

DOI: 10.17586/1023-5086-2024-91-06-62-66

УДК 535.37

Люминесценция углеродных квантовых точек в аморфном углероде

МАКСИМ СЕРГЕЕВИЧ ЧЕКУЛАЕВ¹✉, СЕРГЕЙ ГУРЬЕВИЧ ЯСТРЕБОВ²

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

¹mchs89@gmail.com<https://orcid.org/0000-0002-7802-2934>²yastrebov@mail.ioffe.ru<https://orcid.org/0000-0002-5869-598X>

Аннотация

Предмет исследования. Спектр люминесценции аморфного протонированного углерода (а-С:Н), содержащего углеродные квантовые точки. **Цель работы.** Установление зависимости положения максимума люминесценции аморфного протонированного углерода (а-С:Н) от наличия в нём фрагментов различной конфигурации. **Метод.** Сравнение типичного спектра с соответствующими спектрами ближайших аналогов, полициклических ароматических углеводородов, содержащих малое число ароматических колец. **Основные результаты.** Сине-голубая люминесценция в а-С:Н [2] и родственных материалах экспериментально наблюдается благодаря наличию в нём ансамбля графеновых фрагментов, внедрённых в алмазоподобную матрицу. Получено хорошее согласие с экспериментом в предположении, что неоднородно-уширенные спектры трёх типов аналогов, взятых с различными весами, хорошо описывают экспериментальный спектр, а именно ацетонафтилена, пирена и азулена. Проведённое исследование можно обобщить на более широкий круг углеродных материалов, для которых наблюдается люминесценция в коротковолновой области спектра. **Практическая значимость.** Полученные в работе результаты исследования свойств углеродных квантовых точек в аморфном углероде послужат основой для разработки материалов конверсии электромагнитного излучения ультрафиолетового диапазона спектра в видимый диапазон.

Ключевые слова: аморфный углерод, углеродные квантовые точки

Ссылка для цитирования: Чекулаев М.С., Ястребов С.Г. Люминесценция углеродных квантовых точек в аморфном углероде // Оптический журнал. 2024. Т. 91. № 6. С. 62–66. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2024-91-06-62-66>

Код OCIS: 160.2750.

Luminescence of carbon quantum dots in amorphous carbon

МАКСИМ С. СЧЕКУЛАЕВ¹✉, СЕРГЕЙ Г. ЯСТРЕБОВ²

Ioffe Institute of Physics and Technology, Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg, Russia

¹mchs89@gmail.com<https://orcid.org/0000-0002-7802-2934>²yastrebov@mail.ioffe.ru<https://orcid.org/0000-0002-5869-598X>

Abstract

Study Subject. Luminescence spectrum of amorphous protonated carbon (a-C:H) containing carbon quantum dots. **Aim of Study.** Identifying the dependence of maximum in luminescence spectrum of amorphous protonated carbon (a-C:H) on the presence of fragments with different configuration. **Method.** Comparison of the typical spectrum with the corresponding spectra of the nearest analogs, polycyclic aromatic hydrocarbons containing a small number of aromatic rings. **Main results.** Blue-light blue fluorescence in a-C:H [2] and related materials is experimentally observed due to the presence of an ensemble of graphene fragments embedded in a diamond-like matrix. Good agreement with experiment is obtained under the assumption that the inhomogeneously broadened spectra of three types of analogs taken with different weights describe well the experimental spectrum, namely acetophenylene, pyrene and azulene. The study can be generalized to a wider range of carbon materials for which fluorescence in the short-wave region of the spectrum is observed. **Practical significance.** The results of the study of properties of carbon quantum dots in amorphous carbon will serve as a basis for the development of materials for conversion of electromagnetic radiation of the ultraviolet range of the spectrum into the visible range.

Keywords: amorphous carbon, carbon quantum dots

For citation: Chekulaev M.S., Yastrebov S.G. Luminescence of carbon quantum dots in amorphous carbon [in Russian] // *Opticheskiy Zhurnal*. 2024. V. 91. № 6. P. 62–66. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2024-91-06-62-66>

OCIS code: 160.2750.

