

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра физики полимеров и кристаллов

ЗАДАЧА

Термогравиметрия наноуглеродных пленок

Москва, 2010

Термогравиметрия наноуглеродных пленок

Задача знакомит студентов с основами метода термогравиметрии. Как пример применения метода ставится задача определения фазового состава углеродной пленки по экспериментально полученной кривой зависимости изменения массы пленки от температуры. В процессе выполнения задачи студенты приобретут навыки работы с современным оборудованием и обработки данных, полученных указанным выше методом.

Введение

Термогравиметрия (ТГ) - это метод исследования и анализа, основанный на регистрации изменения массы образца в зависимости от его температуры в условиях программированного изменения температуры среды. Установка для термогравиметрии состоит из весов непрерывного взвешивания (термовесов); печи, в которую помещают образец; приборов, регистрирующих температуру (термопары); программного регулятора температуры. Возможны два способа проведения ТГ исследований: изотермический, т.е. при постоянной заданной температуре печи, и динамический, при изменении температуры печи во времени (обычно при постоянной скорости нагрева). В результате получают кривые зависимости изменения массы образца от температуры или времени (термогравиметрическая кривая) либо скорости изменения массы (дифференциальная термогравиметрическая кривая). Очень часто термогравиметрию используют совместно с дифференциальным термическим анализом (ДТА) или дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК). Такой метод называют дериватографией или синхронным термическим анализом (СТА). Преимущество такого метода заключается в том, что изменение массы (ТГ) и тепловые эффекты (ДСК, ДТА) измеряются на одном образце за одно измерение в одной системе. Применение метода СТА обширно, он широко используется для измерения температур и энтальпий переходов, определения температур стеклования,

исследования изменения массы, реакций разложения, анализа состава вещества и его термической стабильности, исследования процессов плавления и кристаллизации, коррозии и окисления, кинетики реакций, построения фазовых диаграмм, определения состава и чистоты вещества.

Входящие в схему СТА дифференциальный термический анализ (ДТА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) основаны на сравнении тепловых характеристик измеряемого образца и так называемого *эталона* - термически стабильного материала, без фазовых переходов, с температурой плавления много выше интервала температур, в котором проводятся исследования. В случае ДТА измеряется разность температур между эталоном и образцом, в случае ДСК - разность соответствующих тепловых потоков. В процессе нагревания или охлаждения, при возникновении какого-либо фазового превращения первого рода в исследуемом образце происходит выделение или поглощение теплоты, в результате чего температура образца меняется быстрее или медленнее, чем температура эталона, и на термограмме, кривой зависимости разности температур или тепловых потоков от времени (температуры), появляются характерные аномалии.

В основу обоих методов легла схема, предложенная Н.С. Курнаковым в 1903 году, которая впоследствии получила название пирометра Курнакова (рис. 1). Для измерения разности температур между образцом и эталоном используют *дифференциальную термопару*, состоящую из двух простых термопар, включенных последовательно путем соединения одноименных проволок (А и Б). Один из горячих спаев дифференциальной термопары помещают в центр образца, а другой в центр эталона. При нагреве спаев термопар, находящихся в образце и эталоне, возникает термоЭДС, в цепи появляется электрический ток, вызывающий поворот рамок гальванометров (Р1 и Р2) и соединенных с ними зеркалец. Лучи света, направляемые на зеркальца от специальных осветителей, отражаются от них и отклоняются при повороте зеркалец. Отраженные лучи проходят через цилиндрическую

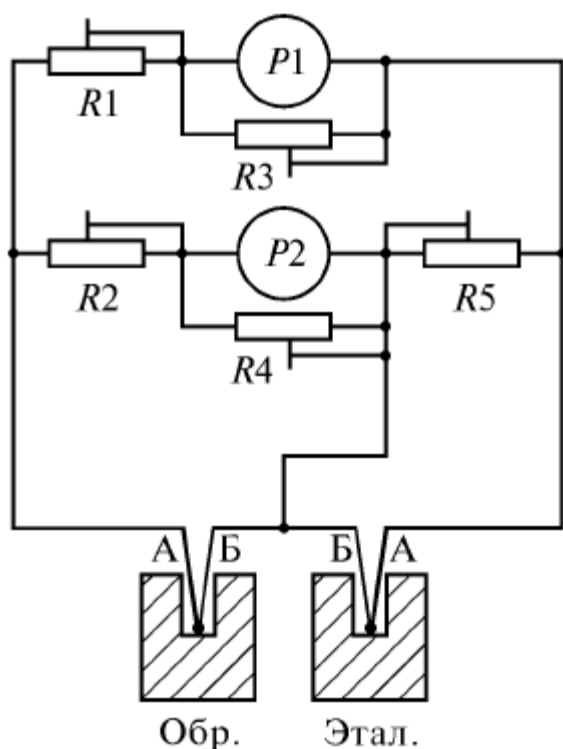


Рис. 1. Принципиальная электрическая схема пирометра Н.С. Курнакова.

линзу, собираются в точки и попадают на фотобумагу, закрепленную на вращающемся барабане. В результате на фотобумаге записываются кривые зависимостей температуры образца и разности температур образца и эталона от времени. Схема Курнакова, за исключением способа измерения тока дифференциальной термопары, сохранилась практически неизменной до наших дней.

Устройство СТА анализатора.

Схема прибора представлена на рис. 2. Центральной частью установки являются термовесы, заключенные в отдельный кожух. Весы работают по обычному для аналитических весов принципу электромагнитной компенсации. На одном из плеч весов установлен тонкий керамический капилляр, внутри которого проходят сигнальные провода термопары. На другом конце капилляра находится термопара и прободержатель. В рабочем состоянии прободержатель с образцом и капилляр находятся внутри нагревательной спирали печи. Для смены образца печь поднимается вверх с помощью специального механизма. Во время измерений в систему вводятся два типа газов: защитный и продувочный. Защитный газ – инертный газ, который создает инертную атмосферу вокруг измерительной системы, предохраняя её тем самым от окисления при высоких температурах. Продувочный газ – создает необходимую атмосферу для измерений.

Измерения можно проводить как в изотермических условиях, так и в динамическом режиме при программируемом изменении температуры печи.

В современных СТА анализаторах реализованы несколько режимов измерений, СТА, ДСК, ДТА или ТГ, для каждого из которых применяются прободержатели различной конструкции (рис. 3). Выбор режима измерения зависит от поставленной задачи, формы и размеров исследуемого материала.

