

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕДУРЫ НАГРЕВА И ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГА НА СПЕКТР ПРОПУСКАНИЯ ПЛЕНОК sp^1 -УГЛЕРОДА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ

В. А. Казаков¹, А. В. Кокшина^{1*}, А. Г. Разина¹,
А. И. Васильев¹, О. В. Васильева¹, С. И. Ксенофонтов²

УДК 543.42.062:539.216.2

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-3-419-424>

¹ Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова, Чебоксары, Россия

² Чувашский государственный педагогический университет им. И. Я. Яковлева, Чебоксары, Россия; e-mail: annika21@mail.ru

(Поступила 23 июня 2021, в окончательной редакции — 25 марта 2022)

С использованием метода спектрофотометрии и сканирующей зондовой микроскопии изучено влияние процедуры и температуры отжига в воздушной среде на спектры пропускания и морфологию пленок линейно-цепочечного углерода, синтезированных ионно-плазменным методом. В диапазоне 350–500 нм обнаружен эффект значительного увеличения коэффициента пропускания пленки при ее нагреве со скоростью 5 °С/мин до температур 360–400 °С и последующем отжиге в воздухе в течение 10 мин. Показано, что при выдержке при указанных температурах в заранее нагретой печи в течение 10 мин коэффициент пропускания пленки не изменяется, но наблюдается отслоение пленки от подложки. Обнаруженные явления объясняются особенностями интеркалирования атомов кислорода воздуха в пленку.

Ключевые слова: линейно-цепочечный углерод, sp^1 -углерод, термический отжиг, коэффициент поглощения, тонкая пленка.

Using the method of spectrophotometry and scanning probe microscopy, the influence of the heating procedure and temperature of annealing in air on the transmission spectra and morphology of linear-chain carbon films synthesized by the ion-plasma method is herein studied. When the film is heated to a temperature 360–400°C with a rate of 5 °C/min and then annealed in air for 10 min, the effect of a significant increase in the transmittance in the wavelength range 350–500 nm is found. It is shown that when holding at the indicated temperatures in a preheated oven for 10 min, the film transmittance does not change, but the film delamination from the substrate is observed. The discovered phenomena can be explained by the peculiarities of intercalation of oxygen atoms of air into the film.

Keywords: linear-chain carbon, sp^1 -carbon, thermal annealing, absorption coefficient, thin film.

Введение. Открытие карбина, состоящего из полимерных углеродных фрагментов с тройной $-C\equiv C-C\equiv C-$ или двойной $=C=C=C=C=$ связью, привело к изучению его как потенциального материала для различных технологий в медицине [1, 2], катализа, сенсоров, изделий электроники [3–5]. Карбин имеет слабые ван-дер-ваальсовы связи между цепочками и образует кристаллы линейно-цепочечного углерода (ЛЦУ) — углерод в sp^1 -гибридизованном состоянии (sp^1 -углерод). В работах [6–9] исследованы взаимодействия пленки ЛЦУ с атомами металлов при их легировании и интеркалировании в пленку термическим способом. В конфигурации sp^1 -углерода, которым является карбин,

EFFECT OF THE HEATING PROCEDURE AND ANNEALING TEMPERATURE ON THE TRANSMISSION SPECTRA OF sp^1 -CARBON FILMS SYNTHESIZED BY THE ION-PLASMA METHOD

V. A. Kazakov¹, A. V. Kokshina^{1*}, A. G. Razina¹, A. I. Vasiliev¹, O. V. Vasilyeva¹, S. I. Ksenofontov² (¹I. N. Ulyanov Chuvash State University, Cheboksary, Russia; ²I. Ya. Yakovlev Chuvash State Pedagogical University, Cheboksary, Russia; e-mail: annika21@mail.ru)

два из четырех валентных электрона входят в σ -связи вдоль оси $\pm X$, два других — в π -орбитали в направлениях осей Y и Z . Ориентированные слои sp^1 -углерода способны менять параметр решетки, т. е. являются лабильными, пропускают ионы и молекулы жидкостей, действуя как молекулярный фильтр. Последнее свойство объясняется слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием цепочек между собой, что делает возможным их раздвигание при взаимодействии с молекулами и ионами.

