

ТВЕРДЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ПРОДУКТЫ РАСПАДА ИЗОБУТАНА В ЛАЗЕРНОЙ ПЛАЗМЕ

© 2023 г. А. В. Поволоцкий¹, Т. И. Шеремет¹, Ю. С. Тверьянович^{1, *}

¹Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетский проспект, 26, Санкт-Петербург, 198504 Россия

*e-mail: y.tveryanovich@spbu.ru

Поступила в редакцию 15.09.2022 г.

После доработки 01.02.2023 г.

Принята к публикации 08.02.2023 г.

Изучены свойства углеродных пленок, полученных воздействием лазерной плазмы на простейшие газообразные углеводороды. Исследовано изменение свойств этих пленок в результате последующей термической или лазерной обработки. Углеродные пленки, нанесенные на холодную подложку, имеют сложную природу, близкую к природе толинов. В них присутствуют атомы углерода в sp^2 - и в sp^3 -гибридном состоянии в соизмеримых количествах, различные фрагменты структуры, содержащие водород и кислород. Термический отжиг пленок приводит к снижению концентрации водород- и кислородсодержащих структур, к унификации структуры на основе атомов углерода в sp^3 -гибридизации и образованию так называемой алмазоподобной структуры. Такие пленки образованы сферическими частицами со средним диаметром 7–8 нм. Лазерный отжиг, а также получение пленки с прямым постоянным лазерным воздействием приводит к образованию графеноподобной структуры, подразумевающей sp^2 -гибридизацию углерода.

Ключевые слова: газообразные углеводороды, производство водорода, лазерная плазма, углеродные пленки, наноалмазы, графен

DOI: 10.31857/S013266512260073X, **EDN:** SJKLDZ

ВВЕДЕНИЕ

Проблема резкого возрастания углеродных выбросов в настоящий момент стоит остро. В работе [1] проведено фундаментальное исследование содержания CO_2 в атмосфере за последние шестьдесят с лишним миллионов лет истории нашей планеты. Содержание CO_2 резко возросло за индустриальный период развития человечества и на настоящий момент превышает все значения за последний миллион лет, приближаясь к значению, существовавшему 5 млн лет тому назад. Одним из направлений решения проблемы индустриального выброса парниковых газов является переход к водородному топливу. Европейская концепция этого перехода основывается на получении водорода электрохимическим разложением воды. Она имеет определенные преимущества, но по сути своей не является самостоятельной. Фактически это не способ получения новой энергии, а аккумуляция и хранение энергии, полученной из возобновляемых источников. Кроме того, этот способ получения водорода требует высоких затрат энергии. В этом отношении получение водорода из природных и искусственных углеводородов представляет больший интерес. Себестоимость водорода, полученного из углеводородов, ниже, чем водорода, полученного электрохимическим разложением

воды. Кроме того, этот путь позволяет сохранить и использовать построенную на сегодняшний день газовую инфраструктуру, и тем самым минимизировать проблемы хранения и транспортировки водорода.

Существует большое количество различных методов получения водорода из простейших углеводородов. В [2] отмечается, что простой термолиз метана теоретически должен быть не более энергетически дорогостоящим, чем существующие процессы. При этом, чтобы быть эффективным, такой термолиз нуждается в очень высокотемпературной реакции, которая, благодаря недавним усовершенствованиям плазменной технологии, теперь доступна. Существует два основных вида плазменных технологий, пригодных для получения водорода. Это электрическая плазма и лазерная плазма. Последняя обладает существенным преимуществом. Свойства лазерного разряда регулируются большим числом независимых параметров, чем свойства электрического разряда, что позволяет лучше оптимизировать процесс. Кроме того, в лазерном разряде помимо термостимулированного распада углеводородов может протекать и фотостимулированный процесс. Поэтому в дальнейшем будем говорить о распаде простейших углеводородов в лазерной плазме (РУЛП).

Экономическая эффективность получения водорода из природных углеводородов определяется не только производимыми затратами и стоимостью водорода. Следует учитывать стоимость получаемых твердых продуктов. В некоторых случаях она может быть значительной. Так, согласно данным “Data Bridge Market Research” [3] ожидается, что годовой темп роста объема мирового рынка фуллерена в период с 2021 по 2028 г. составит 8.45%. Рынок графена развивается еще более динамично. По данным “Fortune Business Insights” (report ID FBI102930) [4] прогнозируется, что мировой рынок графена вырастет с 388.8 млн долларов США в 2021 году до 4 067.1 млн долларов США в 2028 г. при среднегодовом темпе роста 39.8%.

Интерес к твердым продуктам РУЛП связан и с тем, что знание их структуры и состава дает информацию о процессах, протекающих при РУЛП и составе газообразных продуктов. В этом отношении интересно вспомнить о продуктах воздействия солнечного излучения на простейшие углеводороды (метан и этан) в космосе – толинах. В работе [5] дано первое их описание и введен сам термин. Именно смесь сажи и толинов (продуктов распада этана и метана под действием солнечного излучения) образует поверхностный слой Фебы – одного из спутников Сатурна. Конечно, речь идет о формировании толинов в результате воздействия квантов более высокой энергии, чем используемые в настоящей работе. Однако, была показана возможность образования толинов и при гораздо меньших энергиях квантов излучения [6]. По сути дела, толины являются результатом хаотического соединения радикалов, образующихся в результате фотолиза простейших углеводородов в условиях отсутствия кислорода. При определенных условиях их молекулярная масса может достигать 8000 а.е.м. [7]

Перечисленные обстоятельства и явились причиной проведения исследования твердых продуктов РУЛП, а также влияния на них условий проведения процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Оборудование для лазерного разложения газообразных углеводородов

Получение твердофазных продуктов РУЛП газообразных углеводородов проводилось на установке, схема которой приведена на рис. 1. В качестве источника излучения использовался лазер SpitLight-High-Power 2000-50 (Innolas) с длиной волны 1064 нм. Частота следования импульсов 50 Гц, длительность 20 нс, энергия в импульсе 2 Дж. Диафрагма (2) использовалась для уменьшения диаметра лазерного луча до 5 мм. Линза с фокусным расстоянием 100 мм фокусировала лазерные импульсы в газовой кювете, в области перетяжки формировалась плазма.