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря своей высокой эффективности, длительному сроку службы, высокому коэффициенту экстинкции и ярким, чистым цветам, а также способности излучать радугой цветов — квантовые точки различной природы представляют значительный интерес для разнообразных приложений в оптике [1]. Более того, в связи с успехами углеродного материаловедения в последнее время отмечается возросший интерес, способствовавший быстрому развитию представлений об углеродных квантовых точках как перспективных источниках фосфоресценции в коротковолновой спектральной области [1]. Природа центров люминесценции этих объектов остаётся невыясненной до последнего времени. Эти центры могут являться основными элементами структуры некоторых разновидностей аморфного углерода, в особенности алмазоподобных аморфных групп. Целью работы является установление зависимости положения максимума люминесценции аморфного протонированного углерода (a-C:H) от наличия в нём фрагментов различной конфигурации. В литературе, для обозначения аморфного углерода используется комбинация букв a-C, где буква «a» представляет сокращение слова *amorphous*, а C — слова *carbon*. Достаточно часто применяют протонированную разновидность a-C, которую в литературе принято

называть гидрогенизированной. Для обозначения материалов этой группы принято использовать обозначение a-C:H, где буква «H» обозначает водород. Содержание водорода отличается в образцах, полученных разными методами. Это обусловлено добавлением в атмосферу плазмы, в которой происходит синтез этого материала, различного количества водорода. Общей характеристикой этого материала является отсутствие дальнего порядка в расположении атомов. Однако структурное упорядочение происходит в масштабах среднего порядка, т.е. наблюдается образование наноразмерной графитоподобной (узкозонной) и алмазоподобной (широкозонной) фаз. Под термином «графитоподобная фаза» обычно понимают фрагменты графена, для которых допускается флуктуация межатомных расстояний и валентных углов. По аналогии, под «алмазоподобной фазой» понимают фрагменты алмаза, для которых также допускается флуктуация межатомных расстояний и валентных углов. Согласно модели Робертсона О'Рейли [3], в a-C:H фрагменты графитоподобных фаз разделены прослойками алмазоподобных фаз. Рис. 1 воспроизводит схему энергетических зон такого материала [4], пригодную для интерпретации его оптического поглощения и люминесценции. Атомы фрагментов графена, согласно современным представлениям [3], [4], расположены в плоскости. Из рисунка сле-

дует, что энергетическая диаграмма аморфного углерода представляет собой ансамбль диаграмм углеродных квантовых точек, каждая из которых наследует потенциальный рельеф двойной гетероструктуры, где узкозонный

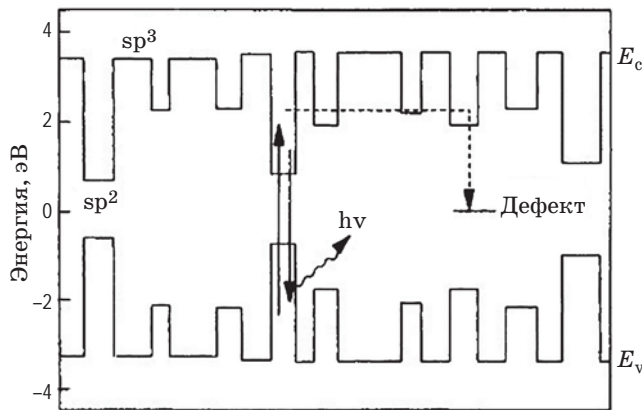


Рис. 1. Одномерная модель энергетических зон аморфного углерода, представляющая набор графеновых плоскостей (sp² — гибридный углерод) и алмазных (sp³ — гибридный углерод) вставок. Сплошными стрелками показаны квантовые переходы. Стрелка, направленная вверх, показывает переход из уровня размерного квантования графенового фрагмента, заполненного электронами, на незаполненный уровень. Стрелкой, направленной вниз, показан обратный переход. Волнистой стрелкой с обозначением $h\nu$ представлен эмиттируемый фотон. Штрихами приведён путь электрона после его перехода на верхний уровень, последующее туннелирование и локализация на уровне дефекта (в данной работе этот процесс не рассматривается). Рисунок заимствован из работы [4] и носит пояснительный характер. Символами E_v и E_c обозначены, соответственно, максимальное значение энергии в валентной зоне и минимальное — в зоне проводимости

Fig. 1. One-dimensional model of energy zones in amorphous carbon, which consists of set of graphene planes (carbon in sp²-hybridisation) and diamond (carbon in sp³-hybridisation) pieces. Solid line shows quantum transitions. Up arrow is for transition from graphene fragment size quantization level occupied with electrons to unoccupied level. Down arrow is for reverse transition. Waved arrow marked with $h\nu$ — emitted photon. Dash line shows the electron path after transition on upper level, tunneling and localization on defect level (in this paper this is not taken into account). Figure is taken from paper [4] and have explanatory character. Symbols E_v and E_c mean maximum energy in valence band and minimum in conduction band correspondingly

