

---



---

**МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ  
И МОДЕЛИРОВАНИЕ В ПРИБОРОСТРОЕНИИ**

---



---

УДК 621.315.592

© А. В. Сиклицкая, С. Г. Ястребов, М. С. Чекулаев, Т. Wejrzanowski

**ПОГЛОЩЕНИЕ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ  
НАНОРАЗМЕРНЫМИ КЛАСТЕРАМИ КОБАЛЬТА,  
ВНЕДРЕННЫМИ В АМОРФНЫЙ УГЛЕРОД**

Исследуется вклад различных наноразмерных кластеров в поглощение волн микроволнового спектрального диапазона аморфным углеродом, модифицированным кобальтом. С этой целью анализируется модификация отжигом пары наноразмерных фрагментов графеновых плоскостей, между которыми находятся атомы кобальта (интеркаляция). Исследование проведено методом молекулярной динамики Кара—Парринелло. Обнаружено, что с ростом температуры атомы кобальта группируются в каплю, а фрагменты графеновых плоскостей образуют капсулу, обволакивающую кобальтовое ядро. Выполнена оценка поглощающей способности таких кластеров и показано, что металлические наночастицы двух типов могут быть ответственны за поглощение электромагнитного излучения актуального диапазона в аморфном углероде, модифицированном кобальтом — плоские диски и иглы.

*Кл. сл.:* графен, интеркаляция, инкапсуляция

**ВВЕДЕНИЕ**

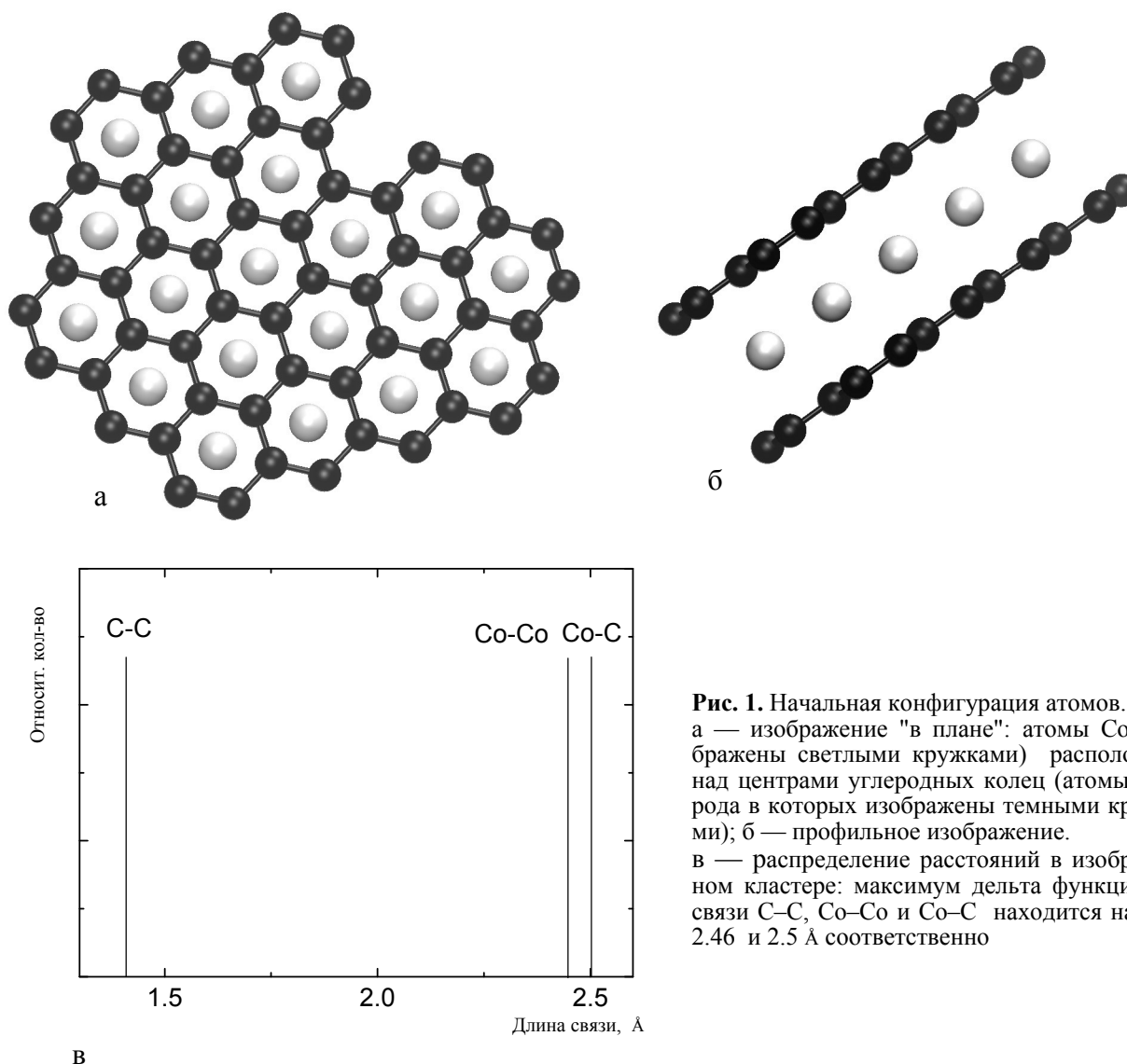
Эффект поглощения электромагнитного излучения волн микроволнового диапазона спектра тонкими слоями аморфного углерода, модифицированного кобальтом, наблюдался в работах [1, 2]. Поэтому интерес к этому материалу стимулирован перспективами его применения при создании электромагнитных экранов, обеспечивающих малую заметность различных объектов и их защиту от электромагнитного излучения. Однако природа этого явления до сих пор не до конца выяснена. Естественно связать обнаруженный эффект с поглощением электромагнитных волн наноразмерными структурными элементами, формирующими этот материал. По данным структурных исследований (инфракрасная спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, спектроскопия комбинационного рассеяния света) известно, что аморфный углерод, модифицированный металлами, представляет наноккомпозит, включающий кластеры металлов, отделенные от аморфной матрицы сфероидными углеродными оболочками, а также фрагменты графеновых плоскостей, интеркалированных атомами металла [3–5]. Под термином "интеркаляция" обычно понимают обратимое включение атома (молекулы) между другими молекулами или группами.