Введение в пленку ЛЦУ атомов других веществ термическим способом приводит к изменению ее физических свойств — появлению фотоактивности, проводимости поперек цепочек углерода и др. [6, 8, 9]. Типичная температура, при которой проводилось интеркалирование атомов в пленку, составляла 250—400 °С, процесс проходил в атмосфере воздуха [6—9]. Кроме интеркалирования имело место окисление поверхности получаемых пленок, причем без полного окисления внедренных металлов [6]. В работе [10] показана возможность использования пленки ЛЦУ в качестве защитного покрытия от объемного окисления терморезистивных образцов PbSe. При этом процесс отжига чистой пленки sp^1 -углерода в различных средах мало изучен, например, известны данные о влиянии отжига на структуру карбина, получаемого химическим методом [11].

Для различных видов углеродных структур, таких как нанотрубки, нановолокна, наноалмазы, графит, имеются сведения о температуре отжига на воздухе, при котором происходит разрушение материала, сопровождающееся уносом массы [12]. Для алмазоподобных пленок отжиг в атмосфере азота приводит к образованию углерод-азотных нанокластеров [13], вызывающих оптическое просветление таких пленок. При этом многие особенности термической обработки материалов на основе углерода мало изучены, что затрудняет их широкое использование на практике. В частности, не ясно, как влияют разные методы и температуры отжига на их свойства.

Цель настоящей работы — получение систематических сведений о влиянии термического отжига в атмосфере воздуха на свойства пленки ЛЦУ путем изучения влияния разных процедур термообработки и температур отжига на спектры пропускания пленок ЛЦУ, синтезированных ионно-плазменным методом.

Эксперимент. Напыление пленок ЛЦУ проводилось на модернизированной вакуумной ионно-плазменной установке УРМ.3.279.070 “Алмаз” (рис. 1) в вакууме $\sim 10^{-1}$ Па по методике [14]. Углеродные пленки получены с использованием технологии импульсной углеродной плазмы с ионным стимулированием. Экспериментальная установка (рис. 1) представляет собой вакуумную установку для импульсного осаждения углеродной пленки из углеродной плазмы при плотности плазмы 10^{13} — 10^{14} ион/см³, степени ионизации $\sim 95\%$ и частоте импульсов 1—30 Гц. Рост sp^1 -углерода стимулировался при облучении ионами Ar^+ во время роста пленки. Поток ионов Ar^+ формировался источником ионов низкого давления, установленным в отдельной секции вакуумной камеры. Энергия ионов аргона, бомбардирующих поверхность подложки, ~ 300 эВ. Углеродная плазма распространялась нормально по отношению к пучку ионов Ar^+ . Подложка из стекла марки К-8 размещалась в области пересечения пучка углеродной плазмы и пучка ионов Ar^+ , стимулирующего рост пленки в гибридном состоянии. Толщина пленок ~ 100 нм определена по количеству импульсов углеродной плазмы (0.3—0.5 нм/импульс).

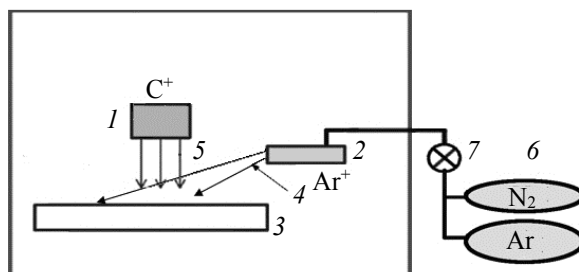


Рис. 1. Схема компоновки вакуумной камеры экспериментальной установки: 1 — импульсный плазменный углеродный генератор, 2 — ионно-лучевой источник, 3 — подложка, 4 — пучок ионов Ar^+ , 5 — пучок углеродной плазмы, 6 — аргон для ионной стимуляции, 7 — натекатель

