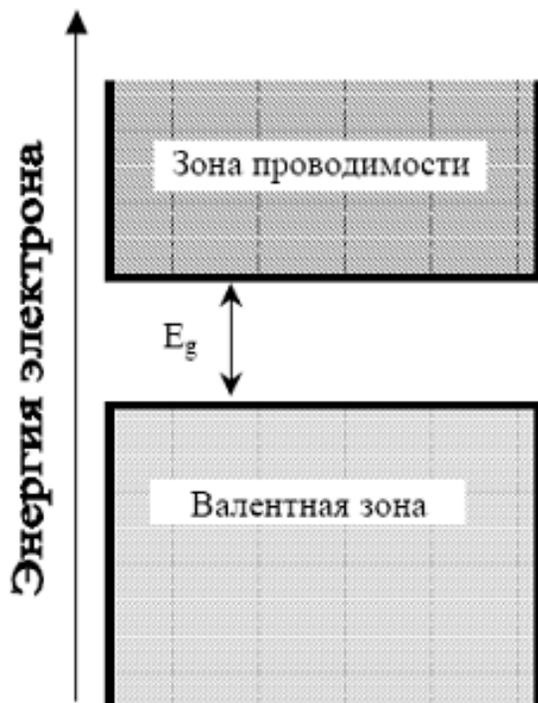
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЁННОЙ ЗОНЫ ФУЛЛЕРЕНА C60

1.1. Определение величины запрещённой зоны полупроводника по спектру поглощения

Явление фотопроводимости (фоторезистивный эффект) состоит в увеличении электропроводности полупроводников под действием электромагнитного излучения.

В основе фотопроводимости лежит внутренний фотоэффект: электрон поглощает фотон и переходит на более высокий энергетический уровень, увеличивая концентрацию носителей тока. Внутренним фотоэффект называется потому, что возбужденный электрон остается внутри тела.

При этом фотон вырывает электрон из валентной зоны и забрасывает его в зону проводимости; одновременно возрастает число электронов проводимости и дырок (собственная фотопроводимость).



Фотопроводимость может возникать только под действием излучения, когда энергия фотонов $E=h\nu=hc/\lambda$ (h – постоянная Планка) превышает энергию

соответствующего перехода: $E > E_g$ для собственной фотопроводимости. Следовательно, фотопроводимость пропадает при $\lambda > \lambda_{кр}$, где $\lambda_{кр}$ – красная граница внутреннего фотоэффекта. Для собственной фотопроводимости: $\lambda_{кр} = hc/E_g$.

Красную границу $\lambda_{кр}$ можно оценить, продолжив крутой участок спада спектральной характеристики до пересечения с осью Ox . Энергия фотонов с длиной волны $\lambda_{кр}$ равна ширине запрещенной зоны E_g . Некоторая фоточувствительность при $\lambda > \lambda_{кр}$, т.е. при энергии фотонов меньше E_g , объясняется колебаниями кристаллической решетки. Эти колебания вызывают флуктуации энергии электронов и влияют на значение E_g .

На рис.1 приведён пример расчёта ширины запрещённой зоны для фоторезистора, изготовленного из сернистого кадмия.