В качестве возможного механизма можно рассмотреть поглощение электромагнитных волн частицами, содержащими газ свободных электро-

нов (например, металлические частицы). Размеры таких частиц могут быть малыми по сравнению с длиной волны. Такими частицами могут быть как нанокластеры кобальта, так и интеркалированные ими наночастицы графена. Наличие газа свободных электронов в наноразмерных фрагментах графена, подтверждается данными работы [6], в которой продемонстрирована возможность переноса электронов от атома металла в зону свободных состояний графенового фрагмента, которая была бы свободна от носителей заряда в случае отсутствия металла. Т. е. появление электронов в зоне свободных состояний может происходить в результате взаимодействия атома металла и графеновых фрагментов. Свойство плоских металлических частиц, проявляющееся в поглощении электромагнитного излучения микроволнового диапазона, известно давно и получило исчерпывающее объяснение в классической электродинамике. Так, используя работу [7], нетрудно показать, что при ориентации вектора электрического поля электромагнитной волны вдоль плоскости частицы для мнимой части диэлектрической функции сильно сплюснутых металлических частиц справедливо выражение:

$$\varepsilon''(\hbar\omega) = \frac{(\hbar\omega_p)^2}{(\hbar\omega)^3} \frac{\tau_0}{\hbar} \left( \frac{l_0}{R} \right),$$

где  $\hbar\omega$  и  $\hbar\omega_p$  — энергии фотона и объемного



**Рис. 1.** Начальная конфигурация атомов. а — изображение "в плане": атомы Co (изображены светлыми кружками) расположены над центрами углеродных колец (атомы углерода в которых изображены темными кружками); б — профильное изображение. в — распределение расстояний в изображенном кластере: максимум дельта функции для связи C-C, Co-Co и Co-C находится на 1.42, 2.46 и 2.5 Å соответственно

