

## Исследование спектра поглощения углеродных наносфер

© К.Б. Циберкин<sup>1,¶</sup>, А.В. Сосунов<sup>1</sup>, Г.И. Целиков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614990 Пермь, Россия

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 141701 Долгопрудный, Россия

¶e-mail: kbtsiberkin@psu.ru

Поступила в редакцию 12.05.2023 г.

В окончательной редакции 20.06.2023 г.

Принята к публикации 22.06.2023 г.

Проведен синтез и охарактеризована структура электронно-микроскопическими методами полых углеродных наносфер. Установлено, что наносферы имеют размер 3–5 nm и состоят из нескольких углеродных слоев с примесью кислорода. Экспериментально и теоретически было проведено исследование спектра поглощения наносфер. Предложена простая модель энергетического спектра электронов в замкнутых наносферах. Проведены расчеты оптического спектра поглощения и установлено качественное согласование с экспериментальными данными в области ИК диапазона. Исследованы оптические свойства наносфер, которые могут выступать в качестве хороших оптических поглотителей в области ИК диапазона для задач интегральной фотоники.

**Ключевые слова:** углеродные наносферы, спектр поглощения, энергетический спектр, ИК спектроскопия.

DOI: 10.61011/OS.2023.08.56304.5105-23

### Введение

Полые углеродные наносферы имеют субнанометровые каналы, высокую удельную площадь поверхности с дефектной внешней оболочкой и настраиваемую электронную структуру, что сильно отличает их от углеродных нанотрубок и графена. Эти структурные и морфологические характеристики делают такие фуллереноподобные материалы новой платформой для преобразования и хранения энергии [1], оптического поглощения [2], доставке лекарственных средств [3].

Оптические свойства углеродных материалов является предметом активного изучения. Специфика энергетического спектра и плотности состояний электронов определяют структуру пиков оптического отражения и поляризуемости [4,5]. Существенной особенностью углеродных нанотрубок выступает отсутствие ИК поглощения, так как в них нет связей С-Н в отличие от органических молекул, а общей особенностью всех углеродных материалов выступает выраженное поглощение в УФ-диапазоне на длинах волн около 200–300 nm, связанное с энергетическими переходами в ансамбле неспаренных  $\pi$ -электронов [6–8]. С другой стороны, для структур типа квантовых точек наблюдается расширение спектра поглощения в сторону ближнего ИК диапазона, обусловленное вкладом поверхностных состояний. Важную роль в формировании ИК спектра компактных наноструктур, в частности фуллеренов, играют вибрационные моды [9,10] и наличие дефектов и примесей [11–13].

В настоящей работе представлено сопоставление экспериментально измеренного и рассчитанного теоретиче-

ски ИК спектра системы пустотелых углеродных наносфер, а также охарактеризована их структура.

### Методы исследования

Синтез углеродных наносфер проводили по следующей методике. Сначала методом пиролиза в атмосфере азота при 600°C синтезировали массив наночастиц кобальта, покрытых несколькими слоями углерода (графита). Затем с помощью азотной кислоты вытравливали металл из структуры материала, и был получен массив полых углеродных наносфер. Наиболее подробно методика синтеза описана в работе [14].

Наноструктура исследуемых образцов была охарактеризована с помощью системы просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения JEOL JEM 2010 при ускоряющем напряжении 200 kV с ПЗС-матрицей Gatan Multiscan. Образцы были подготовлены путем накапывания 2  $\mu$ l раствора углеродных наносфер на медную сетку для ПЭМ с углеродным покрытием и последующей сушки при комнатных условиях.

Сканирующий электронно-микроскопический (СЭМ) анализ образцов был проведен с помощью установки Quattro Thermo Fisher Scientific в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 30 kV и детектором Эверхарта-Торнли. Элементный анализ проводили с помощью энергодисперсионной приставки INCA (Oxford Instruments).