После синтеза первая серия образцов углеродных пленок отжигалась в атмосфере воздуха в печи при заданных температурах в диапазоне 300—400 °С с шагом 20 °С в течение 10 мин. Нагрев осуществлялся от комнатной температуры со скоростью 5 °С/мин с последующим отжигом в течение 10 мин. Вторая серия образцов подвергалась термообработке при помещении в предварительно разогретую печь с последующим отжигом в течение 10 мин. Оптические свойства пленок, получаемых до и после термообработки, исследованы на спектрофотометре Lambda-25 в диапазоне 200—1100 нм. Образцы устанавливали нормально к падающему излучению. Отклонение коэффициента пропускания колебалось на уровне ~5 % для серии образцов, обработанных при одинаковых температурах.

Топография поверхности исследована на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Solver Next в контактном режиме. Стандартный размер кадра 5×5 или 10×10 мкм. Частота сканирования 0.5—0.8 Гц. Визуализация результатов измерения состояла в представлении рельефа в виде топографической карты (высота отображается цветом). На топографических картах проводили сечения, вдоль которых строился профиль поверхности. Обработка полученных АСМ-изображений осуществлялась с помощью программного обеспечения ImageAnalysis 3 и заключалась в вычитании наклона плоскости по площади.

Результаты и их обсуждение. На рис. 2 показаны оптические спектры пропускания пленок ЛЦУ на подложке из стекла марки К-8, отожженных при различных температурах. Как видно, спектр 4 пленки ЛЦУ толщиной 100 нм имеет характерное поглощение в области 350—700 нм, которое растет при уменьшении длины волны с 700 нм и достигает ~40 % при 350 нм. Такое поглощение характерно и для sp^2 -гибридизованных углеродных материалов, например аморфного [15], нанокристаллического и алмазоподобного углерода [16]. В области 200—300 нм коэффициент пропускания пленки ограничен пропусканием стекла (кривая 1). Такое пропускание для sp^2 -гибридизованного углерода объясняется тем, что свет поглощается свободными электронами. В графите четверть его электронов находится на молекулярной π -орбитали, которая распространяется вдоль плоскости шестиугольников с одного конца кристалла до другого; π -электроны на этой двумерной молекулярной орбитали полностью делокализованы и легко смещаются под действием внешнего электрического поля или могут захватывать кванты падающего света, чем объясняется поглощение света. Граница области поглощения определяется межзонными переходами из валентной зоны в зону проводимости и коллективными электронными эффектами структуры аморфного углерода с sp^2 -связями [15]. Аналогично, свободными перемещениями π -электронов можно объяснить такое же поглощение света в структуре ЛЦУ, поскольку при образовании связей типа =C=C= там также имеются свободно перемещающиеся π -электроны. При термическом отжиге в воздухе до ~350 °С картина спектров пропускания не изменяется, а при дальнейшем увеличении температуры отжига коэффициент пропускания пленки возрастает. При температуре отжига 400 °С спектр пропускания пленки практически совпадает со спектром пропускания чистого стекла.

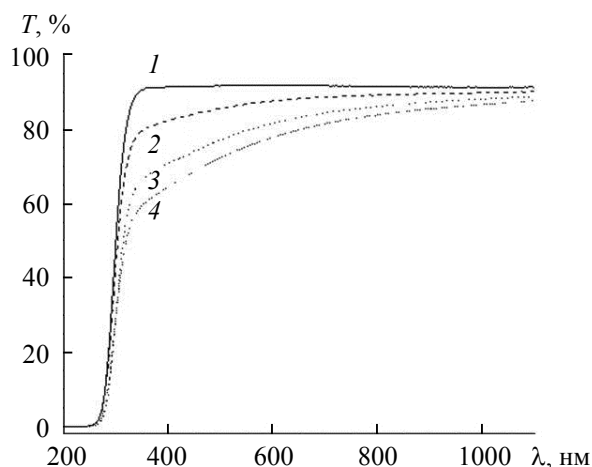


Рис. 2. Оптические спектры пропускания пленки ЛЦУ на подложке из стекла при различных температурах термообработки: 1 — чистое стекло, стекло/ЛЦУ при 400 °С, 2 — стекло/ЛЦУ при 380 °С, 3 — стекло/ЛЦУ при 360 °С, 4 — стекло/ЛЦУ при комнатной температуре