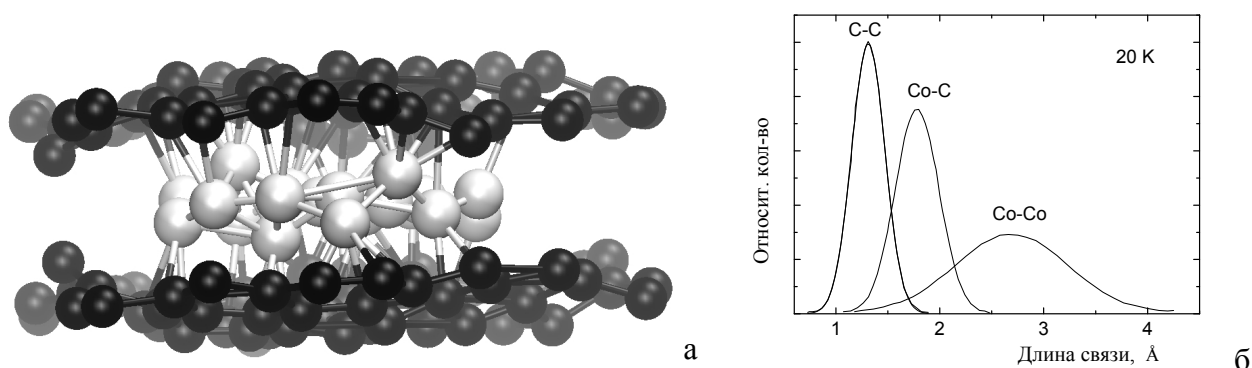
плазмона металла соответственно;  $l_0 \approx 100$  нм — длина свободного пробега в массивном металле;  $R$  — радиус частицы. Видно, что при  $\hbar\omega \rightarrow 0$   $\varepsilon''(\hbar\omega) \rightarrow \infty$ . Наличие полюса этой функции при нулевой частоте свидетельствует о значительной поглощающей способности таких частиц, проявляющейся в актуальном спектральном диапазоне. Заметим, что точно такой же результат дают частицы в форме игл, когда электрическое поле электромагнитной волны направлено вдоль иглы.

Т. е. наличием в материале плоских проводящих частиц можно было бы объяснить эффект, о котором идет речь. Для выяснения природы этих частиц предпринято исследование фрагментов графеновых плоскостей, интер-

калированных кобальтом при различных температурах отжига, методами математического моделирования "с использованием первых принципов" методами молекулярной динамики Car—Parrinello (оригинальный код CPMD [8]).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

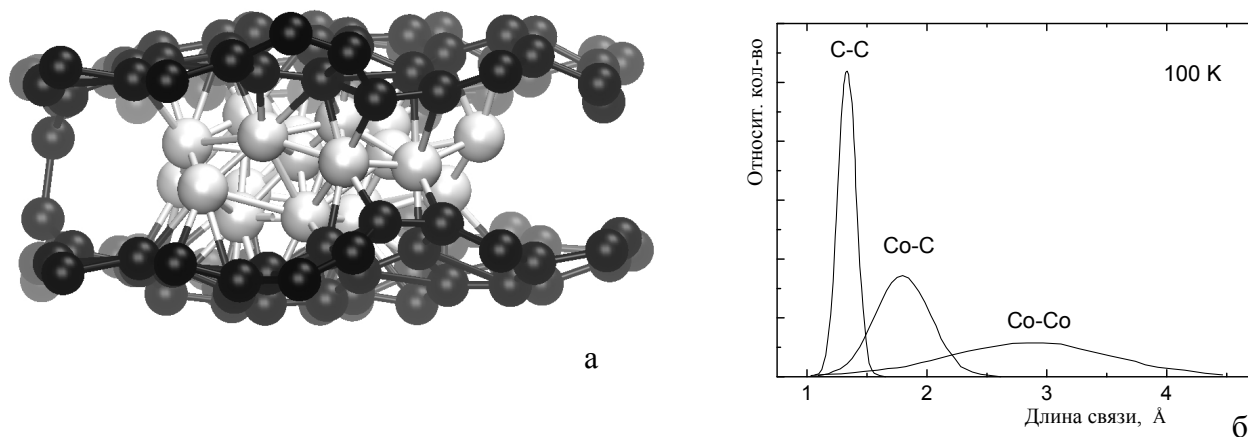
Важным вопросом является способ сопряжения фрагментов графеновых плоскостей с аморфной матрицей. Однако, как это следует из литературных источников, для моделирования различных свойств аморфного углерода, в том числе модифицированного металлами, используется приближение свободных фрагментов графена, что позволило авторам работ добиться хорошего согласия



**Рис. 2.** Кластер, изображенный на рис. 1, после нагрева до 20 К.

а — образуются новые связи, деформируются графеновые поверхности;