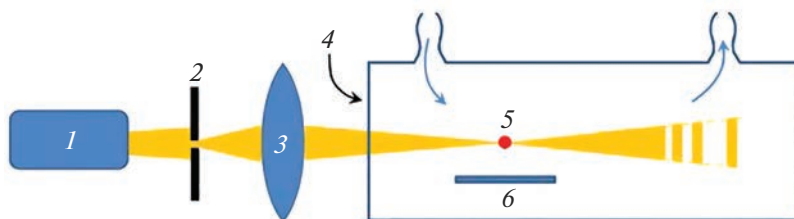


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 – лазер; 2 – диафрагма; 3 – линза; 4 – оптическое входное окно кюветы; 5 – лазерная плазма; 6 – подложка для осаждения твердых продуктов. Голубыми стрелками показан поток газообразных углеводородов.

Материалы

Поток газообразных углеводородов представлял собой смесь, основным компонентом которой являлся изобутан (изобутан – 80%, бутан – 15%, пропан – 5%). Твердофазный углерод осаждался на различные подложки, помещенные в газовую кювету, и входные оптические окна кюветы, через которые осуществлялась фокусировка лазерного излучения. Оптические окна кюветы были выполнены из BaF_2 и SiO_2 . Подложки для осаждения твердофазного углерода в кювете выбирались двух типов: $\text{Si}(001)$ для измерения ИК и РФЭ спектров, плавный кварц SiO_2 для измерения спектров поглощения в видимом диапазоне, КРС и люминесценции.

Рентген фотоэлектронная спектроскопия

Измерение РФЭС проводилось с помощью комплексного фотоэлектронного и растрового оже-электронного спектрометра Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi. Были выполнены измерения для свежеполученных образцов на кремниевой подложке; образцов, подвергнутых отжигу на воздухе при 500°C ; образцов, подвергнутых отжигу в вакууме при 300 и 450°C непосредственно в РФЭ спектрометре.

Комбинационное рассеяние света

Для измерения спектров КРС и фотолюминесценции использовался спектрометр LabRam HR800 (Horiba Jobin-Yvon). Возбуждение спектров КРС осуществлялось гелий-неоновым лазером с длиной волны 632.8 нм, излучение фокусировалось на поверхности исследуемой пленки через $\times 100$ микрообъектив, спектры КРС копились по 10 с и усреднялись по 9 измерениям, сигнал КРС собирался в конфигурации обратного рассеяния и регистрировался с разрешением $3\text{--}5$ cm^{-1} .

Спектроскопия поглощения в УФ-видимом диапазонах

Для регистрации спектров поглощения в УФ-видимом диапазонах использовался спектрофотометр Lambda 1050, являющийся двухлучевым сканирующим спектрофотометром с двойным монохроматором. Измерение спектров проводилось в конфигурации на просвет в спектральном диапазоне $200\text{--}860$ нм с разрешением 1 нм.

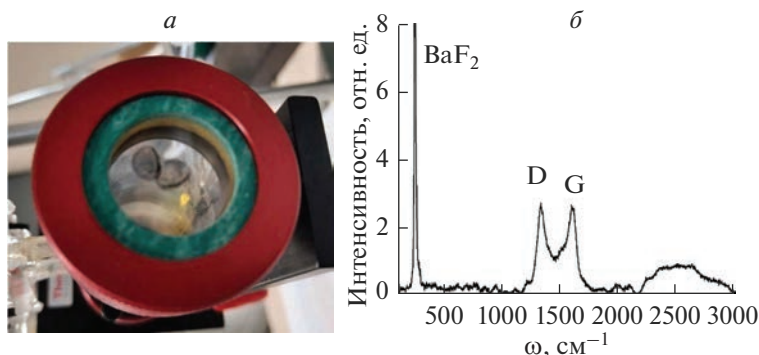


Рис. 2. Фотография окна кюветы (а); КРС спектры входного окна кюветы из BaF_2 после осаждения углеродной пленки (б).

ИК Фурье-спектроскопии

ИК спектры регистрировались при помощи ИК-Фурье спектрометра Nicolet 8700 (Thermo Scientific). Измерение ИК спектров проводилось в конфигурации на просвет с разрешением 2 см^{-1} .

Атомная туннельная микроскопия.

Морфология поверхности пленок исследовалась методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) с использованием научной установки “Научно-исследовательская платформа Нанолаб”, оснащенной сканирующим зондовым микроскопом Omicron VT AFM XA 50/500. Сканирование поверхности образцов проводилось с атомным разрешением в условиях сверхвысокого вакуума ($1-2 \times 10^{-10}$ мбар).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате распада газовой смеси в лазерной плазме на окнах газовой кюветы, а также на помещенных в газовую кювету подложках из монокристаллического кремния и плавного кварца осаждалась углерод содержащая пленка. Следует отметить, что в области поверхности оптических окон, через которую проходило возбуждающее импульсное лазерное излучение, формируемая пленка одновременно с ростом подвергалась и отжигу этим лазерным излучением (на рис. 2а темные пятна на оптическом окне газовой кюветы). Полученные в результате такого параллельного осаждения и лазерного отжига пленки на поверхности оптических окон исследовались методами КРС и фотоэлектронной спектроскопии. Обнаружено, что в независимости от материала окна (кристаллический BaF_2 или аморфный SiO_2), формируемые на поверхности углеродные пленки получают одинаковыми по составу и структуре.