ИК спектроскопия проведена с помощью Фурье-спектрометра Spectrum Two PerkinElmer в диапазоне

1000–4000  $\text{cm}^{-1}$  с разрешением  $1.0 \text{ cm}^{-1}$ . Для получения спектра ИК поглощения тонкий слой образца помещался между двух стекол.

## Результаты и обсуждение

### А. Структура углеродных наносфер

Результаты электронно-микроскопических методов исследования представлены на рис. 1. Образцы представляют собой черный дисперсный порошок. Микроструктура имеет слоистую форму (рис. 1, *a*) в виде стержней или бесформенных частиц, которые на наноуровне состоят из полых сфер диаметром 3–5 нм, содержащих 2–5 слоев углерода (рис. 1, *b*). Качественную оценку степени дефектности структуры наносфер проводили с помощью элементного анализа. Согласно его результатам, в составе наносфер присутствует  $80 \pm 3\%$  атомов углерода и  $20 \pm 3\%$  — кислорода. Следует отметить полное отсутствие в составе наносфер остатков кобальта и большое содержание кислорода. Это приводит к повышенной степени дефектности материала и искажению формы наносфер от идеальной. Таким образом, охарактеризована реальная структура синтезированных углеродных наносфер, которая позволяет сравнивать полученные экспериментально спектры оптического поглощения/пропускания с теоретическими расчетами для бездефектной структуры.

### В. Оптический спектр поглощения: теория и эксперимент

В работе [15] предложена масштабируемая модель для приближенного расчета энергетического спектра и волновых функций свободных электронов в монослое углерода, замкнутом в сферу конечного радиуса  $R$ , построенная на базе приближения сильной связи в сочетании с предельным переходом к сплошной среде. Гексагональная структура графита при замыкании оболочки в сферу нарушается, но при большом радиусе кривизны, составляющем в синтезированных образцах единицы нанометров, можно полагать решетку всюду локально плоской и мало отличающейся от гексагональной. Тогда отличные от этой симметрии элементы структуры „осредняются“, а координационное число приближенно остается равным 3. Рассчитанный в этой модели энергетический спектр в пренебрежении кулоновским взаимодействием и при отсутствии в оболочке примеси дается соотношением

$$E_l = \pm tZ \left( 1 - \frac{a_0^2 l(l+1)}{2R^2} \right), \quad (1)$$

где  $l$  — орбитальное квантовое число,  $t$  — осредненный интеграл перескока (для плоской решетки  $t \approx 2.7 \text{ eV}$ ),  $Z \approx 3$  — координационное число,  $a_0 = 0.14 \text{ nm}$  — постоянная решетки. Каждому  $l$  с учетом вырождения по азимутальному квантовому числу и ориентации спина

отвечают  $2(2l+1)$  состояния. Оно ограничено сверху и связано с  $R$  и числом атомов в составе оболочки  $N$  оценками

$$l_{\max} \sim \sqrt{\frac{16}{3} \frac{R}{a_0}} - 1 \sim \sqrt{\frac{N}{2}} - 1. \quad (2)$$

Для наноболочек радиусом  $2 \div 3 \text{ nm}$  получается  $N \sim 9 \cdot 10^2 \div 2 \cdot 10^3$ ,  $l_{\max} \sim 29 \div 45$ . Волновые функции электронов представимы суперпозицией сферических гармоник:

$$c_\sigma(r_j, t) = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l c_{\sigma,lm}(t) Y_{lm}(\vartheta, \phi). \quad (3)$$

Для расчета модельного спектра поглощения электромагнитной волны достаточно учесть влияние на оболочку  $z$ -компоненты ее электрического поля  $E_0$ , и рассмотреть соответствующие дипольные переходы, чьи матричные элементы равны

$$\langle \psi_f | \hat{V} | \psi_i \rangle = \frac{eE_0}{2} \langle \psi_f | z | \psi_i \rangle, \quad (4)$$

где  $z = R \cos \vartheta$  — координата электрона относительно центра оболочки. Условия ортогональности волновых функций задают правило отбора разрешенных переходов  $\Delta l = \pm 1$ , а прямое вычисление матричных элементов позволяет определить их конкретные вероятности.