б — распределение расстояний в кластере: среднее расстояние С–С равно 1.35, Со–С равно 1.82, Со–Со равно 2.73 Å



**Рис. 3.** Кластер, изображенный на рис. 1, после нагрева до 100 К.

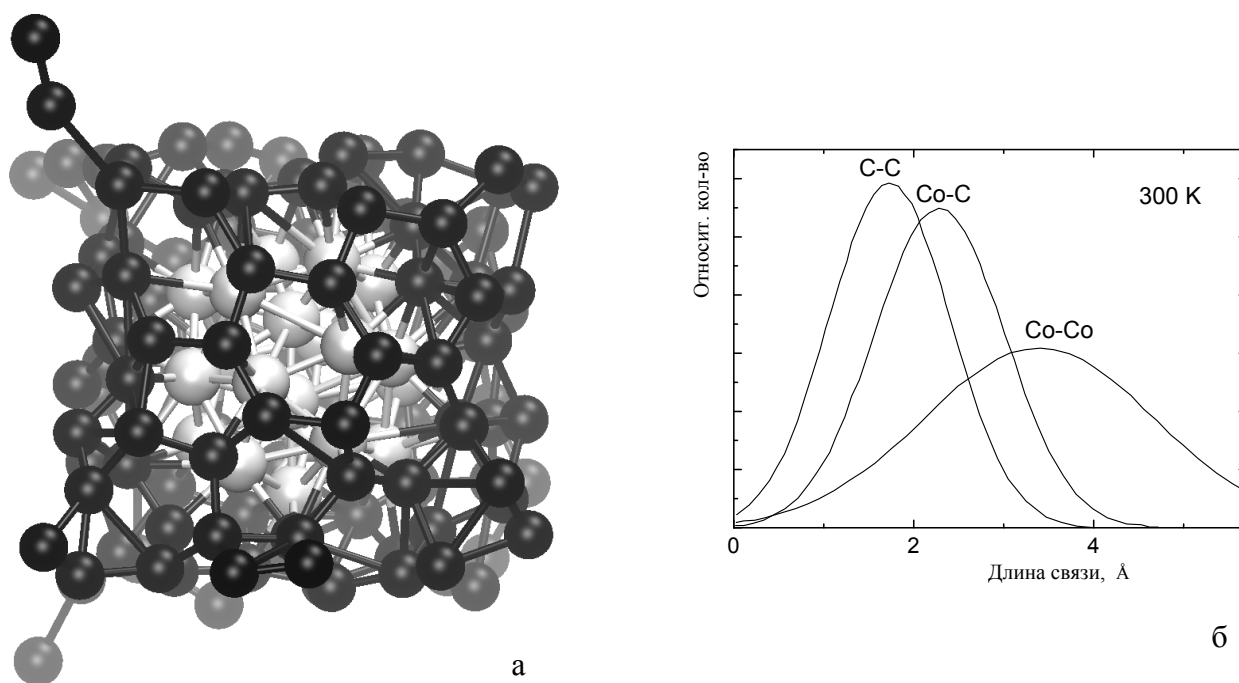
а — продолжается (относительно рис. 1, 2) образование новых связей между атомами, более деформируются графеновые поверхности;

б — распределение расстояний в кластере: среднее расстояние С–С равно 1.33, Со–С — 1.8, Со–Со — 2.86 Å

с экспериментальными данными (см., например, [6]). Для случая аморфного углерода, модифицированного медью, в литературе используется модель интеркаляции фрагментов графена медью. В настоящей работе также используется этот подход.

На основе анализа экспериментальных данных, проведенных нами в работе [2], в качестве начальных условий были заданы координаты атомов в кластере, для которого справедлива приближенная стехиометрическая формула  $\text{CoC}_2$  (см. рис. 1, а). Кроме того, применялся нагрев в термостате Нозе [9] с последующей релаксацией структуры до 20 К (рис. 2, а), 100 К (рис. 3, а) и 300 К (рис. 4, а). Определялись распределения межатомных расстояний в кластере для каждой температуры (рис. 1, б–4, б); для этого из массива

координат атомов выбирались координаты соседних атомов, с помощью которых и определялось искомое расстояние; далее на основе полученных расстояний строилось статистическое распределение. Из рисунков видно, что с ростом температуры наблюдается агрегация атомов кобальта в каплю формы, близкой к сферической. Одновременно происходит трансформация фрагментов графеновых плоскостей в стенки капсулы, облегающие кобальтовое ядро. Т. е. в рассмотренном нами случае имеет место инкапсуляция нанокластера кобальта в углеродную оболочку. Поведение межатомных расстояний в зависимости от температуры отжига свидетельствует о некоторой аморфизации веществ, образующих кластер.