Спектры КРС углерода, сформированного на оптическом окне BaF_2 (рис. 2б), демонстрируют наличие D-пика в области 1326 см^{-1} и G-пика в области 1597 см^{-1} . Согласно литературным данным, полученное соотношение интенсивности между D и G пиками свидетельствует о формировании графена [8, 9]. Следует отметить, что в процессе формирования этой пленки она постоянно находилась в несфокусированном лазерном луче, что, несомненно, сопровождалось ее нагревом.

Углерод содержащие пленки, которые не подвергались воздействию возбуждающего лазерного излучения во время формирования в газовой кювете, были получены при

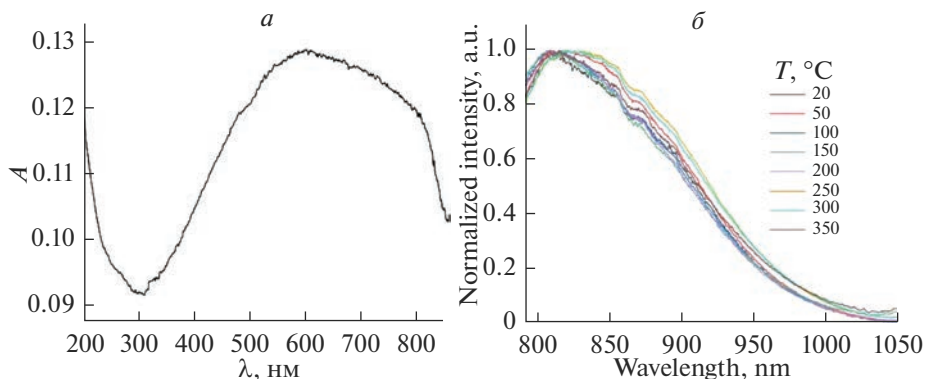


Рис. 3. (а) Спектр поглощения в видимом диапазоне пленки на основе углерода, осажденной на кварцевую подложку. (б) Нормированные по интенсивности спектры люминесценции пленки, осажденной на кварцевую подложку, полученные при накачке 785 нм. Справа указана температура отжига пленки на воздухе перед измерением люминесценции

осаждении на подложки (монокристаллический кремний и плавный кварц), помещенные в кювету на время разложения углеводородов в лазерной плазме. Полученные на кварцевой подложке пленки исследовались методом спектроскопии поглощения. Обнаружено, что спектры поглощения в видимом диапазоне имеют широкую полосу в спектральной области от 300 до 850 нм (рис. 3а). Спектры КРС пленок углерода, которые были получены на холодной подложке кварцевого стекла (и на кремниевой подложке), не удалось зарегистрировать, поскольку полученные углеродные пленки демонстрируют интенсивную люминесценцию.

Можно полагать, что причина состоит в следующем. Углеродная пленка, которая формируется на входном окне, во время осаждения подвергалась воздействию проходящего лазерного излучения, создающего плазму в кювете. Результатом этого является интенсивный прогрев. Поэтому пленки на оптических окнах в области лазерного воздействия демонстрируют колебательные спектры, характерные для графеноподобных материалов, и не люминесцируют. Пленки, полученные на холодной подложке, имеют более сложную структуру, включающую водородсодержащие функциональные группы.

Результаты ИК-Фурье спектроскопии пленки на холодной кремниевой подложке приведены на рис. 4. Полоса в области 1105 см^{-1} соответствует связи Si—O и относится к окисленной поверхности подложки. Колебания при 1620 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям C=C в неокисленных областях графена [9]. Рядом (1593 см^{-1}) расположена полоса рассеяния первого порядка фононов E_{2g} фрагментов графита. А полоса 1352 см^{-1} относится к структурным дефектам в графеновых нанослоях. Полоса в области 1040 см^{-1} , скорее всего, соответствует карбоксильной группе O—C=O, а полоса 3295 см^{-1} — связи C—H. Согласно [10], частоты в интервале $2975\text{--}2950\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным ассиметричным колебаниям группы —CH₃. Частота 2970 см^{-1} попадает в общий диапазон валентных колебаний группы C_{sp³}—H ($2975\text{--}2845$ (сильн.)). Присутствие колебательных полос связей C—H и групп —CH₃ в твердой пленке косвенно указывает на формирование из простейших углеводородов в результате лазерного разряда сложных продуктов, подобных толинам.

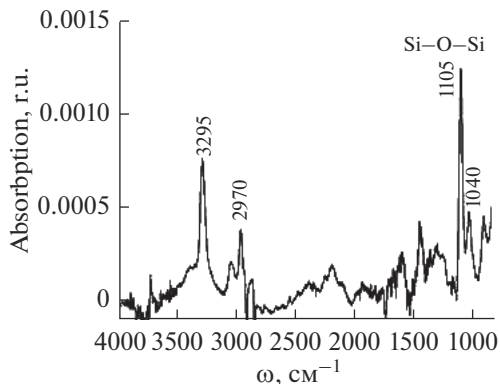


Рис. 4. ИК-Фурье спектр пленки на кремниевой подложке.