графеновый фрагмент встроен в широкозонную матрицу. Фундаментальные оптические свойства системы, представленной на рис. 1, обусловлены как флуктуациями расстояний между элементарными единицами и размерами графеновых фрагментов, так и глубин квантовых ям для электронов и дырок. Между уровнями размерного квантования для дырок и электронов возможны оптические переходы дырок и электронов, которые формируют спектры поглощения и люминесценции этих материалов. Спектр оптического поглощения для этого случая описывается классической моделью Тауца [5]. Синтез гибридных материалов также представляет научный интерес, например, в работе [6] авторы при воздействии наносекундными импульсами лазерного излучения ближнего инфракрасного диапазона спектра на нанопористое силикатное стекло сформировали наноалмазы в аморфном углероде.

Цель работы — установление зависимости положения максимума люминесценции аморфного протонированного углерода (a-C:H) от наличия в нём фрагментов различной конфигурации.

МОДЕЛЬ, РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для части квантовых точек, принадлежащих ансамблю, в качестве реакции на возбуждающее воздействие электромагнитного излучения возможен ответ в виде люминесценции. Для этого необходимо выполнение соответствующих правил [7]. Расчёт результатов такого воздействия зачастую оказывается сложной задачей. В качестве приближения к её решению может выступить нахождение ближайших структурных аналогов фрагментов графена и использование спектров их люминесценции для сравнения с экспериментом. В качестве таких аналогов выступают полициклические ароматические углеводороды. В соответствии с моделью Робертсона [3, 4] эти углеводороды должны состоять из небольшого числа ароматических колец. Спектры люминесценции таких углеводородов исследовались в работе [8]. Значение энергии для наиболее интенсивного максимума полос люминесценции таких углеводородов лежат в коротковолновой области спектра, как показано

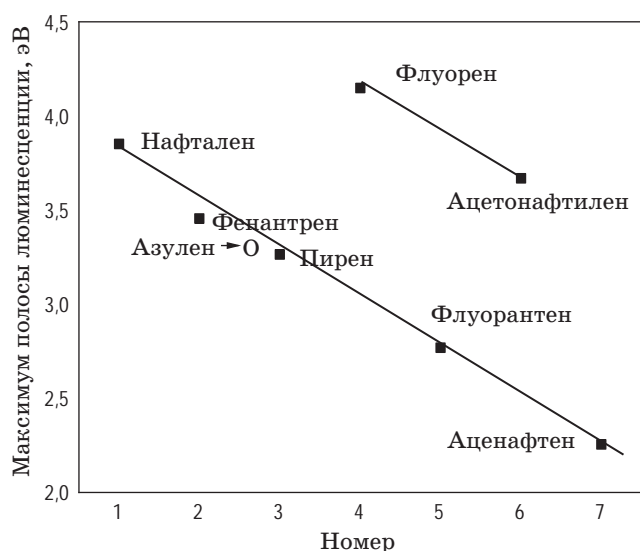


Рис. 2. Значения максимумов наиболее интенсивной полосы люминесценции, взятые из работы [8], для некоторых полициклических ароматических углеводородов приведены квадратами, кружок приведен для азулена по данным работы [9]. Линии, соединяющие точки, проведены для удобства восприятия трендов. Длина волны возбуждения люминесценции равна 350 нм

Fig. 2. Maximum of most intensive luminescence band of several types of polycyclic aromatic hydrocarbons, taken from paper [7] are shown with squares; circle is for azulene, taken from paper [8]. Lines connecting points are made for more convenience. Luminescence excitation wavelength is 350 nm

на рис. 2. На этом же рисунке приведено также соответствующее значение для азулена, взятое из работы [9]. Из литературы также известно, что экспериментальные исследования люминесценции для а-С:Н и родственных ему материалов позволяет выявить сине-голубой цвет её свечения. В качестве примера можно привести результаты, опубликованные в работе [10].