После отжига второй серии образцов в предварительно нагретой печи наблюдается отслоение пленок от подложки. При этом их спектры пропускания не изменяются в зависимости от температуры отжига до температур 400 °С и совпадают со спектром 4 на рис. 2. К такому просветлению пленок может приводить несколько явлений. Как уже отмечалось, окисление поверхности при отжиге вызывает разрыв связей в цепочке ЛЦУ с частичным присоединением атомов кислорода к атомам углерода, что ведет к исчезновению свободных электронов. Кроме того, может происходить термическое разрушение, окисление и унос углерода с пленки с образованием оксида углерода, как в [12], либо образование углерод-азотных кластеров, как в [13]. Для уточнения причин этого явления рассмотрим морфологические особенности поверхностей пленок ЛЦУ, модифицированных при различных температурах отжига, методом АСМ.

На рис. 3 и 4 представлены данные АСМ. Из рис. 3, а видно, что отслоение пленки ЛЦУ при отжиге с $T = 350$ °С происходит с характерным размером отслоившихся элементов до 40 нм. Образцы с просветлением (рис. 4), наоборот, показывают незначительное изменение топографии поверхности независимо от температуры термообработки, сохраняя исходный рельеф поверхности подложки с шероховатостью ~ 3 нм. Таким образом, анализ АСМ-изображений пленок ЛЦУ показывает, что в случае просветления никаких кардинальных изменений в структуре поверхности не происходит, а АСМ-данные по отслоению при температуре 400 °С (рис. 3, б) указывают на то, что пленка по-прежнему присутствует. Неизменность шероховатости поверхности (рис. 4) свидетельствует о сохранении целостности пленки. Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [11], содержание кислорода в пленке ЛЦУ до термообработки составляет 1 %. После отжига пленка окисляется. Это подтверждается данными [6], где содержание кислорода на поверхности пленки (глубина анализа < 1 нм) достигает 25 ат.%. Цепочки ЛЦУ с тройной $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$ или двойной $=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}-$ связью имеют химически активные концы и изгибы с цепочечными вакансиями С-, в местах которых цепочки соединяются между собой за счет перекрывания π -орбиталей атомов углерода. При этом расположение цепочек в виде гексагональной структуры с расстоянием между цепочками 5 Å позволяет молекулам кислорода проникать между цепочками и связывать свободные π -электроны и свободные связи, которые возникают в результате образования дефектов при росте цепочек [14]. Может происходить также частичный разрыв связи в цепочках с присоединением кислорода. Кроме того, возможно образование углерод-азотных кластеров [13]. Молекулярный азот химически инертен при используемых температурах отжига и не может образовывать химическую связь с атомами углерода. Авторы [13] предполагают интеркаляционный механизм взаимодействия с переносом электрона на кластер, или в нашем случае на свободную связь в цепочке ЛЦУ. Однако против этого свидетельствуют результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, где азот в составе пленок отсутствует [6].