Интересно сопоставить полученные результаты со спектрами продуктов коксового угля. Согласно [11] ИК-спектр угля показывает характерные полосы поглощения с максимумами при 2850 , 2925 и 1440 , 1380 cm^{-1} , обусловленные соответственно валентными и деформационными колебаниями различных С–Н-связей в насыщенных алифатических структурах. Поглощение с максимумом при 1610 cm^{-1} указывает на присутствие ароматических фрагментов и сопряженных с ними С=О-связей. Полосы для ароматических С–Н-связей в области при 3000 – 3050 cm^{-1} (валентные колебания) и в низкочастотной области 700 – 900 cm^{-1} (внеплоскостные колебания С–Н связей) слабо выражены, что отражает низкую степень ароматичности угля.

Люминесценцией обладают многие углеводороды, основой структуры которых являются шестичленные углеродные кольца. К ним относятся: нафталин (C_{10}H_8) с температурой кипения 218°C ; антрацен ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$) с температурой кипения 340°C ; фенантрен ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$) с температурой кипения 340°C ; 1,2-Бензантрацен (тетрафен, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$) с температурой кипения 438°C и ряд других. Если наблюдаемая люминесценция обусловлена подобными соединениями, то, учитывая их невысокую температуру кипения, следовало бы ожидать, что нагрев пленки до 350°C должен изменить наблюдаемый спектр люминесценции. Однако, как показали измерения температурных зависимостей люминесценции (рис. 3б), прогрев пленки вплоть до 350°C не приводит к изменению спектральной структуры полосы люминесценции. Сказанное дает основание полагать, что центры люминесценции являются частью более крупных молекулярных образований или фрагментов, инкорпорированных в молекулярную структуру пленки.

Помимо отжига в омической печи, пленки, полученные на подложках в газовой кювете, подвергались отжигу лазерным излучением для сравнения с пленками, получаемыми на оптических окнах. Обнаружено, что отжиг лазерным излучением после формирования пленки приводит к схожим результатам, полученным при одновременном формировании пленки и отжиге на оптических окнах. Об этом свидетельствует отсутствие люминесценции после отжига и полученный характерный спектр КРС (рис. 5). Судя по соотношению интенсивности пиков, степень неупорядоченности графеновой структуры, полученной прогревом пленки, осажденной на холодную подложку, незначительно выше, в сравнении с пленкой, выращенной при постоянном облучении лазером.

Для более детального определения структурных особенностей полученных углеродных пленок были измерены рентгеновские фотоэлектронные спектры. На рис. 6 пред-

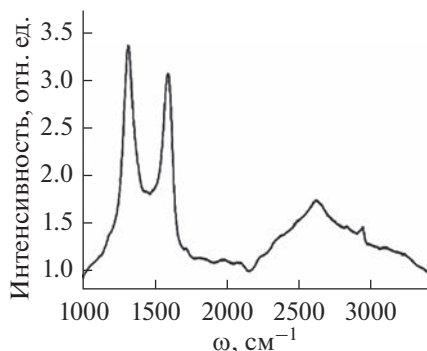


Рис. 5. Спектр КРС углеродной пленки на кремниевой подложке после лазерного отжига.

ставлен обзорный спектр и спектры углерода ($C1s$), кремния ($Si2p$) и кислорода ($O1s$) для свежесажженной пленки на кремниевую подложку. Начнем обсуждение со спектров углерода. Уже упоминавшиеся авторы [12] дают следующую интерпретацию полос: 283.1 эВ соответствует связи $Si-C$; 283.7 эВ соответствует связи $C-NH_3-C=O$. Судя по всему, подобные структуры отсутствуют в свежесажженной пленке. 284.8 эВ, согласно авторам, соответствует связи $C-C$ либо $C-H$. Эти связи несомненно присутствуют. 287.4 эВ соответствует связи $O-C=O$. Разложение спектра на компоненты не обнаружило соответствующую полосу. Однако, учитывая значительную интенсивность спектра и большую полуширину линий, полученных при его разложении в этой области, не следует исключать возможность присутствия в пленке групп $O-C=O$. Близкая интерпретация энергетических полос дается и в работе [13]. Согласно [9], полоса с энергией 284.5 eV относится к углероду в sp^2 гибридизации; полоса 286.5 eV – эпокси-группам ($C-O-C$); а 288.9 eV – карбоксильным группам ($COOH$ или $HO-C=O$). Эти три полосы присутствуют в экспериментальном спектре.

В работе [14] также изучали разложение органических соединений в плазме. Однако в этом случае разложению радиочастотной плазмой подвергали изопропиловый спирт, который, в отличие от углеводородов, содержит в своей молекуле кислород. Основной полосой в РФЭС являлась полоса с энергией 285.0 eV, отнесенная к углеводородным группировкам ($C-C/C-H$). Пики, соответствующие одинарным связям $C-O$, например ($C-OH/C-OR$) располагались при 286.5 eV, а полосы, соответствующие углероду с двумя кислородными связями ($C=O$ или $O-C-O$) при 288.0 eV.

Сравнивая полученные результаты с известными спектрами, можно сказать, что на кремниевой подложке сформировался sp^2/sp^3 углерод, которому соответствует пик 284.6 эВ на $C1s$ (рис. 6б). Пик в области 286.17 соответствует либо углероду, связанному с гидроксильной группой, либо группе $C-O-C$. 288.67 эВ на $C1s$ соответствует карбоксильной группе $O-C=O$, либо группам $COOH/HO-C=O$. Пик в области 532.63 эВ на спектре кислорода $O1s$ (рис. 7в) соответствует карбоксильной группе ($COOH$) [15], что подтверждает атрибуцию полосы 288.67 эВ на спектре $C1s$. Полоса 532.01 на $O1s$ соответствует кислороду, связанному с углеродом [12, 16].