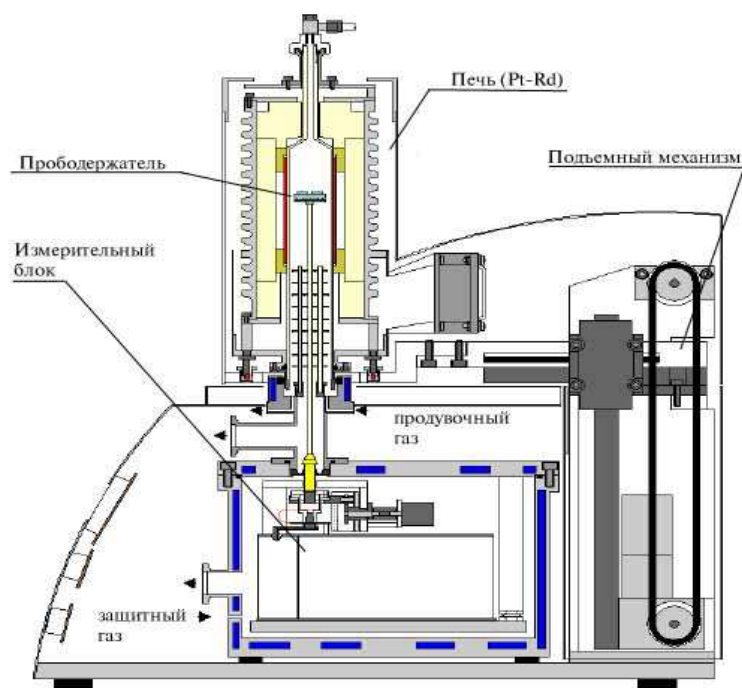


Рис. 2. Схема анализатора STA 449 C Jupiter

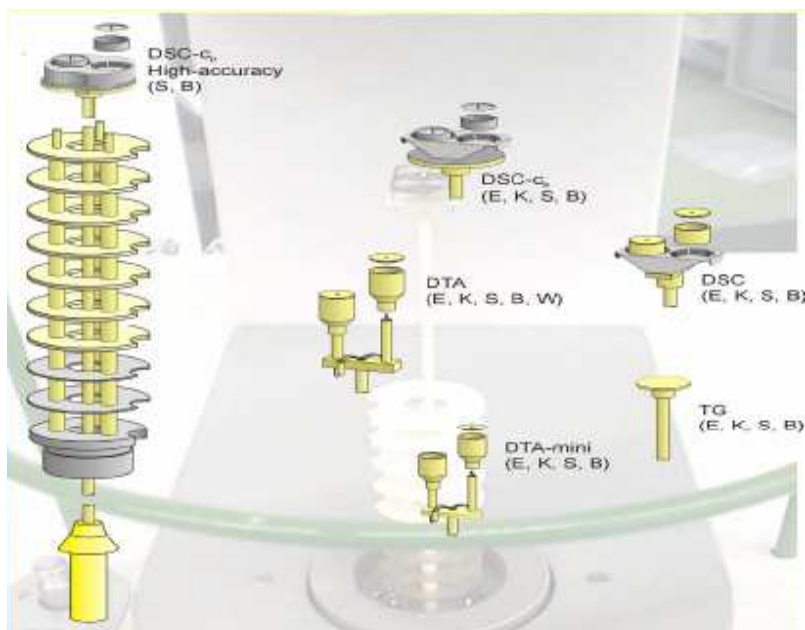


Рис. 3. Конструкции прободержателей СТА анализатора.

Подготовка образцов для измерений методом СТА.

К исследованиям допускаются твердые и жидкие вещества, неядовитые (из-за трудности отвода продуктов испарения) и не агрессивные к материалу тигля или подложки. Масса исследуемого материала выбирается в соответствии с задачей. Чем больше масса образца, тем интенсивнее сигнал, фиксируемый прибором, тем выше отношение сигнал/шум и меньше погрешность, вносимая внешними факторами, однако следует учитывать, что чем больше количество исследуемого вещества, тем выше в его объеме градиент температур, тем более размыты наблюдаемые термические аномалии, и тем меньше точность измерения потери веса, температуры и теплоты.

При измерении в режиме ТГ исследуемый образец помещается в тигель или на подложку, во избежание загрязнения пластины держателя. Для измерений в режимах СТА, ДСК, ДТА необходимы два тигля, в один из тиглей будет помещен исследуемый образец, другой тигель (пустой) будет использоваться как эталон. Материал тигля определяется максимальной температурой нагрева образца и исследуемым веществом, которое не должно реагировать с тиглем. Наиболее часто используемыми материалами тиглей являются алюминий (до 600°C), золото (до 900°C), платина (до 1000°C) и корунд (до 1600°C и выше).

Тигли для измерений используются либо открытые, либо закрытые крышкой, при этом в крышке проделывают небольшое отверстие (рис. 4) для вывода продуктов испарения. Такое отверстие также помогает избежать деформации и разрыва тигля в результате повышения внутреннего давления насыщенных паров в процессе нагрева.

Перед измерением образец необходимо взвесить. Чтобы обеспечить высокую достоверность измерений точность начального определения веса должна быть не менее 0.1 мг. Часто образец должен быть подготовлен к измерениям, основные критерии - следует обеспечить максимально

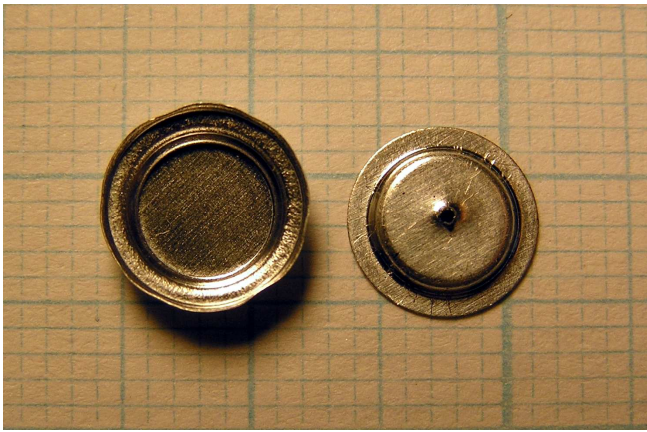


Рис. 3. Алюминиевый тигель с крышкой.

возможную область контакта между исследуемым образцом и дном тигля (чем больше область контакта, тем сильнее и точнее сигнал, фиксируемый анализатором) и обеспечить как можно более равномерное распределение исследуемого материала по тиглю или подложке.