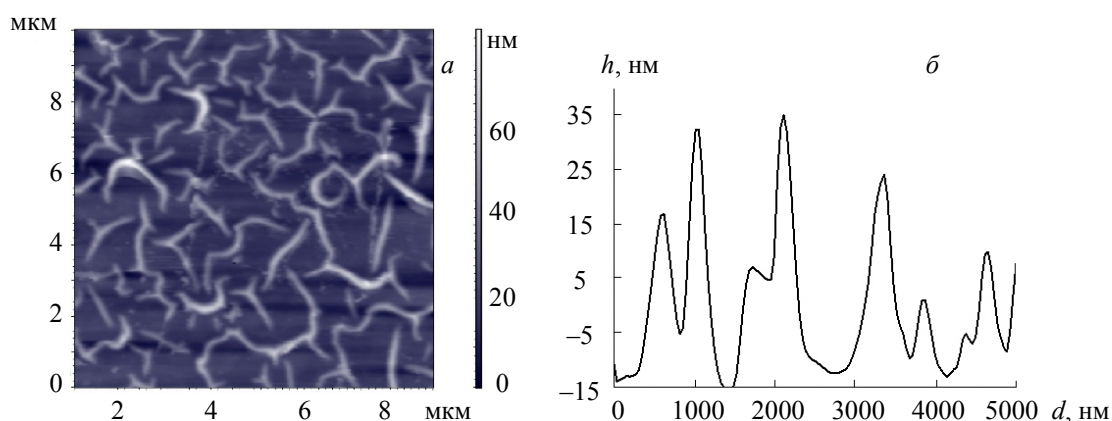


Рис. 3. АСМ-изображение отслоившейся пленки ЛЦУ при отжиге с $T = 350$ °С (а) и профиль шероховатости ее поверхности (б)

Пока неясна причина отсутствия просветления в отслоившихся пленках ЛЦУ. Поглощение света в таких структурах после отжига можно объяснить следующим образом. Процесс окисления зависит от времени, а в случае отслаивания пленки может происходить агрегация слоев в макроконгломераты

размерами несколько микрометров (рис. 3), которая замедляет проникновение молекул кислорода внутрь. Кроме того, в процессе отслаивания может изменяться расстояние между цепочками ЛЦУ, которое при нормальных условиях составляет 5 \AA [17]. Уменьшение расстояния между цепочками должно приводить к затруднению проникновения молекул кислорода между цепочками и препятствовать окислению. Другим возможным объяснением может быть рассеяние света, связанное с увеличением шероховатости отслоившихся пленок.

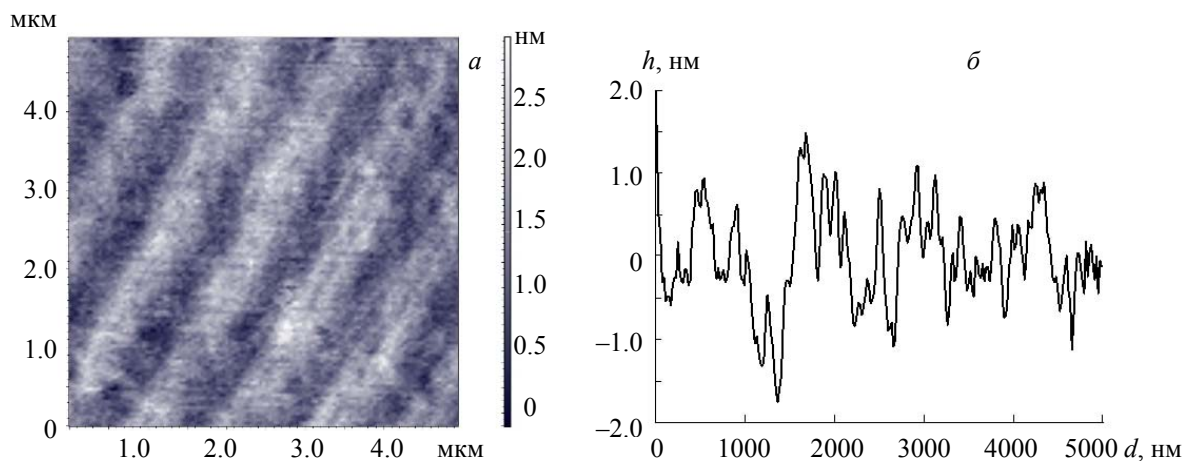


Рис. 4. АСМ-изображение поверхности пленок ЛЦУ с просветлением для температур отжига $360\text{—}400 \text{ }^\circ\text{C}$ с повторением топологии поверхности стекла (а) и профиль шероховатости ее поверхности (б)

Заключение. Измерение коэффициента пропускания и данные атомно-силовой микроскопии позволяют обнаружить эффект просветления пленки линейно-цепочечного углерода при нагреве в воздухе. Возникновение эффекта связывается с тем, что молекулы кислорода могут свободно проникать в межцепочечное пространство, делокализуя свободные электроны, и не изменять структуру поверхности или толщину пленки. Предлагаемый метод изменения свойств пленок перспективен с точки зрения увеличения эффективности существующих и создания новых применений метаматериалов.