В [16] наблюдалось восстановление оксида графена при нагреве в вакууме. Отмечается, что карбоксильные группы легко удаляются при нагреве, в то время как карбонильные группы более устойчивы. Полученные результаты последовательно подтверждают образование фенольных групп посредством реакции базальной плоскости эпоксидных групп с соседними гидроксильными группами при умеренных степенях нагрева ($\sim 400^\circ C$). Фенольные группы преобладают над карбонильными группами и

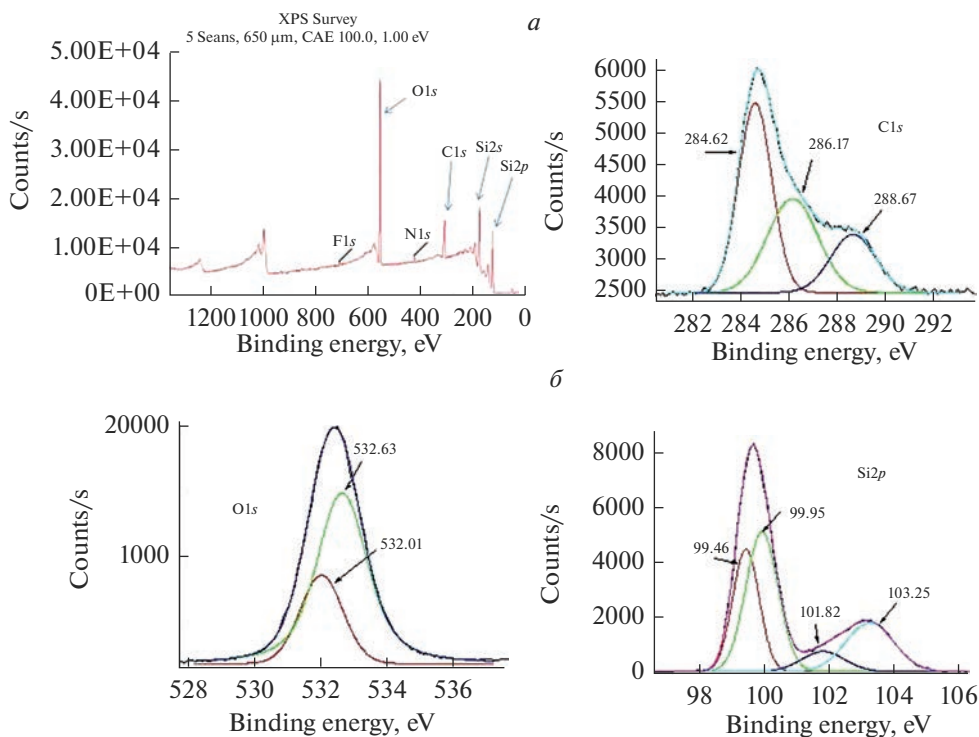


Рис. 6. Рентген фотоэлектронные спектры и результаты их разложения на компоненты для неотожженного образца: (а) – обзорный спектр; (б) – Si2p спектр; (в) – O1s спектр; (г) – C1s спектр.

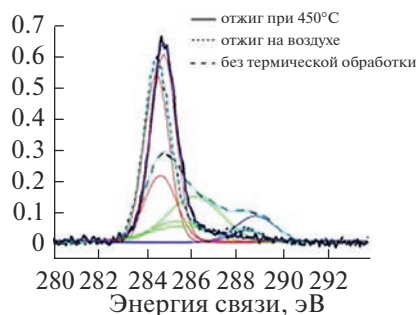


Рис. 7. XPS спектры C1s пленок с различной термической предысторией. Площадь под спектрами нормирована на 1.

сохраняются даже при температуре 1000°C. Авторы также отмечают восстановление ароматической структуры в термически восстановленном оксиде графена. Согласно авторам, пик sp^2 C1s распложен при 284.5 eV. Пик 285.86 eV относится к атомам С связанным с кислородом в конфигурации гидроксила. Пик при 286.55 eV относится к

эпокидным группам (C—O—C), а слабые компоненты при 287.54 и 288.94 eV соответствуют карбонильной (>C=O) и карбоксильной группам (COOH или HO—C=O).

Интересное наблюдение о влиянии интенсивности лазерного излучения на структуру углеродной пленки, полученной методом PLD, сделано авторами [17]. При увеличении интенсивности лазерного облучения (от 1 до 7×10^8 W/cm²) происходит перекачивание интенсивности из полосы 284.4 ± 0.1 eV, соответствующей sp^2 гибризованному углероду в 285.2 ± 0.1 eV, соответствующую sp^3 гибризованному углероду. Это интерпретируется как переход от графитоподобной структуры к алмазоподобной. При этом пленка была получена также на кремниевой подложке. Есть еще слабая полоса при 286.5 eV, которая приписана группам C—O, сформированным примесным кислородом на поверхности пленки при контакте с воздухом. Аналогичная интерпретация РФЭС дается и в [18]. Отличием является то, что sp^3 углероду приписана полоса 285.1 эВ, а группам C—O полоса при 286.8 эВ.

Учитывая изложенное в предыдущем абзаце, было проведено исследование влияния отжига на XPS спектры полученных пленок. Изучены образцы исходных свежеприготовленных пленок (см. выше) и пленок, прошедших отжиг на воздухе (500°C). Затем непосредственно в вакуумной камере спектрометра для одного и того же участка образца были сняты спектры после часовых отжигов при 300°C и при 450°C.