На рис. 3 приведён спектр люминесценции из работы [2] и его декомпозиция на гауссианы. Из рисунка видно, что достаточно трёх гауссианов для аппроксимации экспериментальной кривой. Сравнение рис. 3 и рис. 2 показывает, что в экспериментальную кривую могут вносить вклад три неоднородно уширенных спектра люминесценции поли-

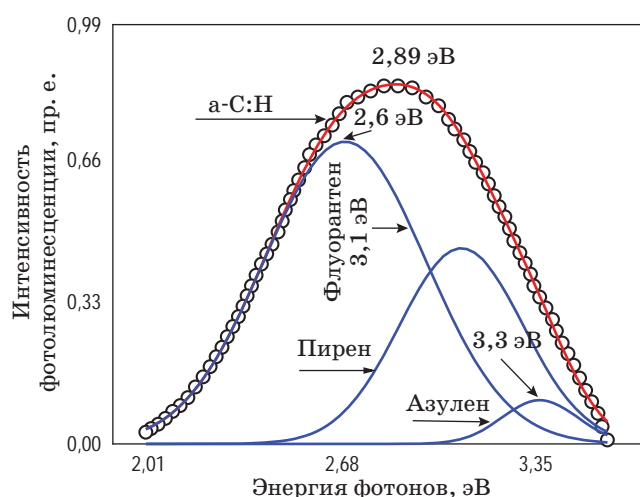


Рис. 3. Заимствованные из статьи [2] литературные данные для спектра люминесценции для а-С:Н представлены кружками. Разложение спектра на три гауссиана приведено синими линиями, а их сумма — красной кривой (цвет виден только в онлайн-версии статьи). Положения максимумов этих гауссианов совпадают с центрами полос трёх видов полициклических ароматических углеводородов: флуорантена, пирена и азулена (рис. 2). Длина волны возбуждения люминесценции равна 350 нм

Fig. 3. Data of a-CH luminescence spectrum taken from paper [2] is shown with circles. Blue lines — decomposition of this spectrum with 3 gaussian, red line — the sum of gaussians (color is shown in online version of paper). Maximum positions of this gaussians fit centers of bands of three types of polycyclic aromatic hydrocarbons: fluoranthene, pyrene and azulene (see Fig. 2). Luminescence excitation wavelength is 350 nm

циклических ароматических углеводородов, а именно ацетонафтилена, пирена и азулена, т.к. максимумы полос их люминесценции на рис. 2 находятся вблизи значений, отмеченных стрелками на рис. 3.

Выводы

Таким образом, ансамбль фрагментов графена, инкапсулированных в алмазоподобную углеродную матрицу, ответственен за экспериментальное наблюдение коротковолновой фотолюминесценции сине-голубого цвета в а-С:Н [2] и родственных материалов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Song S.Y., Liu K.K., Cao Q. et al. Ultraviolet phosphorescent carbon nanodots // *Light Sci. Appl.* 2022. № 11. P. 146. <https://doi.org/10.1038/s41377-022-00837-1>
2. Li Z., Li X., Ren Z., Gao Q., Zhang X., Han G. Bright blue photoluminescence from the amorphous carbon via surface plasmon enhancement // *Opt. Express.* 2019. № 19. P. 17935–17943. <https://doi.org/10.1364/OE.19.017935>
3. Robertson J., O'Reilly E.P. Electronic and atomic structure of amorphous carbon // *Phys. Rev. B.* 1987. № 35. P. 2946. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.35.2946>
4. Robertson J. Photoluminescence mechanism in amorphous hydrogenated carbon // *Diamond and Related Materials.* 1996. № 5 P. 457–460. [https://doi.org/10.1016/0925-9635\(95\)00386-X](https://doi.org/10.1016/0925-9635(95)00386-X)
5. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium // *Phys. stat. sol.* 1966. № 15. P. 627–637. <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>
6. Сидоров А.И., Лебедев В.Ф., Антропова Т.В. Модификация нанопористых стекол с аморфным углеродом импульсным лазерным излучением // *Оптический журнал.* 2019. Т. 86. № 7. С. 53–57. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2019-86-07-53-57>
7. Frackowiak D. The Jablonski diagram // *J. Photochem. Photobiol. B.* 1988. V. 2. № 3. P. 399. [https://doi.org/10.1016/1011-1344\(88\)85060-7](https://doi.org/10.1016/1011-1344(88)85060-7)
8. Zhang Yi., Liu P., Li Yo., Zhan R., Huang Zh., Lin H. Study on fluorescence spectroscopy of PAHs with different molecular structures using laser-induced fluorescence (LIF) measurement and TD-DFT calculation // *Spectrochim. Acta A.* 2020. V. 224. P. 117450. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117450>
9. Yamaguchi T., Kimura Y., Hirota N. Vibrational energy relaxation of azulene in the state. II. Solvent density dependence // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113. P. 4340–4348. <https://doi.org/10.1063/1.1288391>
10. Keenan J. Mintz, Mattia Bartoli, Massimo Rovere, Yiqun Zhou, Sajini D. Hettiarachchi, Suraj Paudyal, Jiuyan Chen, Justin B. Domena, Piumi Y. Liyanage, Rachel Sampson, Durga Khadka, Raja R. Pandey, Sunxiang Huang, Charles C. Chusuei, Alberto Tagliaferro, Roger M. Leblanc. A deep investigation into the structure of carbon dots // *Carbon.* 2021. V. 173. P. 433–447.