**Рис. 4.** Кластер, изображенный на рис. 1, после нагрева до 300 К.  
 а — атомы кобальта формируют ядро, а углерод — оболочку; происходит инкапсуляция кобальта;  
 б — распределение расстояний в кластере: среднее расстояние C–C равно 1.74, Co–C — 2.29, Co–Co — 3.4 Å

Интересно привести оценку энергии фотона, поглощаемого инкапсулированной частицей кобальта. Известна связь между этой энергией и формой сфероидной частицы. Для частицы в виде эллипсоида вращения существуют три резонансные энергии, по числу главных осей  $j = 1, 2, 3$ , а частота, соответствующая максимуму полосы поглощения металлов в случае металлических частиц, определяется выражением [7]

$$\hbar\omega_j = \frac{\hbar\omega_p}{[1 - \varepsilon_m(1 - 1/L_j)]^{1/2}}.$$

Здесь  $\hbar\omega_p$  — энергия возбуждения плазменных колебаний в массивном металле,  $j$  — число, соответствующее порядковому номеру полуоси,  $\varepsilon_m$  — действительная часть диэлектрической проницаемости материала, в который погружены частицы. Если считать, что частицы состоят из кобальта, то энергия объемного плазмона  $\hbar\omega_p = 4.23\text{--}4.7$  эВ [10]. Можно оценить энергию фотонов, поглощаемых сферической частицей ( $L_1 = L_2 = L_3 = \frac{1}{3}$ ):  $\hbar\omega_1 = \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3 = 1.5\text{--}1.7$  эВ,

что соответствует границе видимого и инфракрасного диапазонов. Заметим, что при оценке считалось, что сферическая частица погружена в матрицу аморфного углерода, т. е.  $\varepsilon_m \approx 3.24$  [11]. Другими словами, оценка показывает, что сферические проводящие частицы не поглощают электромагнитное излучение микроволнового спектрального диапазона.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Чтобы объяснить микроволновое поглощение аморфным углеродом, модифицированным кобальтом, достаточно предположить наличие в этом материале плоских проводящих частиц или частиц в форме игл. Математическое моделирование показало, что наиболее устойчивой к воздействию температуры атомной конфигурацией является сферический кластер кобальта, инкапсулированный в углеродную оболочку. Оценка показывает, что эти сферические кластеры кобальта не способны поглощать излучение микроволнового диапазона спектра. Более того, результаты моделирования свидетельствуют о том, что 1) приведенные в литературе данные о существовании в аморфном

углероде интеркалированных фрагментов графена нуждаются в дополнительном анализе, т. к. они в основном получены с использованием интерпретации данных ИК-спектроскопии, которые могут иметь множественные трактовки; 2) необходимо провести анализ возможных способов связи краевых атомов фрагментов графена с атомами аморфной матрицы для их учета в алгоритме моделирования.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lutsev L.V., Yakovlev S.V., Zvonareva T.K. et al.* Microwave properties of granular amorphous carbon films with cobalt nanoparticles // *Journal of Applied Physics*. 2005. Vol. 97, No. 10. P. 104327-1–104327-6.
2. *Kozyrev S.V., Ivanov-Omskii V.I., Yastrebov S.G. et al.* Carbon encapsulation of magnetic metal nanoparticles: correlation between nanoscale structure of carbon matrix and electromagnetic properties // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2014. Vol. 5, No. 1. P. 192–194.
3. *Звонарева Т.К., Ситникова А.А., Фролова Г.С., Иванов-Омский В.И.* Нанокластеры платины, инкапсулированные в аморфный углерод // *Физика и техника полупроводников*. 2008. Т. 42, № 3. С. 331–335.
4. *Сморгонская Э.А., Иванов-Омский В.И.* Исследование углеродной структуры композитных пленок а-С:Н(Cu) и а-С:Н(Co) методом рамановской спектроскопии // *Физика и техника полупроводников*. 2005. Т. 39, № 8. С. 970–975.
5. *Иванов-Омский В.И., Звонарева Т.К., Фролова Г.С.* Колебательная спектроскопия аморфного углерода, модифицированного Pt // *Физика и техника полупроводников*. 2008. Т. 42, № 9. С. 1131–1134.
6. *Иванов-Омский В.И., Сморгонская Э.А.* Модифицирование электронного спектра и колебательных