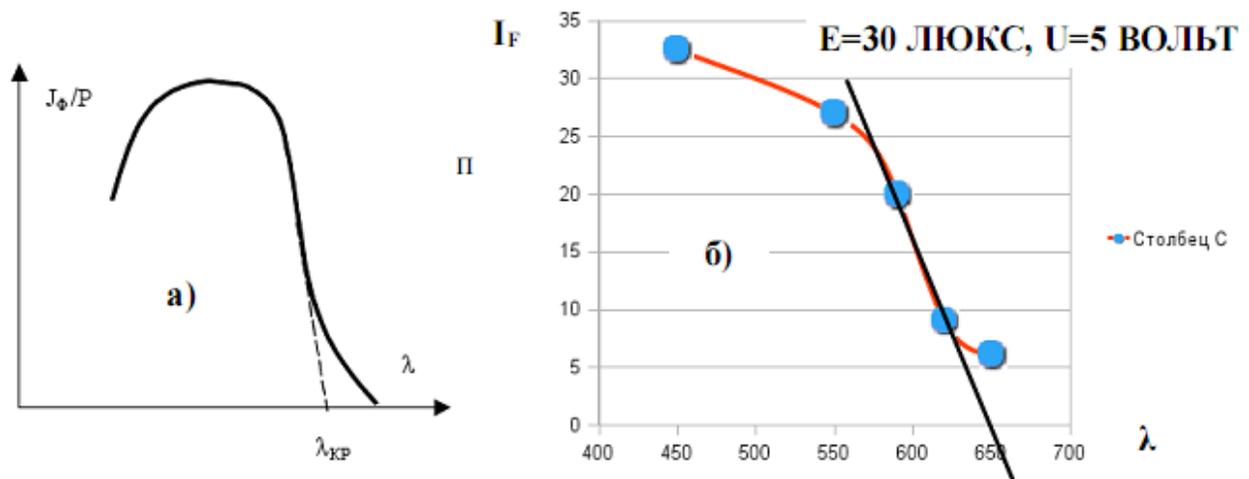


Рис.1. а) Полная теоретическая спектральная характеристика фоторезистора. б) Участок спектральной характеристики, получаемый на учебном комплексе ФОЭЛ-5.

1.2 Литературные данные по определению величины запрещённой зоны для C₆₀ и C₇₀

Открытые в 1985 году фуллерены широко исследуются с тех пор, как был показан простой способ их производства, а также обнаружена сверхпроводимость в соединении со щелочными металлами. Только за первые десять лет изучение фуллеренов привело к появлению более десяти тысяч научных работ. В то же время существует ряд проблем, которым уделено недостаточное внимания, в частности, свойствам фуллеренов как материалов с полупроводниковой зонной структурой. Необходимость таких работ можно проиллюстрировать, например, тем фактом, что разброс теоретических и экспериментальных значений запрещенной зоны фуллерена C₆₀ составляет 1.43–2.35 эВ.

В то же время электронная структура фуллеренов рассматривается практически во всех известных монографиях. Приведем основные данные. Сведения об области энергий вокруг уровня Ферми на сегодняшний день остаются противоречивыми. Зонная структура C₆₀ в ГЦК решетке сходна со строением энергетических уровней изолированного кластера C₆₀. Фуллерит C₆₀ — полупроводник с минимумом энергетической щели в точке X зоны Бриллюэна. Расчеты в приближении квазичастиц предсказывают величину щели HOMO–LUMO¹ 2.15 эВ, метод локальной плотности дает явно заниженное значение 1.5 эВ. Значения запрещенной зоны, полученные различными методами, представлены на рис.2.