Измерение

- ранее не исследовавшихся неизвестных материалов;
- жидкостей;
- материалов с бурным испарением или разложением

проводится исключительно в закрытых крышкой и запрессованных тиглях, во избежание необратимого загрязнения измерительной ячейки.

Во избежание загрязнения тиглей и образцов, что зачастую приводит к дополнительной паразитной потере веса, не следует брать их руками без защитных перчаток, либо следует пользоваться пинцетом. Не следует ставить тигли на грязные поверхности.

Измерение кривых СТА.

Подробная информация о запуске прибора и процессе проведения измерений находится в руководстве по эксплуатации и программному обеспечению СТА анализатора.

Перед измерением следует выбрать режим измерений (СТА, ДСК, ДТА, ТГ) и установить в камеру прибора соответствующий держатель (см. рис. 3).

При измерениях в режимах СТА, ДТА и ДСК в измерительную камеру помещают подготовленные к измерениям тигель-эталон (пустой тигель) и

тигель с образцом. При измерении в режиме ТГ исследуемый образец (в тигле или на подложке) помещается непосредственно на пластину держателя.

С помощью программного обеспечения СТА создается новый файл, который будет содержать всю информацию об измерении. В указанном файле задается вес образца, выбираются файлы калибровки по температуре и чувствительности.

С помощью программного обеспечения составляется температурная программа измерений (рис. 5). Современное оборудование позволяют проводить исследования в различных температурных режимах:

- Линейное нагревание/охлаждение (динамический режим) в заданном интервале температур с заданной постоянной скоростью. Скорость изменения температуры варьируется в широких пределах (обычно 0.1 - 100 град./мин) и выбирается исследователем в зависимости от поставленной задачи. Следует помнить, что чем выше скорость измерения, тем интенсивнее отклик, измеряемый прибором, однако, при этом наблюдаемые термические аномалии становятся более размытыми, а этапы потерь веса часто перекрываются, что делает их недоступными для анализа.
- Изотермическая выдержка при заданной температуре в заданном временном интервале.
- Термомодулированный режим (ТМ-DSC), при котором на линейное изменение температуры накладываются периодические колебания с заданной амплитудой и частотой.

Можно также комбинировать различные температурные сегменты (изотермические, динамические, модулированные).

При создании программы измерений следует также задать скорости подачи защитного газа (газ, защищающий измерительную часть прибора от коррозии и загрязнения в процессе измерений) и продувочного газа (газ, создающий атмосферу измерительной камеры и выводящий из камеры продукты испарения и разложения).

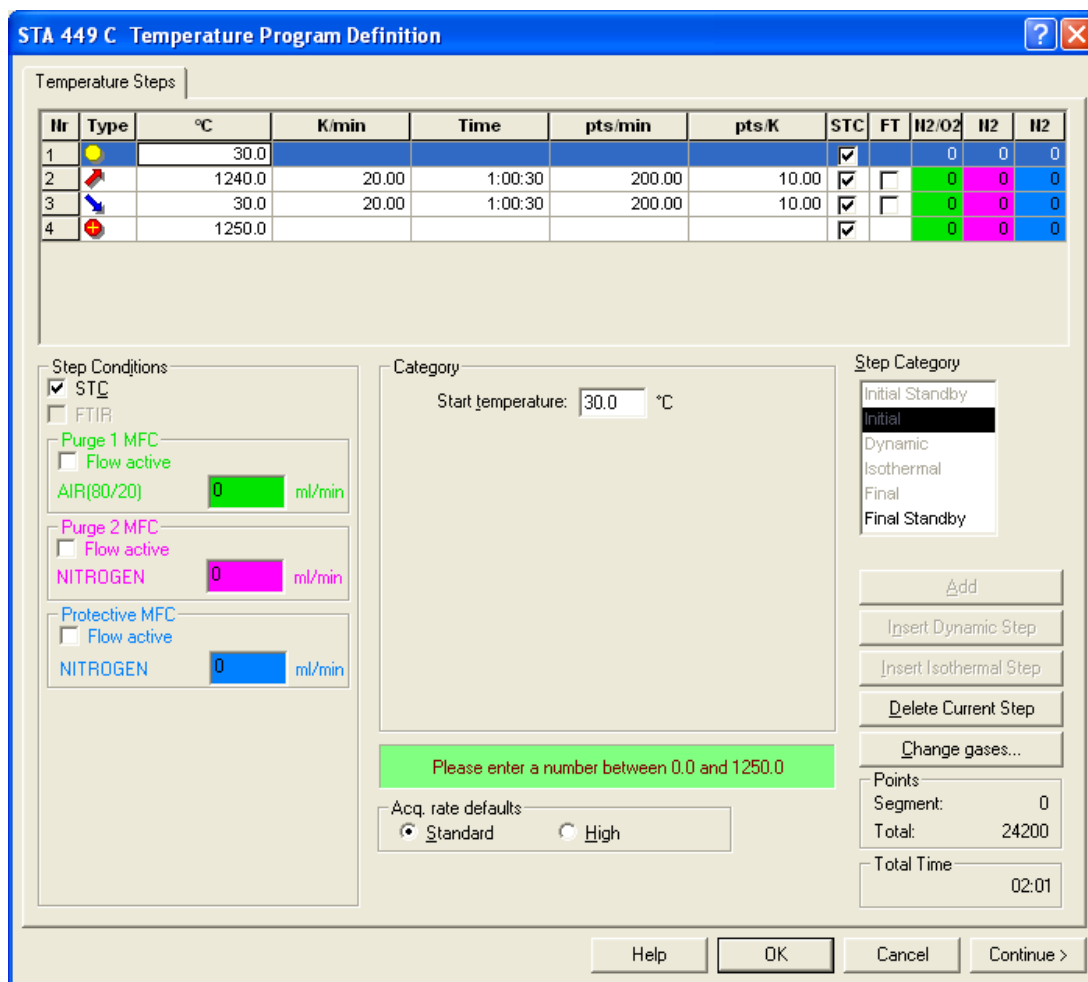


Рис. 5. Пример задания температурной программы.

После написания программы следует сохранить созданный файл и запустить программу измерений. По окончании измерения все результаты записываются в ранее сохраненный файл. Для того, чтобы извлечь образец из измерительной камеры следует дождаться ее охлаждения до температуры меньшей 100°C. Не следует открывать камеру при большей температуре, это может привести к поломке держателя образца. По окончании измерений следует закрыть измерительную камеру и отключить подачу газа.

О калибровке СТА.