- свойств аморфного углерода примесью меди // *Физика и техника полупроводников*. 1998. Т. 32, № 8. С. 931–938.
7. *Петров Ю.И.* Физика малых частиц М.: Наука, 1982. 360 с.
  8. *Car R., Parrinello M.* Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory // *Physical Review Letters*. 1985. Vol. 55. P. 2471–2474.
  9. *Nose S.J.* A unified formulation of the constant temperature molecular-dynamics methods // *Journal of Chemical Physics*. 1984. Vol. 81, No. 1. P. 511–519.
  10. *Foiles C.L.* 4.2 Drude parameters of pure metals // *Electrical Resistivity, Thermoelectrical Power and Optical Properties*. Springer, Berlin Heidelberg, 1985. P. 212–222.
  11. *Ivanov-Omskii V.I., Tolmatchev A.V., Yastrebov S.G.* Optical absorption of amorphous carbon doped with copper // *Philosophical Magazine B*. 1996. Vol. 73, No. 4. P. 715–722.

**Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург** (Сиклицкая А.В., Ястребов С.Г., Чекулаев М.С.)

**Warsaw University of Technology, Warsaw, Poland** (Сиклицкая А.В., Wejrzanowski Т.)

Контакты: Ястребов Сергей Гурьевич,  
Yastrebov@mail.ioffe.ru

Материал поступил в редакцию: 30.09.2014

## ABSORPTION OF MICROWAVE RADIATION BY NANOSIZE COBALT CLUSTERS EMBEDDED IN AMORPHOUS CARBON

A. V. Siklitskaya<sup>1,2</sup>, S. G. Yastrebov<sup>1</sup>, M. S. Chekulaev<sup>1</sup>, T. Wejrzanowski<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Ioffe Physical Technical Institute of the RAS, Saint-Petersburg, RF*

<sup>2</sup>*Warsaw University of Technology, Warsaw, Poland*

A contribution is investigating of nanosize clusters to absorption of electromagnetic radiation of microwave spectral range by amorphous carbon modified with cobalt. To this end a modification by thermal annealing of pair of nanosize fragments of graphene planes intercalated with cobalt was studied. The study was performed by Car—Parrinello molecular dynamics. It was found that atoms of cobalt have trend to coagulate in a spherical drop enveloping by a carbon cage forming as a result of transformation of graphene planes under influence of temperature. Estimation was performed of absorbance of such clusters and it is shown that metallic nanopar-

ticles of two types embedded in amorphous carbon might be responsible for absorption of the microwave electromagnetic radiation: flat discs and needles.

*Keywords:* graphene, intercalation, encapsulation

#### REFERENCES

1. Lutsev L.V., Yakovlev S.V., Zvonareva T.K. et al. Microwave properties of granular amorphous carbon films with cobalt nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 2005, vol. 97, no. 10, pp. 104327-1–104327-6.
2. Kozyrev S.V., Ivanov-Omskii V.I., Yastrebov S.G. et al. Carbon encapsulation of magnetic metal nanoparticles: correlation between nanoscale structure of carbon matrix and electromagnetic properties. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2014, vol. 5, no. 1, pp. 192–194.
3. Car R., Parrinello M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Physical Review Letters*, 1985, vol. 55, pp. 2471–2474.
4. Nose S.J. A unified formulation of the constant temperature molecular-dynamics methods. *Journal of Chemical Physics*, 1984, vol. 81, no. 1, pp. 511–519.
5. Foiles C.L. 4.2 Drude parameters of pure metals. *Electrical Resistivity, Thermoelectrical Power and Optical Properties*, Springer, Berlin Heidelberg, 1985, pp. 212–222.
6. Ivanov-Omskii V.I., Tolmatchev A.V., Yastrebov S.G. Optical absorption of amorphous carbon doped with copper. *Philosophical Magazine B*, 1996, vol. 73, no. 4, pp. 715–722.

Contacts: *Yastrebov Sergey Gur'evich*,  
Yastrebov@mail.ioffe.ru

Article arrived in edition: 30.09.2014