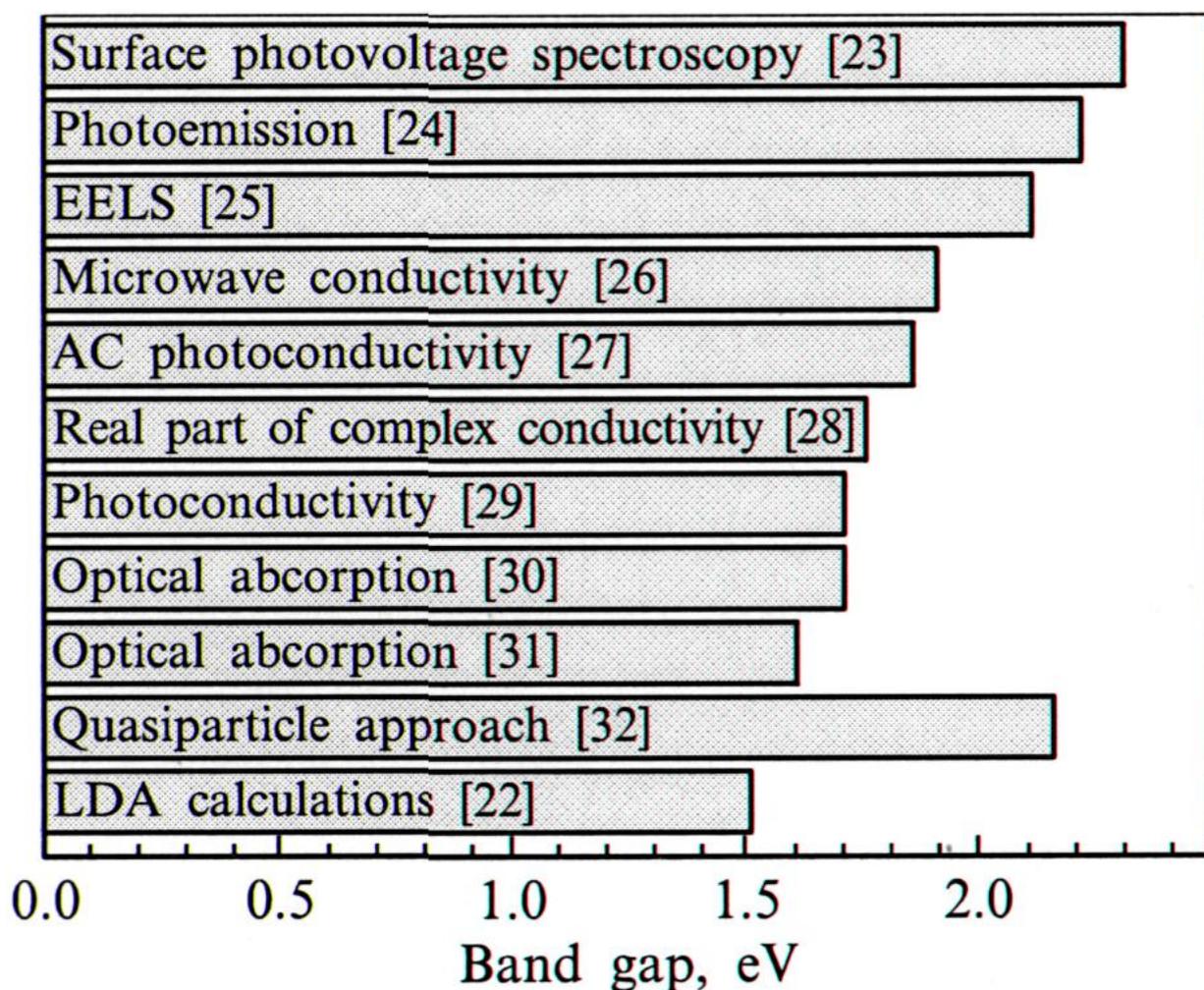


Рис.2. Результаты определения ширины запрещённой зоны фуллерена C60 разными методами

Для фуллерена C70 величины запрещённой зоны, согласно литературным данным, составляет 1.66 ЭВ.

1.3. Расчёт величины запрещённой зоны фуллерена C60 двумя способами

Первый способ.

Определение известным методом по красной границе. Для этого был вычислена оптимизированная структура C60 (рис.3), для которой далее методом DFT был вычислен электронный спектр (рис.4).