ДСК и ДТА измеряют значение разности, соответственно, тепловых потоков и температур между образцом-эталоном и исследуемым образцом. Единицы измерения отклика в общем случае [мкВ] или [мкВ/г]. При наличии

калибровки по чувствительности можно перевести [мкВ] или [мкВ/г] в единицы измерения теплоты и получить отклик ДТА и ДСК в [Дж] или [Дж/г], что крайне важно при измерении энтальпии.

В ходе измерений необходимо помнить, что дифференциальная термопара не находится в непосредственном контакте с образцом, вследствие этого температуры образца и термопары несколько отличаются. Для устранения этой погрешности используется метод *калибровки по температуре*.

Для проведения калибровки прибора используется набор образцов (стандартов) с точно известными температурами и теплотами фазовых превращений. Для этих образцов измеряются кривые ДСК, и полученные в процессе измерений температуры и теплоты аномалий записываются в так называемые файлы калибровки, где они приводятся в соответствие со стандартными значениями и строится калибровочная кривая. Калибровку проводят в тех же условиях и с тем же материалом тиглей, что при измерении образца. Для калибровки необходимо использовать не менее трех образцов - стандартов. Существуют общие требования к стандартам, используемым для калибровки:

- Высокая степень чистоты (не менее 99.999%).
- Достоверно известные характеристики фазовых переходов (теплота, температура).
- Инертность по отношению к материалу тигля.
- Химическая стойкость, устойчивость по отношению к внешним воздействиям.
- Низкое давление насыщенного пара при температуре измерения.

Аномальное поведение сигналов ДСК (ДТА) и ТГ. Кривые коррекции.

Ход кривых ДСК и ТГ, измеренных при отсутствии потерь веса и каких-либо процессов, связанных с поглощением и выделением тепла (так называемые базовые линии) в общем случае отличается от прямой линии,

параллельной оси абсцисс (рис. 6, кривые ДСК1 и ТГ1). Причина аномального отклонения кривой ДСК в начале измерения заключается в невозможности в начале измерения сразу обеспечить постоянную скорость нагрева измерительной ячейки. Наклон кривой ДСК возникает из-за неравенства масс и теплоемкостей образца и эталона, вследствие чего разность тепловых потоков, измеряемых дифференциальной термопарой не равна нулю даже в отсутствие фазовых превращений и линейно изменяется с температурой. В аномальное поведение веса образца в основном могут вносить вклад два фактора. Дрейф термовесов отвечает за отклонение термогравиметрической кривой от нулевой линии. Иллюзорный набор веса образцом в начале измерения возникает из-за уменьшения плотности воздуха (или газа, создающего атмосферу в измерительной камере) при нагреве, что согласно закону Архимеда приводит к увеличению веса образца.

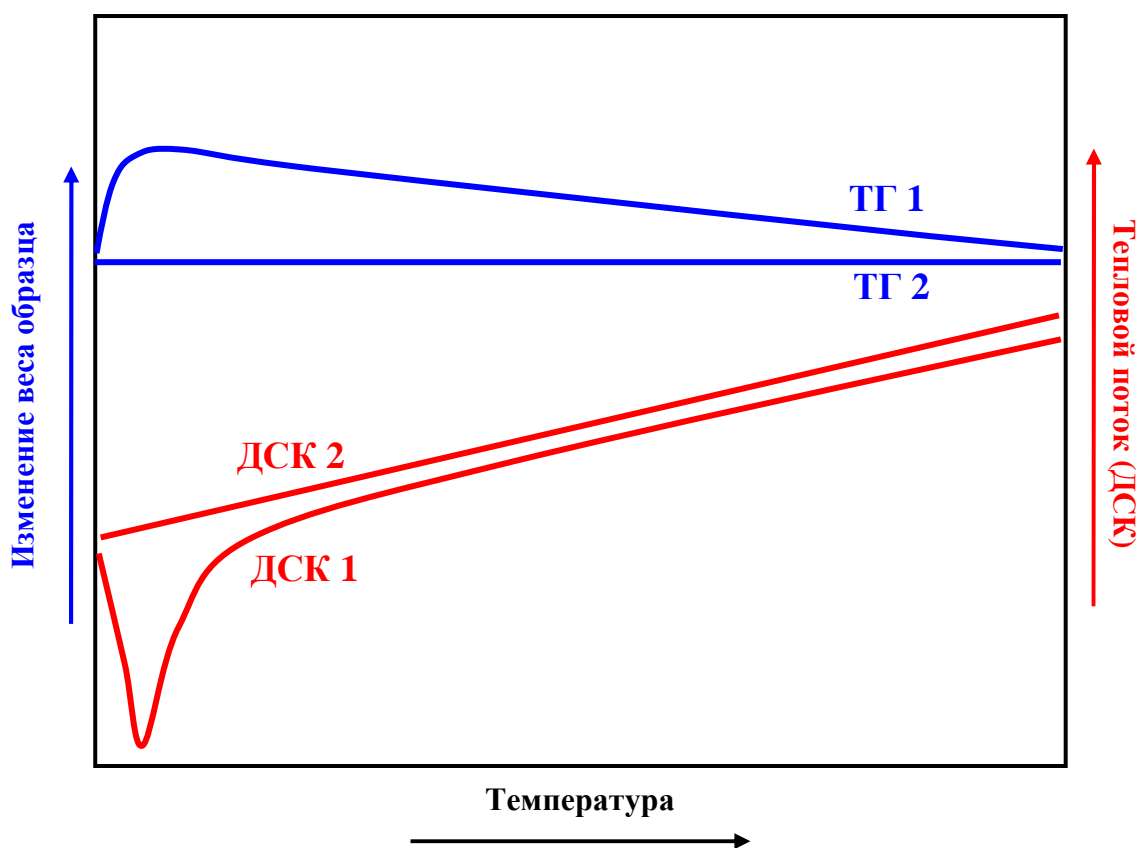


Рис. 6. Кривые ДСК и ТГ до (ДСК 1, ТГ 1) и после (ДСК 2, ТГ 2) использования коррекции.