Результирующая картина модельного спектра поглощения ансамбля невзаимодействующих наносфер, например в стекле, показана на рис. 2, *a*. Спектр поглощения вычислен для значений интеграла перескока  $t = 1, 2, 3$  и  $4 \text{ eV}$ . Его увеличение приводит к смещению пиков поглощения в сторону меньших длин волн. Поскольку энергетический спектр оболочки системы дискретный, при моделировании наблюдаемого спектра оптического поглощения каждая линия спектра аппроксимирована кривой Лоренца с относительной полушириной 5%, вклады всех линий суммируются. Явно выделяются две полосы поглощения, локализованные в ближней ИК области и на границе УФ и видимой областей. Расположение полосы поглощения в ультрафиолетовом участке на длинах волн около 100–300 нм близко к положению пика поглощения для графена [6–8]. В области ближнего ИК излучения полоса поглощения является более узкой с максимумом вблизи длины волн 3000 нм.

Экспериментальные результаты показывают, что в области длин волн 2000 нм и 4000 нм действительно присутствуют два преобладающих пика поглощения. Абсолютная величина их интенсивности более чем вдвое превосходит поглощение в длинноволновой области измеренного спектра. Таким образом, результаты теоретического расчета, выполненного при значении  $t = 4 \text{ eV}$ , качественно согласуются с расположением и шириной полос поглощения, найденным посредством ИК спектроскопии наноболочек в стекле (рис. 2, *b*).

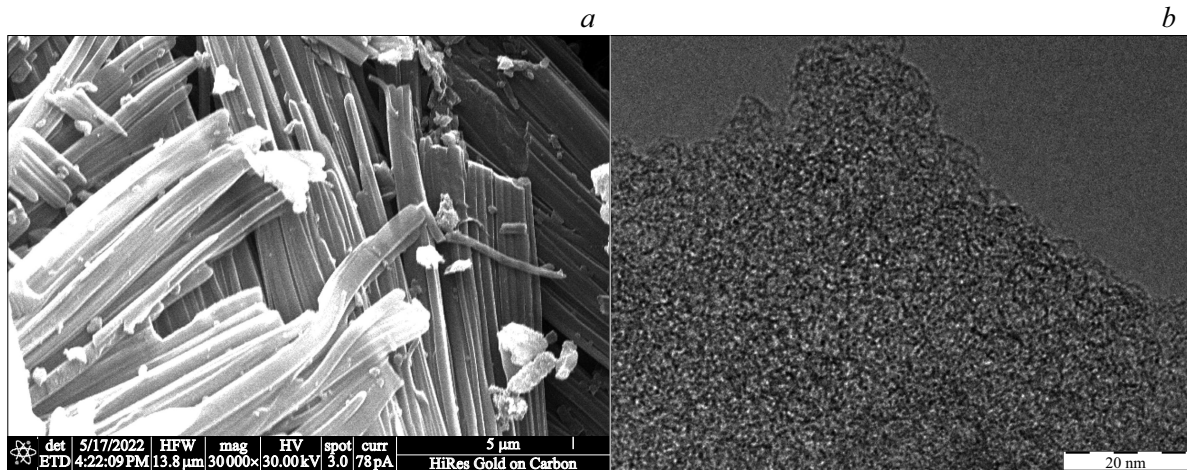


Рис. 1. Образцы углеродных наносфер: *a* — микроструктура, *b* — наноструктура.