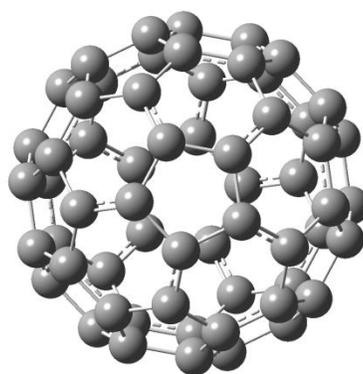


Рис.3. Молекулярная диаграмма C60

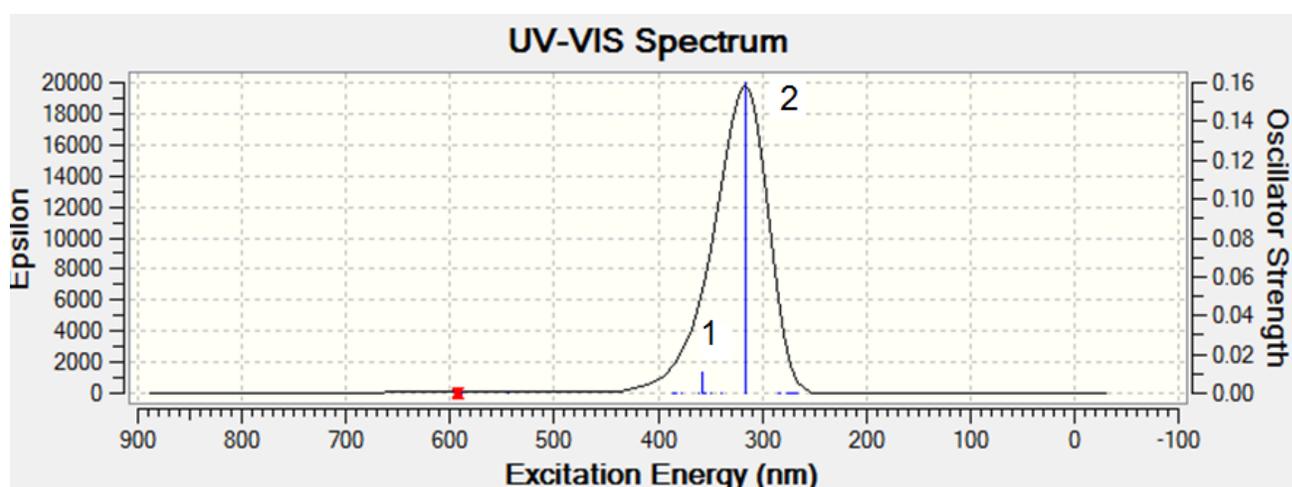


Рис.4. Вычисленный спектр поглощения изолированного фуллерена C60

Сравнение экспериментального (рис.5) и вычисленного спектров поглощения C60 показывает их хорошее согласие. В обоих спектрах проявляются по два электронных перехода (1 и 2), один из которых, имеющий меньшую силу осциллятора (1), расположен со стороны более длинных волн и имеет значительно меньшую интенсивность (1 - $\lambda=360$ нм, $f=0.017$; 2 - $\lambda=320$ нм, $f=0.16$). Как следует из эксперимента (рис. 5), интенсивность этой полосы зависит от окружения и взаимодействия со средой.