- [1] Д. В. Тапальский, Н. С. Николаев, А. В. Овсянкин, В. Д. Кочаков, Е. А. Головина, М. В. Матвеев, М. В. Сухорукова, Р. С. Козлов. Травматология и ортопедия России, **25**, № 2 (2019) 111—120
- [2] Н. С. Николаев, Л. В. Любимова, Н. Н. Пчелова, Е. В. Преображенская, А. В. Алексеева. Травматология и ортопедия России, **25**, № 4 (2019) 98—108
- [3] В. В. Хвостов, М. Б. Гусева, А. Ф. Александров, А. М. Тагаченков, О. А. Стрелецкий. Кр. сообщения по физике Физического института им. П. Н. Лебедева РАН, № 2 (2012) 40—49
- [4] Н. Н. Андрианова, А. М. Борисов, Ю. С. Виргильев, Е. С. Машкова, А. С. Немов, Е. А. Питиримова, М. А. Тимофеев. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, № 5 (2008) 59—63
- [5] В. В. Хвостов, И. П. Иваненко, О. А. Стрелецкий, Н. Д. Новиков, В. Г. Якунин, Н. Ф. Савченко. Письма в ЖЭТФ, **97**, № 4 (2013) 231—234
- [6] В. Д. Кочаков, А. В. Смирнов, А. И. Васильев, А. В. Кокшина, А. Г. Краснова. Int. Sci. J. Altern. Energy Ecol., N 17 (2014) 78—82
- [7] А. В. Кокшина, В. Д. Кочаков. Int. Sci. J. Altern. Energy Ecol., N 19 (2015) 112—117
- [8] A. V. Kokshina, A. V. Smirnov, A. G. Razina. This J. Phys. Conf. Ser., **174** (2016) 012047
- [9] A. Kokshina, V. Kochakov, O. Vasilyva. J. Phys. Conf. Ser., **1410** (2019) 012229
- [10] А. Г. Разина, В. А. Казаков, А. А. Ашмарин, В. Д. Кочаков. Изв. вузов. Проблемы энергетики, № 5-6 (2018) 132—142

-
- [11] **В. Г. Бабаев, М. Б. Гусева, Н. Ф. Савченко, Н. Д. Новиков, В. В. Хвостов, П. Флад.** Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, № 3 (2004) 16—27
- [12] **I. A. Khabibullina, N. N. Sitnikov, V. A. Kazakov.** Изв. вузов. Химия и хим. технология, № 59 (2016) 34—39
- [13] **И. А. Файзрахманов, В. В. Базаров, Н. В. Курбатова, И. Б. Хайбуллин, А. Л. Степанов.** ФТП, № 2 (2003) 230
- [14] **P. Flood, V. Babaev, V. Khvostov, N. Novikov, M. Guseva.** Polyynes. Synthesis, Properties, and Applications, Ed. F. Cataldo, FL: CRC, Boca Raton (2005) 219—252
- [15] **V. I. Ivanov-Omskiĭ, A. V. Tolmatchev, S. G. Yastrebov.** Semiconductors, **35**, N 2 (2001) 220—225
- [16] **А. М. Борисов, В. А. Казаков, Е. С. Машкова, М. А. Овчинников, Ю. Н. Пальянов, В. П. Попов, Е. А. Шмыткова.** Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, N 6 (2017) 49—55
- [17] **O. A. Streletskii, V. V. Khvostov, N. D. Novikov, M. B. Guseva, A. F. Aleksandrov.** J. Commun. Technol. Electron., **57**, N 4 (2012) 424—428