Очевидно, что описанные выше артефакты не позволяют проводить измерения с высокой точностью, однако у современного оборудования есть возможность скорректировать эти эффекты и вычистить их из экспериментальной кривой. Для этого перед основным измерением снимаются так называемые кривые коррекции - ДСК и ТГ кривые, при измерении которых в держателе образца находится либо пустой тигель, либо подложка без образца. Для того, чтобы учесть коррекцию при основном измерении, с помощью программного обеспечения анализатора открывается файл с кривой коррекции и измерение запускается непосредственно из него. При правильно измеренных кривых коррекции базовые линии ДСК и ТГ примут вид прямых (рис. 6, кривые ДСК2 и ТГ2), при этом базовая линия ТГ будет строго параллельна оси абсцисс. Базовая линия ДСК может иметь наклон относительно нулевой линии, так как кривые коррекции не могут скомпенсировать разницу в теплоемкостях между эталоном и образцом, эта компенсация осуществляется исключительно подбором эталона, но в общем случае такая компенсация не оказывает существенного влияния на точность измерения температур и теплот ДСК аномалий.

Интерпретация и обработка экспериментальных результатов СТА.

Обработка кривой ДСК (ДТА).

Методы ДСК и ДТА дают в целом одинаковые результаты и отличаются друг от друга лишь способом регистрации сигнала, поэтому обрабатывают их одним и тем же способом. При наличии в исследуемом образце каких-либо процессов, или переходов первого рода, связанных с поглощением или выделением тепла (плавление, структурный фазовый переход, испарение и др.), на кривых ДСК проявляются характерные пики и аномалии, исследование которых дает информацию о процессах протекающих в образце. Различают экзотермические (выделение тепла) и эндотермические (поглощение тепла) аномалии ДСК (рис. 7).

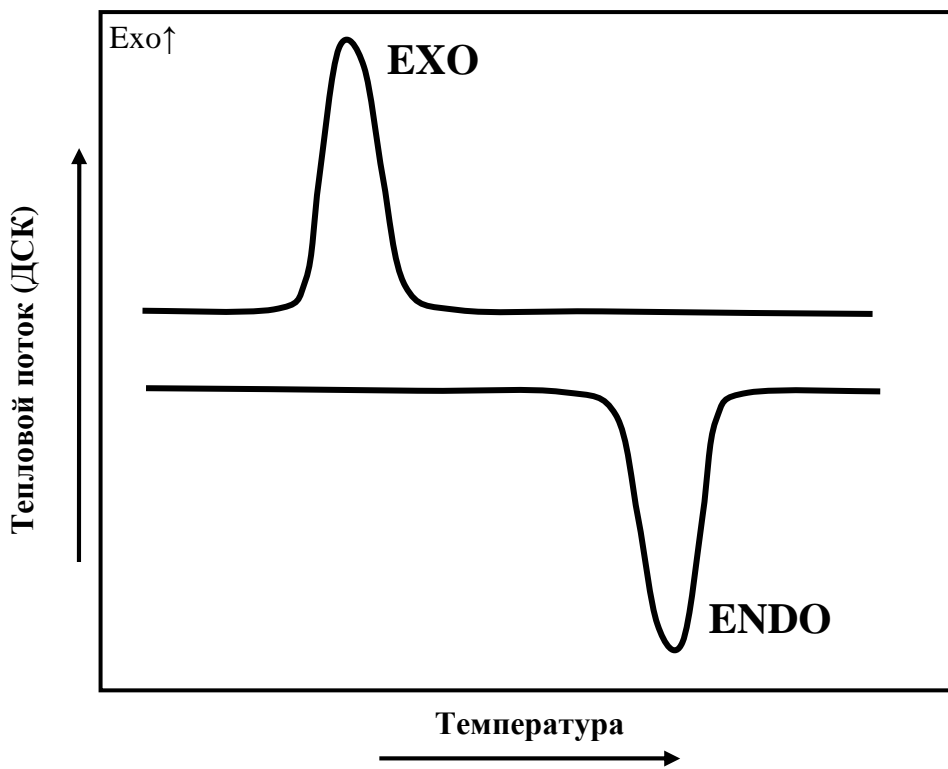


Рис. 7. Эндотермический и экзотермический пики на кривой ДСК.

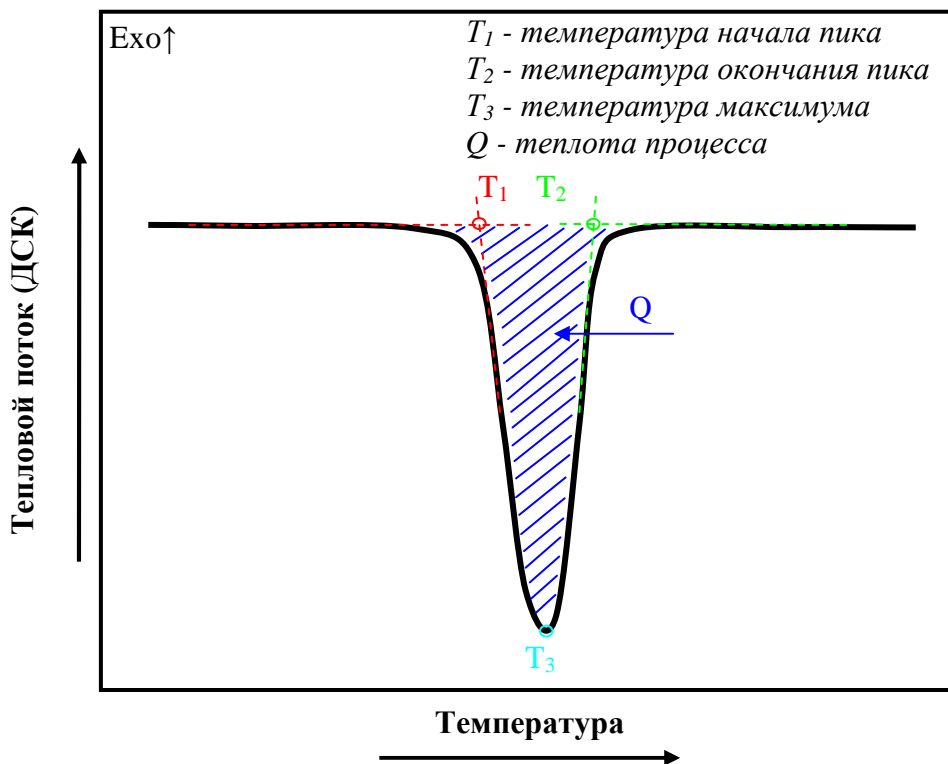


Рис. 8. Обработка аномалии ДСК.