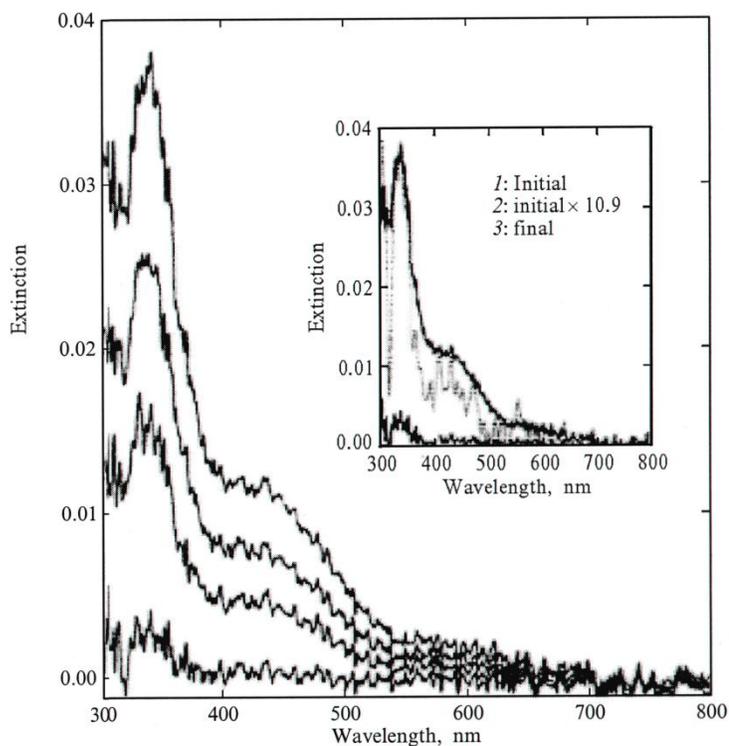


Рис.5. Экспериментальный спектр поглощения С60 при испарении в атмосфере аргона

В экспериментальном спектре также проявляются две линии

1. $\lambda \approx 440$ нм (наблюдается сильный сдвиг, зависящий от давления и температуры)
2. $\lambda \approx 330$ нм (мало зависит от внешнего воздействия)

Далее был использован метод определения величины запрещённой зоны – для определения красной границы фотопоглощения для 2-ой полосы была проведена касательная (рис.6).

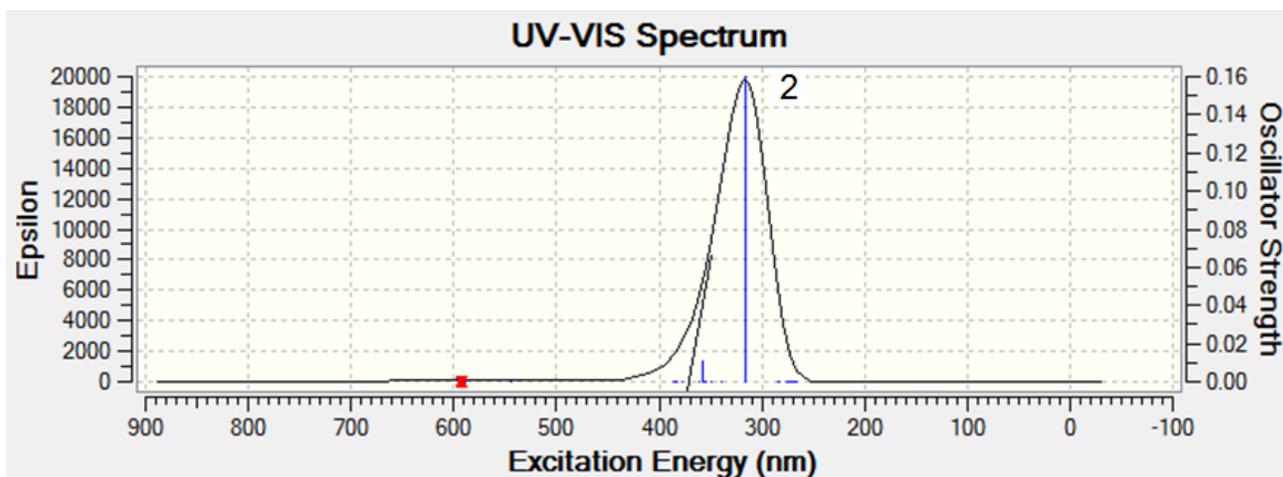


Рис.6. Определение красной границы фотопоглощения C60 ($\lambda_{кр}=375$ нм)

Далее был выполнен расчёт величины запрещённой зоны, используя формулу $\lambda_{кр} = hc/E_g$ для **2-ой полосы** поглощения.

Единицы измерения: 1 нм = 1240 эВ, т.е. 124 нм = 10 эВ,
 $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Дж · с, $c = 3 \cdot 10^8$ м/с.

$E_g = 3.3$ эВ.

Такой результат превышает величину запрещённой зоны ~в 1,5 раза.