Для уровня C1s получены следующие результаты (рис. 7 и табл. 1). Прежде чем перейти к их обсуждению, следует отметить, что как в этой таблице, так и в табл. 2 и 3 нормирование относительной интенсивности полос проведено таким образом, что суммарная интенсивность всех компонентов каждого спектра равна 1. В процессе отжига интенсивность полосы, соответствующая карбонильным и карбоксильным группам, уменьшается вплоть до исчезновения при 300°C. Существенно уменьшается интенсивность полосы C—O углерода. Этот процесс выходит на насыщение также при 300°C. Полоса, соответствующая sp^2/sp^3 состояниям углерода увеличивает свою интенсивность (рис. 7, табл. 1). Кроме того, наблюдается регулярное смещение ее центра в сторону больших энергий, что соответствует увеличению доли sp^3 углерода по сравнению с sp^2 углеродом, т.е. переходу от графитоподобной к алмазоподобной структуре. На рис. 7 спектр XPS после отжига в вакууме при 300°C не приведен, так как он не отличается от спектра после отжига при 450°C. Интересно, что отжиг на воздухе при 500°C приводит к изменениям спектра той же направленности, что и отжиг в вакууме при 300°C. Но отжиг на воздухе, несмотря на более высокую температуру, менее эффективен. По-видимому, это означает, что происходящие изменения не связаны с окислением карбонильных и карбоксильных групп, а с их термическим отщеплением и испарением, чему благоприятствует вакуум. Таким образом, в результате отжига исчезают кислородсодержащие группировки углерода (карбонильные и карбоксильные группы). При этом начинает преобладать sp^3 гибридизация углерода. Учитывая изображения поверхности пленки, полученные при помощи сканирующего туннельного микроскопа (рис. 8), в данном случае речь может идти о формировании так называемых наноалмазов со средним диаметром около 8 нм.

Результаты рентген фотоэлектронной спектроскопии Si2p свежеполученного осадка на холодную полированную поверхность кремния представлены на рис. 6г. Полосы Si2p с энергией 99.2–99.8 эВ согласно [18] относятся к объемному Si. Полосу 102.61 эВ авторы относят к Si—O—C. В работе [12] полосы 101.04; 101.7; 102.4 эВ приписываются соответственно Si—C, Si—O и Si—O—C группам.

Рассмотрим влияние термообработки на РФЭС Si2p (табл. 2). Полоса 1 со средней энергией 99.7 эВ можно отнести к элементарному кремнию (кремниевая подложка) [20–23]. Некоторое увеличение интенсивности линии в результате отжига следует связать с уменьшением толщины пленки углерода особенно существенной при отжиге на воздухе. Полоса 2 со средней энергией 100.26 эВ соответствует кремнию, связанному с

Таблица 1. Изменения параметров XPS спектра C1s в результате термической обработки

Термическая предыстория	sp^2/sp^3		C–O		Карбонильные и карбоксильные группы	
	положение, эВ	отн. инт.	положение, эВ	отн. инт.	положение, эВ	отн. инт.
Исходная	284.6	0.463	286.2	0.347	287.7	0.191
Отж. Возд.	284.5	0.744	285.5	0.195	288.4	0.061
Отж. Вак. 300	284.9	0.816	286.1	0.184	–	–
Отж. Вак. 450	284.8	0.815	285.8	0.185	–	–

Таблица 2. Изменения параметров РФЭС Si2p в результате термической обработки

Обработка	Полоса 1 Si		Полоса 2 Si–C		Полоса 3 Si–C–O		Полоса 4 Si–O	
	положе- ние	отн. инт.	положе- ние	отн. инт.	положе- ние	отн. инт.	положе- ние	отн. инт.
Исходная	99.46	0.295	99.95	0.411	101.82	0.079	103.25	0.215
Отж. Возд,	99.68	0.354	100.3	0.150	102.1	0.168	103.61	0.326
Отж. Вак. 300	99.81	0.304	100.40	0.205	100.83	0.068	104.00	0.423
Отж. Вак. 450	99.78	0.335	100.38	0.171	101.83	0.092	103.96	0.402

углеродом (Si–C) [24, 25]. Интенсивность этой полосы существенно снижается в результате отжига. Снижение интенсивности особенно заметно при отжиге на воздухе и при максимальной температуре отжига в вакууме. Уменьшение вклада связей Si–C, по-видимому, связано с окислением обоих элементов или одного из них в поверхностном слое (особенно при отжиге на воздухе) либо с разрывом связей Si–C в результате формирования при отжиге сферических углеродных наночастиц (рис. 2). Полоса 3 со средней энергией 101.65 эВ соответствует группам Si–C–O [24, 26]. Ее интенсивность мала. Однако при отжиге на воздухе наблюдается двукратное увеличение ее интенсивности. Судя по всему, это является результатом проявления одного из механизмов снижения интенсивности полосы 2 при отжиге на воздухе. Полоса 4 со средней энергией 103.71 эВ соответствует Si–O [22–24, 27]. Рост ее интенсивности в результате всех видов отжига свидетельствует о накоплении оксидов кремния, которые в отличие от оксидов углерода не улетают, а остаются на поверхности подложки.