Любая аномалия (пик) ДСК полностью может быть описана следующими параметрами (рис. 8):

1. Температурами начала пика, которая характеризует начало процесса, и окончания пика (T_1 и T_2 на рис. 8, определяются как точки пересечения касательных основной (базовой) линии ДСК и плеч пика).
2. Температурой максимума (минимума) пика (T_3 на рис. 8), которая характеризует окончание процесса.
3. Площадью пика, которая определяет энтальпию (удельную теплоту) процесса ($J = Q/M$, где Q - количество поглощенного/выделенного тепла, M - масса исследуемого вещества). При использовании калибровки по чувствительности (см. п. "О калибровке...") выполняется соотношение:

$$Q = \int_{T_2}^{T_1} \Phi_R = \int_{T_2}^{T_1} DSC \quad (1)$$

4. Воспроизводимостью пика при охлаждении и последующем нагреве. Наличие воспроизводимости свидетельствует об обратимости фазового перехода. Если термическая аномалия не воспроизводится при повторном нагреве образца, это признак необратимого фазового перехода.

Обработка кривой ТГ.

При наличии в образце процессов, связанных с изменением веса на кривых ТГ появляются аномалии в виде "ступеней" (рис. 9), которые могут быть описаны следующими параметрами:

1. Температурами начала и окончания (T_1 и T_2 на рис. 9), которые определяются как точки пересечения касательных основной линии ТГ и плеча ступени. Температура T_1 характеризует начало процесса, температура T_2 характеризует окончание процесса. Разность этих температур, $\Delta T = T_2 - T_1$, называют интервалом реакции.
2. Потерей (набором) веса для каждой ступени (ΔM на рис. 9).

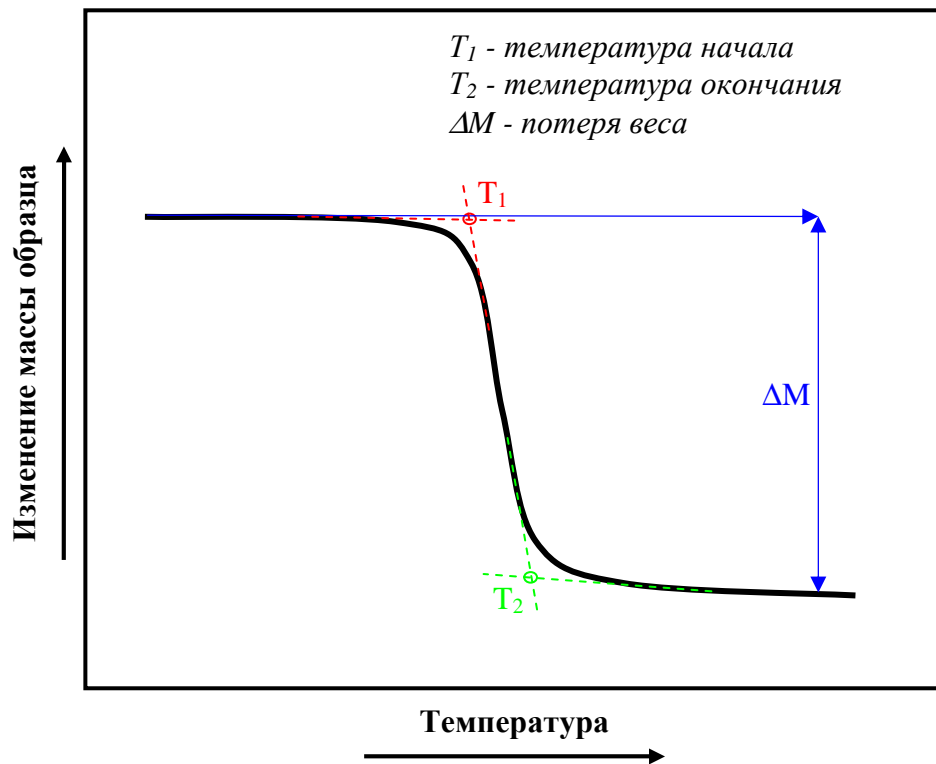


Рис. 9. Обработка аномалии кривой термогравиметрии.

Используя вышеуказанные данные при известном качественном составе сгоревшего образца, можно определить точное процентное содержание в образце каждой из сгоревших фаз (δ_n) как отношение потери веса отдельной фазы (ΔM_n) к общему весу образца (M), измеренному в начале эксперимента.

$$\delta_n = \frac{\Delta M_n}{M} \cdot 100\% \quad (2)$$

При исследовании испарения или сгорания пленок на подложке (в случае если пленка испаряется полностью) удобнее исключить из рассмотрения вес подложки (в случае полного испарения пленки вес подложки это вес образца после проведения измерения), тогда процентное содержание фазы n , рассчитывается как:

$$\delta_n = \frac{\Delta M_n}{\Delta M_1 + \dots + \Delta M_k} \cdot 100\% , \quad (3)$$

где $\Delta M_1 \dots \Delta M_k$ - потери веса всеми сгоревшими в эксперименте фазами.

Совместный анализ кривых ДСК(ДТА) и ТГ.

Наличие аномалии на кривой ДСК(ДТА) всегда свидетельствует о прохождении фазового превращения, однако природу этого превращения невозможно определить основываясь исключительно на данных калориметрии. Интерпретация данных ДСК в общем случае может представлять собой достаточно сложную задачу, особенно в случае присутствия на кривой нескольких термических аномалий. В отдельных случаях, таких как плавление вещества, достаточно простого визуального осмотра образца после измерения, однако для интерпретации других явлений требуется привлечение дополнительных методов. Термогравиметрия, в этой связи, оказалась достаточно удачным дополнением к ДСК. Совместное использование ДСК и ТГ позволило интерпретировать многие явления, например такие как:

- Горение - интенсивная потеря веса, которая сопровождается экзотермическим эффектом на кривой ДСК. Интенсивность аномалий зависит от содержания кислорода в атмосфере измерительной ячейки.
- Испарение воды, дегидратация - потеря веса, сопровождающаяся широкой эндотермической аномалией.
- Плавление, структурные фазовые переходы - эндотермические аномалии ДСК (в режиме нагрева), не сопровождаются изменением веса образца.

Применение термогравиметрии для исследования наноуглеродных пленок.

Углеродные материалы играют на сегодняшний день важную роль в науке и технике. Наиболее известные формы существования углерода (*аллотропные формы, см. приложение 2*) – алмаз, графит и карбин. Имеется также большое количество различных типов некристаллических углеродных материалов, известных как аморфный углерод. Относительно недавно были открыты углеродные наноматериалы: углеродные нанотрубки, фуллерены,

наноалмазы, графен и др. Особые свойства этих наноматериалов и перспективы их широкого использования привлекают к ним особый интерес. С точки зрения практического использования, в большинстве случаев алмазные и наноалмазные материалы требуются в виде тонких пленок, нанесенных на подложку, или в виде тонкопленочных покрытий на различных деталях, изготовленных из других (неалмазных и неуглеродных) материалов.