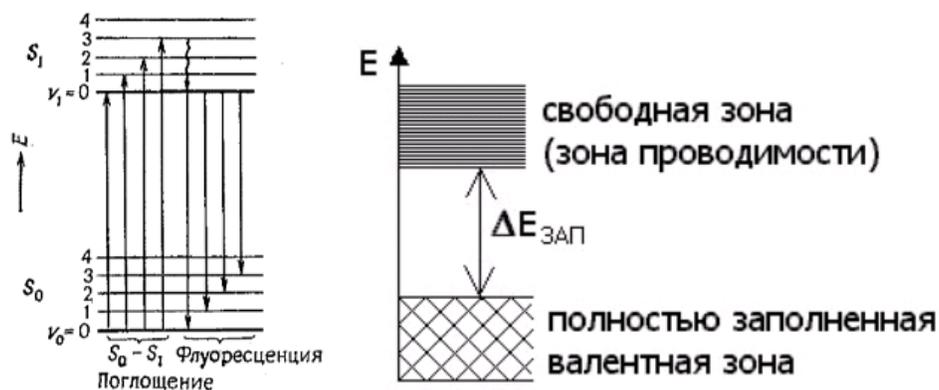
Для полосы поглощения 1 применение такого способа для определения запрещённой зоны практически невозможно, поскольку для изолированной молекулы фуллерена C60 наблюдается сильное перекрытие полос 1 и 2.

Второй способ

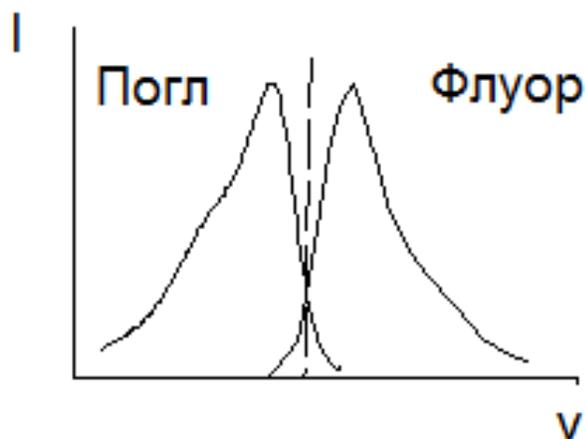
Собственное или фундаментальное поглощение света в полупроводниках, обусловленное переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости при поглощении фотонов с энергией больше ширины запрещенной зоны,

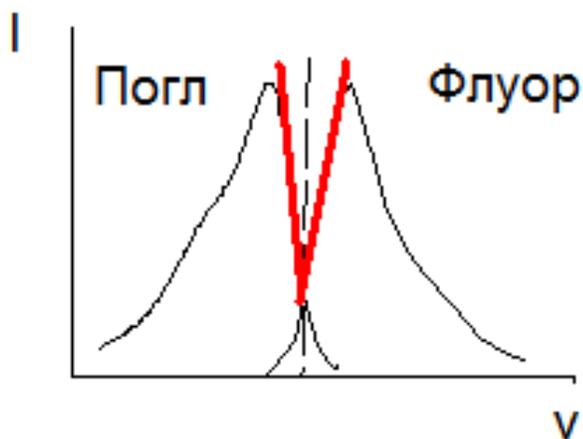
является характеристическим для вещества, так как оно определяется зонной энергетической структурой этого вещества.

- 1) Сравнение энергетических уровней, с которых наблюдается флуоресценция вещества, с нижним энергетическим уровнем зоны проводимости показывает, что они совпадают.



- 2) Согласно закону зеркальной симметрии Левшина спектральные кривые поглощения и испускания взаимно зеркально отражены по отношению к вертикали (правило зеркальной симметрии).





3) Очевидно, что пересечение двух касательных приходится как раз на точку пересечения спектров флуоресценции и поглощения. Поэтому значение $\lambda_{кр} = (E_{\text{погл}} - E_{\text{фл}})/2$.