АВТОРЫ

Максим Сергеевич Чекулаев — младший научный сотрудник, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021, Санкт-Петербург, Россия; <https://orcid.org/0000-0002-7802-2934>; mchs89@gmail.com

Ястребов Сергей Гурьевич — доктор физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021, Санкт-Петербург, Россия; <https://orcid.org/0000-0002-5869-598X>; yastrebov@mail.ioffe.ru

Статья поступила в редакцию 06.02.2024
Одобрена после рецензирования 26.02.2024
Принята к печати 29.04.2024

REFERENCES

1. Song S.Y., Liu K.K., Cao Q. et al. Ultraviolet phosphorescent carbon nanodots // *Light Sci. Appl.* 2022. № 11. P. 146. <https://doi.org/10.1038/s41377-022-00837-1>
2. Li Z., Li X., Ren Z., Gao Q., Zhang X., Han G. Bright blue photoluminescence from the amorphous carbon via surface plasmon enhancement // *Opt. Express.* 2019. № 19. P. 17935–17943. <https://doi.org/10.1364/OE.19.017935>
3. Robertson J., O'Reilly E.P. Electronic and atomic structure of amorphous carbon // *Phys. Rev. B.* 1987. № 35. P. 2946. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.35.2946>
4. Robertson J. Photoluminescence mechanism in amorphous hydrogenated carbon // *Diamond and Related Materials.* 1996. № 5 P. 457–460. [https://doi.org/10.1016/0925-9635\(95\)00386-X](https://doi.org/10.1016/0925-9635(95)00386-X)
5. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium // *Phys. stat. sol.* 1966. № 15. P. 627–637. <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>
6. Sidorov A.I., Lebedev V.F., Antropova T.V. Modification of nanoporous glass with amorphous carbon using pulsed laser radiation // *Journal of Optical Technology.* 2019. V. 86(7). P. 435–438. <https://doi.org/10.1364/JOT.86.000435>
7. Frackowiak D. The Jablonski diagram // *J. Photochem. Photobiol. B.* 1988. V. 2. № 3. P. 399. [https://doi.org/10.1016/1011-1344\(88\)85060-7](https://doi.org/10.1016/1011-1344(88)85060-7)
8. Zhang Yi., Liu P., Li Yo., Zhan R., Huang Zh., Lin H. Study on fluorescence spectroscopy of PAHs with different molecular structures using laser-induced fluorescence (LIF) measurement and TD-DFT calculation // *Spectrochim. Acta A.* 2020. V. 224. P. 117450. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117450>
9. Yamaguchi T., Kimura Y., Hirota N. Vibrational energy relaxation of azulene in the state. II. Solvent density dependence // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113. P. 4340–4348. <https://doi.org/10.1063/1.1288391>
10. Keenan J. Mintz, Mattia Bartoli, Massimo Rovere, Yiqun Zhou, Sajini D. Hettiarachchi, Suraj Paudyal, Jiuyan Chen, Justin B. Domena, Piumi Y. Liyanage, Rachel Sampson, Durga Khadka, Raja R. Pandey, Sunxiang Huang, Charles C. Chusuei, Alberto Tagliaferro, Roger M. Leblanc. A deep investigation into the structure of carbon dots // *Carbon.* 2021. V. 173. P. 433–447.

AUTHORS

Maksim S. Chekulaev — Junior Researcher, Ioffe Institute, 194021, Saint-Petersburg, Russia; <https://orcid.org/0000-0002-7802-2934>; mchs89@gmail.com

Sergey G. Yastrebov — D.Sci. in Physics and Mathematics, Leading Researcher, Ioffe Institute, 194021, Saint-Petersburg, Russia; <https://orcid.org/0000-0002-5869-598X>; yastrebov@mail.ioffe.ru

The article was submitted to the editorial office 06.02.2024
Approved after review 26.02.2024
Accepted for publication 29.04.2024