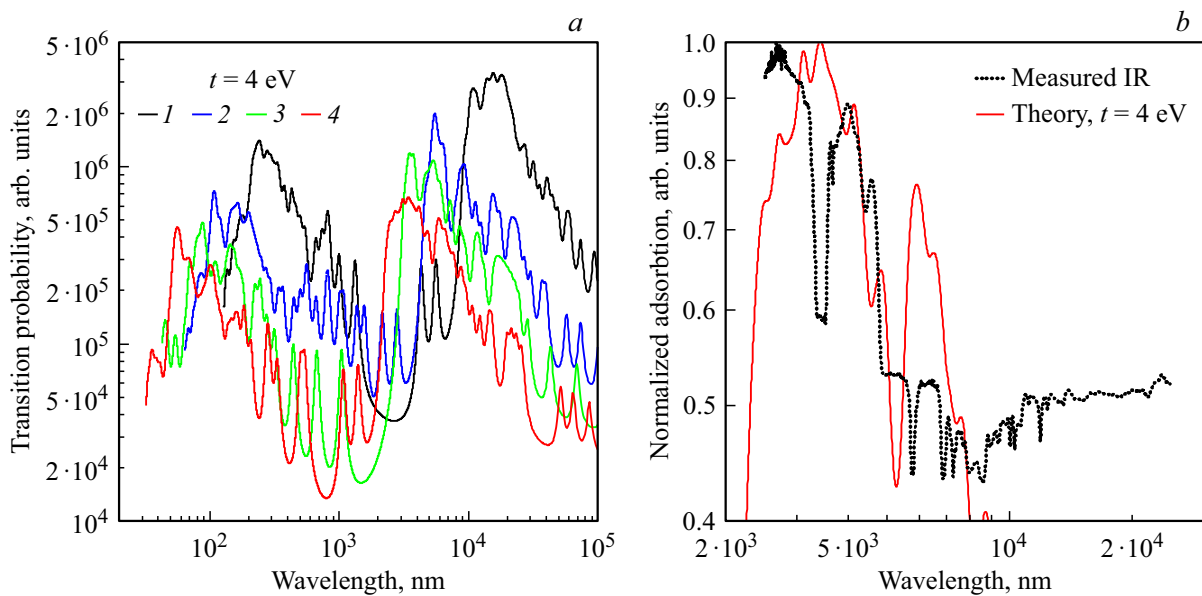


Рис. 2. Спектры поглощения ансамбля углеродных наносфер: *a* — расчет, отдельные спектральные линии аппроксимированы кривыми Лоренца с относительной полушириной 5%; *b* — сопоставление данных ИК спектроскопии и найденной теоретически ИК ветви спектра; модельная зависимость получена при значении интеграла перескока  $t = 4$  eV.

Приближенный характер использованной осредненной модели и реализация расчета в допущении идеальной сферической формы оболочки и ее однослойной структуры увеличивает число возможных переходов, часть которых в реальном материале будет запрещена благодаря иной симметрии. Кроме того, в модели не учитывается вклад кислорода в составе материала, роль которого отмечена, например, в работе [11]. Кислород может отвечать, в частности, за реализацию равномерного поглощения при длинах волн более  $10^4$  nm. Предполагается, что перечисленные особенности наряду с отсутствием информации о точных значениях управляющих параметров для сферических оболочек обуславливают имеющееся несоответствие в расположении пиков поглощения. Тем не менее при выполнении теоретического анализа

реализовано применение простой и легко масштабируемой модели энергетического спектра электронов в оболочке, что открывает возможность прогнозирования оптических и иных свойств, определяемых электронной структурой углеродных наносфер.

## Заключение

В массиве полых углеродных наносфер теоретически рассчитаны и экспериментально подтверждены пики поглощения в ближней ИК области. При расчете на базе модели, рассматривающей поверхностные состояния электронов на сфере, реализуется выраженное поглощение в ближнем ИК диапазоне. Характерные длины

волн поглощения соответствуют результатам спектроскопии синтезированных образцов наносфер. Разработанная модель расчета энергетического спектра такого рода материалов позволяет исследовать и другие свойства, зависящие от их электронной структуры. Наличие выраженного пика поглощения в ближней области ИК спектра наряду со стержневидной микроструктурой делает композит на основе полых углеродных наносфер перспективным материалом для поглощения ИК излучения для задач фотоники, нанофотоники и интегральной оптики.