Для определения $\lambda_{кр}$ был вычислен спектр флуоресценции С60 из состояния, отвечающего максимуму спектра **поглощения полосы 2**.

Полученное значение $\lambda_{кр} = (E_{\text{погл}} - E_{\text{фл}})/2 = 1675 \text{ нм}/2 = 837.5 \text{ нм}$.

Отметим, что при расчёте была использована разность энергетических уровней для 0-0 переходов спектров поглощения и флуоресценции, поскольку при расчёте тонкой структуры электронно-колебательных спектров поглощения и флуоресценции метод TD позволяет получить лишь их относительные значения.

Пересчёт в эВ: $1240 \text{ нм} / (837.5 \text{ нм} \cdot 1 \text{ эВ}) = 1.5 \text{ эВ}$.

Далее была вычислена величина запрещённой зоны из определения $\lambda_{кр}$ для состояния, отвечающего максимуму спектра **поглощения полосы 1**.

Полученное значение $\lambda_{кр} = (E_{\text{погл}} - E_{\text{фл}})/2 = 1390 \text{ нм}/2 = 695 \text{ нм}$.

Пересчёт в эВ: $1240 \text{ нм} / (695 \text{ нм} \cdot 1 \text{ эВ}) = 1.8 \text{ эВ}$.

Заключение

1. Выполнен расчёт спектров поглощения и флуоресценции для изолированного фуллерена C₆₀. Было показано, что в спектре поглощения фуллерена C₆₀ проявляются 2 полосы поглощения в области 360 и 320 нм (полосы поглощения 1 и 2, соответственно).
2. 2. Определение ширины запрещённой зоны E_g выполнено двумя способами.
 - А) Первый способ – определение E_g по формуле $\lambda_{кр} = hc/E_g$. Красная граница была определена только для II перехода. Полученное значение E_g = 3.3 эВ отличается от значений E_g, вычисленных другими методами, ~ в 1.5 раза. Такое значительная разница может быть вызвана двумя причинами – результатом перекрывания обеих полос и отсутствием влияния окружения на интенсивность полосы I.
 - Б) Второй способ позволяет найти значение красной границы из определения разницы между максимумами полос поглощения и флуоресценции. Полученные значения для 1 и 2 полос поглощения составляют 1.8 и 1.5 эВ, соответственно.
3. Поскольку 2 электронный переход отвечает более высокому электронно-возбуждённому состоянию и, соответственно, более высокой температуре, то ширина запрещённой зоны для полупроводников в таких случаях уменьшается, что и наблюдается в нашем расчёте.
4. Сравнение двух способов определения ширины запрещённой зоны для фуллерена C₆₀ показывает, что второй способ более предпочтителен в случае отсутствия взаимодействия с окружающей средой

Список литературы:

Л.В. Левшин, А.М. Салецкий “Оптические методы исследования молекулярных систем. Ч.1. Молекулярная спектроскопия” // 1994, Изд-во МГУ, Москва. 320 с.

Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева “Основы аналитической химии” // 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. Шк.; 2002. -494с.: ил.

Р.Заградник, Р. Полак “Основы квантовой химии”. Перевод с Чешского канд. хим. наук Е.Л. Розенберга под редакцией доктора хим. Наук проф. А.М. Бродского // 1979, Изд-во “Мир”, Москва

Суздальев И.П. “Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов” М.: КомКнига, 2006. — 592 с.

Анищик В.М., Борисенко В.Е., Жданок С.А., Толочко Н.К., Федосюк В.М.
“Наноматериалы и Нанотехнологии” // Минск, изд. БГУ, 375 стр. , 2008 г.

Мейстер Т.Г. “Электронные спектры многоатомных молекул” – Л.: Изд-во ЛГУ, 1969.

В.С. Мыльников “Фотопроводимость полимеров” – Л.: Химия. 1990, 220с.