Для определения фазового состава наноалмазных пленок используются различные методы, спектроскопия комбинационного рассеяния, электронная микроскопия, термогравиметрия и др., чаще всего наиболее достоверный результат дает комбинация нескольких методик. В настоящей работе для определения фазового состава наноуглеродной пленки будет использован термогравиметрический анализ. Идея методики заключается в существенной зависимости температуры окисления углеродного материала от его структуры и степени совершенства, что дает возможность, при нагревании такого образца в окислительной среде, с хорошей точностью выделить температурные интервалы потерь веса, определить по ним температуру окисления (а следовательно и структурный тип фазы) и количество сгоревшего материала для каждой из фаз.

Температуры окисления различных углеродных материалов

При нагревании углерод вступает в реакцию с кислородом: $C + O_2 \rightarrow CO_2$. Основными факторами, влияющими на ход реакции окисления, являются удельная поверхность и уровень структурного упорядочения (дефектности) исследуемого материала. Увеличение удельной поверхности и/или дефектности ведет к увеличению эффективности реакции окисления и, соответственно, уменьшению температуры окисления. Скорость реакции окисления зависит также от типа межатомных связей в углеродном материале (алмазоподобные или графитоподобные связи). Рассмотрим

наиболее распространенные углеродные материалы с точки зрения их стабильности к окислению.

Наиболее высокоупорядоченные формы углерода представляют собой кристаллические алмаз и графит. Благодаря низкой удельной поверхности - $13,5 \text{ м}^2/\text{г}$ - температура окисления на воздухе для различных монокристаллических алмазов лежит в пределах от 850 до 1000°C . Графит обычно встречается в виде поликристаллического материала. Удельная поверхность образцов графита зависит от размера кристаллитов, однако типичные значения удельной поверхности – $0,1 - 0,5 \text{ м}^2/\text{г}$. На воздухе дисперсный графит сгорает при температуре $700-800^\circ\text{C}$. Возможно получение также и монокристаллических (или близких к монокристаллическим) образцов графита в виде высокорентрированного пиролитического графита (ВОПГ). ВОПГ – наиболее стойкий к окислению материал. Температура его разложения $900-1000^\circ\text{C}$.

Другим наиболее часто встречаемым углеродным материалом является сажа. Частица сажи, также как и графит, представляет собой множество атомных слоев с графитным типом структуры, удерживаемых вместе за счет сил Ван-дер-Ваальса, и ориентированных случайным образом. Удельная поверхность сажи – $20-40 \text{ м}^2/\text{г}$. На воздухе сажа сгорает при температуре $600-700^\circ\text{C}$.

Уникальные свойства наноструктурированного графитоподобного материала – углеродных нанотрубок, проявляются также и в реакции окисления. Как любой наноразмерный материал, нанотрубки имеют высокую удельную поверхность (до $1300 \text{ м}^2/\text{г}$). Кроме того, из-за искривления графитовых атомных слоев, формирующих нанотрубку, несколько ослабляются связи между атомами, входящими в состав каждого слоя, что повышает вероятность их разрыва и последующего отделения атома углерода в процессе окисления. Совокупность указанных факторов делает нанотрубки одними из наименее стабильных углеродных материалов в окислительной

среде – температура их деградации на воздухе не выше 400 - 600°С (в зависимости от степени совершенства).

Аморфный углерод является наименее стабильным к окислению углеродным материалом и начинает окисляться выше температуры 300°С.

Задание

1. Получить у преподавателя образец измерить и записать его вес.
2. Установить образец в измерительную ячейку СТА.
3. Составить и запустить программу измерений в режиме термогравиметрии:
 - a. Режим измерения - нагрев до температуры 1000°С со скоростью 10 град./мин, затем охлаждение до комнатной температуры со скоростью 40 град./мин.
 - b. Продувочный и защитный газы - 0 мл/мин (статичная воздушная атмосфера).
4. Измерить кривую потери веса образцом. Наблюдать стадии потери веса.
5. Полученную термогравиметрическую кривую (в сегменте нагрева) обработать с помощью программы обработки результатов измерений:
 - a. Следует определить количество стадий потери веса , их характерные температуры, величину потери веса на каждой из стадий.
 - b. Используя данные приложения 1 и формулу (3) определить фазовый состав сгоревшего образца.

Результаты задания должны быть представлены в виде графика кривой ТГ в режиме нагрева в зависимости от температуры и таблицы, содержащей данные о составе и процентном соотношении сгоревших фаз.

Приложение 1. Температуры окисления различных углеродных материалов.

~300°C	Аморфный углерод	
400-600°C	Углеродные нанотрубки	
600-700°C	Сажа	<i>графитная фаза</i>
700-800°C	Графит (поликристаллический)	
750-900°C	Наноалмаз	<i>алмазная фаза</i>
850-950°C	Алмаз (монокристаллический)	
900-1000°C	Высокоориентированный пиролитический графит	

Приложение 2. Аллотропные формы углеродных материалов

Углерод способен образовывать большое количество отличающихся по своей структуре и свойствам типов материалов, так называемых *аллотропных форм*.

Атом углерода имеет шесть электронов с конфигурацией основного состояния $1s^2 2s^2 2p^2$, таким образом, валентность атома равна двум. При образовании межатомных связей возбужденные $2s$ - электроны могут переходить на незаполненные p - уровни, увеличивая тем самым количество валентных оболочек до четырех. В атоме углерода, как правило, выделяют три типа возможной гибридизации электронных оболочек, возникающих при переходе электрона из $2s$ -состояние в одно из свободных p -состояний.

Алмаз. В алмазе наблюдается sp^3 -гибридизация всех четырех валентных электронов. Атомы углерода образуют четыре ковалентные связи, направленные под углом 109.5° друг к другу (рис. 2.1(а)). Элементарная ячейка алмаза представлена на рис. 2.2(а). Каждый атом углерода находится в центре тетраэдра, вершинами которого служат четыре ближайших атома. Межатомные связи, образованные с участием sp^3 -гибридизованных

орбиталей, характеризуются высокой энергией. В результате этого, в частности, алмаз имеет свойства типичные для широкозонного полупроводника. Ширина его запрещенной зоны, т.е. разница между дном зоны проводимости и верхней границей валентной зоны составляет около 5,5 эВ.