### Финансирование работы

Экспериментальная часть работы выполнена в рамках госзадания № 121101300016-2.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] S. Kumar, G. Saeed, L. Zhu, K.N. Hui, N.H. Kim, J.H. Lee. Chem. Eng. J., **403**, 126352 (2021). DOI: 10.1016/j.cej.2020.126352
- [2] H. Wu, R. Tian, F. Huang, B. Wang, S. Wang, S. Li, F. Liu, H. Zhang. Carbon., **196**, 552 (2022). DOI: 10.1016/j.carbon.2022.05.029
- [3] A.M. Grumezescu. *Fullerens, Graphenes and Nanotubes: a Pharmaceutical Approach* (Elsevier, Amsterdam, 2018). DOI: 10.1016/C2016-0-04206-7
- [4] M.F. Lin, K.W.K. Shung. Phys. Rev. B, **50** (23), 17744(R) (1994). DOI: 10.1103/PhysRevB.50.17744
- [5] X. Wan, J. Dong, D.Y. Xing. Phys. Rev. B, **58** (11), 6756 (1998). DOI: 10.1103/PhysRevB.58.6756
- [6] H. Sadeghi, D. Dorranean. J. Theor. Appl. Phys., **10**, 7 (2016). DOI: 10.1007/s40094-015-0194-4
- [7] K. Krishnamoorthy, R. Mohan, S.J. Kim. Appl. Phys. Lett., **98** (111), 244101 (2011). DOI: 10.1063/1.3599453
- [8] J. Zhu, S. Yan, N. Feng N., L. Ye, J.-Y. Ou, Q.H. Liu. Appl. Phys. Lett., **112**, 153106 (2018). DOI: 10.1063/1.5022768
- [9] H. Kuzmany, R. Winkler, T. Pichler. J. Phys. Cond. Mat., **7** (33), 6601 (1995). DOI: 10.1088/0953-8984/7/33/003
- [10] M. Liu. Nanoarchitectronics, **1**, 1 (2020). DOI: 10.37256/nat.112020124.1-12
- [11] Т.В. Еремин, В.А. Еремина, Е.Д. Образцова. Опт. и спектр., **131** (1), 111 (2023). DOI: 10.21883/OS.2023.01.54547.4365-22
- [12] А.В. Силантьев. Опт. и спектр., **124** (2), 159 (2018). DOI: 10.21883/OS.2018.02.45517.211-17 [A.V. Silant'ev. Opt. Spectrosc., **124** (2), 155 (2018). DOI: 10.1134/S0030400X18020157].
- [13] А.В. Силантьев. Физика металлов и металловедение, **118** (1), 3 (2017). DOI: 10.7868/S0015323016100119 [A.V. Silant'ev. Phys. Met. Metallogr., **118** (1), 1 (2017). DOI: 10.1134/S0031918X16100112].
- [14] Г.А. Рудаков, А.В. Сосунов, Р.С. Пономарев, В.К. Хеннер, М.С. Реза, Г. Суманасекера. ФТТ, **60** (1), 165 (2018). DOI: 10.21883/FTT.2018.01.45304.127 [G.A. Rudakov,

- A.V. Sosunov, R.S. Ponomarev, V.K. Khenner, M.S. Reza, G. Sumanasekera. Phys. Solid State, **60** (1), 167 (2018). DOI: 10.1134/S1063783418010213]
- [15] К.Б. Циберкин. ЖЭТФ, **162** (6), 968 (2022). DOI: 10.31857/S0044451022120161 [K.B. Tsiberkin. J. Exp. Theor. Phys., **135** (6), 920 (2022). DOI: 10.1134/S1063776122120123].