Рассмотрим интерпретацию РФЭС O1s и влияние на них термообработки (табл. 3). Согласно [12], полоса при 532.0 эВ соответствует связи C=O, а при 532.1 эВ – группе Q=C–O. Близкую интерпретацию дают и авторы [9]: полоса 531.8 эВ соответствует связи C=O. Согласно авторам [16], полоса при 532.6 эВ соответствует карбоксильной группе O=C–OH. Согласно [28], пик 532.3 эВ следует отнести к кислороду, связанно-

Таблица 3. Изменения параметров РФЭС O1s в результате термической обработки

Обработка	Полоса 1		Полоса 2	
	положение	отн. инт.	положение	отн. инт.
Исходная	532.40	1	–	–
Отж. Возд,	532.42	0.331	532.81	0.669
Отж. Вак. 300	532.59	0.187	533.08	0.813
Отж. Вак. 450	532.70	0.204	533.11	0.796

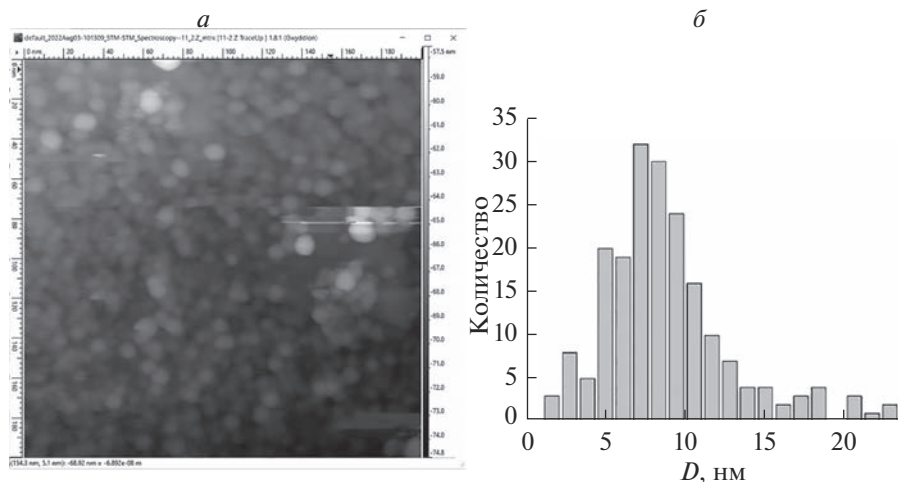


Рис. 8. (а) СТМ изображение углеродной пленки, отожженной при 500°C. (б) Распределение углеродных наночастиц в пленке по размеру.