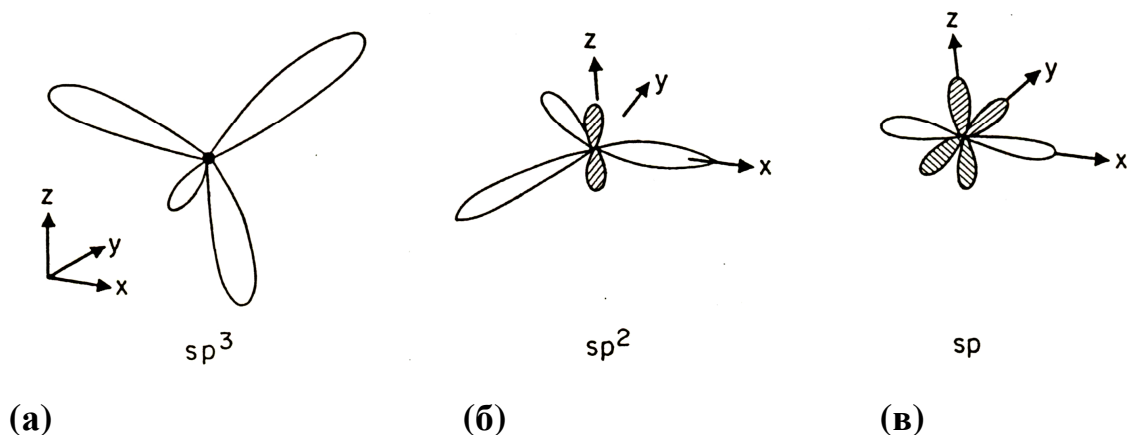


Рис. 2.1. Типы гибридизации орбиталей: (а) sp^3 ; (б) sp^2 ; (в) sp .

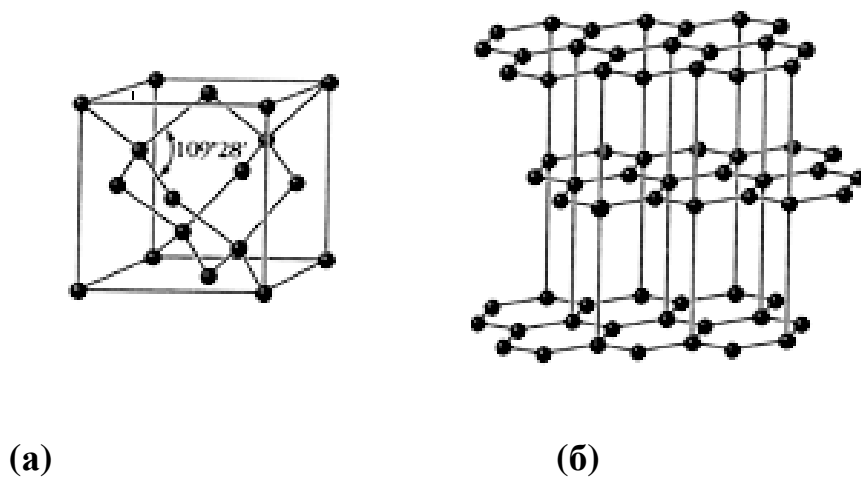


Рис. 2.2. Кристаллические решетки: (а) алмаза, (б) графита

Графит. В графите реализуется другой вариант гибридизации орбиталей - sp^2 . При этом образуется три эквивалентные гибридизованные орбитали, лежащие в одной плоскости и ориентированные друг относительно друга под углом 120° , а также одна оставшаяся негибридизованной p -орбиталь, ориентированная перпендикулярно этой плоскости (рис 2.1 (б)). В результате такой гибридизации атомы углерода в графите оказываются

связанными друг с другом в двумерной сетке (плоскости), состоящей из правильных шестиугольников - гексагонов. Взятый в отдельности один атомный слой графита называется *графеном*. Монокристалл графита состоит из параллельных листов графена, связанных друг с другом слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами. В то же время, сила, связывающая соседние атомы, входящие в состав одного и того же атомного слоя, за счет взаимного перекрытия гибридных орбиталей имеет высокое значение. В формировании этих межатомных связей участвуют три валентных электрона из четырех, а оставшиеся на негибридизованных орбиталях электроны образуют общее электронное облако, слабо связанное с атомным остовом. Таким образом, графит оказывается проводником и относится к полуметаллам или полупроводникам с нулевой запрещенной зоной.

Различают два типа кристаллических решеток графита – гексагональную и ромбоэдрическую. В гексагональной решетке (рис. 2.2(б)) углеродные атомы каждого слоя расположены напротив центров шестиугольников, находящихся в соседних слоях. Положение слоев повторяется через один. В ромбоэдрической решетке положение плоских слоев повторяется через два слоя. Слоистое строение кристалла графита приводит к сильной анизотропии физических свойств в направлениях вдоль и перпендикулярно плоскости листов, взаимодействие между слоями графита часто считают даже пренебрежимо малым.

Карбин. Еще один возможный вариант гибридизации - *sp*-гибридизация, возникающая при смешивании одной $2s$ -орбитали и одной $2p$ -орбитали с образованием двух гибридных *sp*-орбиталей, которые расположены на одной линии и направлены в противоположные стороны от ядра атома углерода (рис. 2.1. (в)). При таком типе гибридизации возможно образование двух модификаций элементарного углерода в виде линейных цепочек полиинового ($-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C$) и кумуленового типа ($=C=C=C=C=$). Цепочечный углерод, получивший название карбин, может образовывать кристаллы, состоящие из упорядоченно расположенных рядов атомов.

Наноразмерный углерод – фуллерены, углеродные нанотрубки, наноконусы и др. Эти материалы представляют собой свернутый в виде сферы, цилиндра или конуса лист *графена*. Характерный размер для данных структур в одном или нескольких направлениях составляет несколько нанометров. Фуллерены представляют собой замкнутые оболочки, состоящие из определенного числа атомов углерода. Молекула наиболее известного фуллерена C_{60} включает 60 атомов углерода, образующих 12 правильных пятиугольников и 20 шестиугольников, аналогичных графитным. Углеродная нанотрубка представляет собой свернутые в цилиндр один (однослойные углеродные нанотрубки) или несколько листов графена (многослойные углеродные нанотрубки). Диаметр таких цилиндрических образований может составлять от долей до нескольких десятков нанометров, а длина до сотен микрометров (в редких случаях даже до нескольких сантиметров).