му с углеродом в следующих группировках C–O; C=O; C–O–H. Кислороду, связанному с кремнием в группах Si–O–Si соответствует пик при 532.7 eV, а в группах Si–OH пик при 533.2 eV Аналогичную интерпретацию полос дают и авторы [29–32.]. Эти результаты согласуются с полученными для углерода. А именно, в процессе отжига исчезают связи кислорода с углеродом, замещаясь связями кислорода с кремнием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Углеродные пленки, осажденные на холодную подложку в результате воздействия лазерного разряда на газ простейших углеводородов, имеют достаточно сложную природу, близкую к природе толинов. В них присутствуют атомы углерода в sp^2 - и в sp^3 -гибридном состоянии в соизмеримых количествах, различные фрагменты структуры, содержащие водород, кислород. Термический отжиг пленок при всех использованных режимах ведет к снижению концентрации водород- и кислородсодержащих структур, унификации структуры на основе углерода в sp^3 -гибридизации и формированию так называемой алмазоподобной структуры. Лазерный отжиг, а также получение пленки при непосредственном постоянном лазерном воздействии (на оптическом окне кюветы) приводят к формированию графеноподобной структуры, подразумевающей присутствие углерода в sp^2 -гибридизации.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ и Правительства Санкт-Петербурга (грант № 22-23-20038). Измерения выполнены в Научном парке СПбГУ (ресурсные центры: Оптические и лазерные методы исследования вещества, Междисциплинарный ресурсный центр по направлению “Нанотехнологии”, Рентгенодифракционные методы исследования, Физические методы исследования поверхности, Диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rae J.W.B., Zhang Yi.G., Xiaoqing Liu, Foster G.L., Stoll H.M., Whiteford R.D.M.* Atmospheric CO₂ over the Past 66 Million Years from Marine Archives // *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 2021. V. 49. P. 609–641.
2. *Fulcheri L., Schwob Y.* From methane to hydrogen, carbon black and water // *International J. Hydrogen Energy.* 1995. V. 20. № 3. P. 197–202.
3. <https://www.databridgemarketresearch.com/reports/global-fullerene-market>
4. <https://www.fortunebusinessinsights.com/graphene-market-102930>
5. *Sagan C., Khare B.* Tholins: organic chemistry of interstellar grains and gas // *Nature.* 1979. V. 277. P. 102–107
6. *Khare B.N., Sagan C., Arakawa E.T., Suits F., Callcott T.A., Williams M.W.* Optical constants of organic tholins produced in a simulated Titanian atmosphere: From soft x-ray to microwave frequencies // *Icarus.* 1984. V. 60. № 1. P. 127–137.
7. *WAITE J.H., YOUNG J.D.T., Cravens T.E., Coates A.J., Cray F.J., MAGEE B., WESTLAKE J.* The Process of Tholin Formation in Titan's Upper Atmosphere // *Science.* 2007. V. 316. № 5826. P. 870–875.
8. *Gao Guodong, Liu Dandan, Tang Shangcheng, Huang Can, He Mengci, Guo Yu, Sun Xiudong, Gao Bo.* Heat-Initiated Chemical Functionalization of Graphene // *Scientific Reports.* 2016. V. 6. № 1. P. 20034.
9. *D'yez N., Sliwak A., Gryglewicz S., Grzyb B., Gryglewicz G.* Enhanced reduction of graphene oxide by highpressure hydrothermal treatment // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 81831–81837.
10. *Тарасевич Б.Н.* ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М. 2012.
11. *Пурэвсүрэн Б., Батбилэг С., Кузнецова Л.И., Батхушиг Д., Намхайноров Г., Батмтсегс М., Наранцурал Г., Кузнецов П.Н.* Свойства угля месторождения Баянтиг Монголии и продуктов полукokesования // *Химия твердого топлива.* 2019. № 2. С. 3–9.
12. *Sivaranjini B., Mangaiyarkarasi R., Ganesh V., Umadevi S.* Vertical Alignment of Liquid Crystals Over a Functionalized Flexible Substrate // *Scientific Reports* 2018. V. 8. № 8891.
13. *Dietrich P.M., Horlacher T., Girard-Lauriault P.-L., Gross T., Lippitz A., Min H., Wirth T., Castelli R., Seeburger P., Unger W.E.S.* Multimethod Chemical Characterization of Carbohydrate-Functionalized Surfaces // *J. Carbohydrate Chemistry.* 2011. V. 30. P. 361–372.
14. *Mitchell S.A., Davidson M.R., Emmison N., Bradley R.H.* Isopropyl alcohol plasma modification of polystyrene surfaces to influence cell attachment behaviour // *Surface Science.* 2004. V. 561. P. 110–120.
15. *Arjunan Ariharana, Balasubramanian Viswanathana, Vaiyapuri Nandhakumar.* Hydrogen sorption in phosphorous substituted carbon material // *Indian J. Chemistry.* 2015. V. 54A. P. 1423–1433.
16. *Abhijit Ganguly, Surbhi Sharma, Pagona Papakonstantinou, Jeremy Hamilton.* Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution In Situ X-ray-Based Spectroscopies // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V. 115. P. 17009–17019.
17. *Me'rel P., Tabbal M., Chaker M., Moisa S., Margot J.* Direct evaluation of the sp³ content in diamond-like-carbon films by XPS // *Applied Surface Science.* 1998. V. 136. P. 105–110.
18. *Murugesan M., Nohira H., Kobayashi H., Fukushima T., Tanaka T., Koyanagi M.* Locally Induced Stress in Stacked Ultrathin Si wafers: XPS and μ -Raman study // *IEEE 62nd Electronic Components and Technology Conference.* 2012. P. 625–629.
19. *Lomon J., Chaiyabin P., Saisopa T., Seawsakul K., Saowiang N., Promsakha K., Poolcharuansin P., Pasaja N., Chingsungnoen A., Supruangnet R.* XPS and XAS preliminary studies of diamond-like carbon films prepared by HIPIMS technique // *J. Physics: Conf. Series.* 2018. V. 1144. № 012048.
20. *Taylor J.A.* Further examination of the Si KLL Auger line in silicon nitride thin films // *Appl. Surf. Sci.* 1981. V. 7. № 1–2. P. 168–184.
21. *Dane A., Demirok U.K., Aydinli A., Suzer S.* X-ray Photoelectron Spectroscopic Analysis of Si Nanoclusters in SiO₂ Matrix // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. № 3. P. 1137–1140.
22. *Jensen D.S., Kanyal S.S., Madaan N., Vail M.A., Dadson A.E., Engelhard M.H., Linford M.R.* Silicon (100)/SiO₂ by XPS // *Surface Science Spectra.* 2013. V. 20. № 1. P. 36–42.
23. *Jensen D.S., Kanyal S.S., Madaan N., Handcock J.M., Vail M.A., Dadson A.E., Shuthanandan V., Zhu Z., Vanfleet R., Engelhard M.H., Linford M.R.* Multi-instrument characterization of the surfaces and materials in microfabricated, carbon nanotube-templated thin layer chromatography plates. An analogy to 'The Blind Men and the Elephant' // *Surf. Interface Anal.* 2013. V. 45. № 8. P. 1273–1282.
24. *Gallis S., Nikas V., Kaloyeros A.E.* Silicon Oxycarbide Thin films and Nanostructures: Synthesis, Properties and Applications // *Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings.* Edited by N.N. Nikitenkov. 2017. P. 277–302.
25. *Gallis S., Nikas V., Eisenbraun E., Huang M., Kaloyeros A. E.* On the effects of thermal treatment on the composition, structure, morphology, and optical properties of hydrogenated amorphous silicon-oxycarbide // *J. Materials Research.* 2009. V. 24. № 8. P. 2561–2573.

26. *Besling W.F.A., Goossens A., Meester B., Schoonman J.* Laser-induced chemical vapor deposition of nanostructured silicon carbonitride thin films // *J. Applied Physics*. 1998. V. 83. № 1. P. 544–553.
27. *Smith K.L., Black K.M.* Characterization of the treated surfaces of silicon alloyed pyrolytic carbon and SiC // *J. Vacuum Science and Technology A*. 1984. V. 2. № 2. P. 744–747.
28. *Post P., Wurlitzer L., Maus-Friedrichs W., Weber A.P.* Characterization and Applications of Nanoparticles Modified in-Flight with Silica or Silica-Organic Coatings // *Nanomaterials*. 2018. V. 8. № 530.
29. *Himpsel F.J., McFeely F.R., Taleb-Ibrahimi A., Yarmoff J.A., Hollinger G.* Microscopic structure of the SiO₂/Si interface // *Phys. Rev. B*. 1988. V. 38. P. 6084–6096.
30. *Hollinger G., Himpsel F.J.* Probing the transition layer at the SiO₂-Si interface using core level photoemission // *Appl. Phys. Lett.* 1984. V. 44. P. 93–95.
31. *Cerofolini G.F., Galati C., Renna L.* Accounting for anomalous oxidation states of silicon at the Si/SiO₂ interface // *Surf. Interface Anal.* 2002. V. 33. P. 583–590.
32. *McCafferty E., Wightman J.P.* Determination of the concentration of surface hydroxyl groups on metal oxide films by a quantitative XPS method // *Surf. Interface Anal.* 1998. V. 26. P. 549–564.