

До питання використання методів релаксаційної оптики для отримання основних фаз вуглецю

*Роботу виконано на кафедрі теоретичної
та математичної фізики ВНУ ім. Лесі Українки*

Наведено результати аналізу питання про використання методів релаксаційної оптики для отримання основних фаз вуглецю. Проаналізовані експериментальні результати про фазові перетворення вуглець-алмаз та алмаз-графіт під дією лазерного випромінювання. Показано, що процеси насичення збудження в областях власного поглинання та близьких до області власного поглинання різних модифікацій вуглецю обумовлюють каскади структурних фазових перетворень. Наведена фізико-хімічна модель для оцінки цих перетворень. Отримане задовільне співпадання експериментальних результатів та теоретичних оцінок.

Ключові слова: насичення збудження, вуглець, алмаз, графіт, релаксаційна оптика, фазова діаграма, прямий метод, нанотрубки, фулерени, графени.

Трохимчук П. П. К вопросу использования методов релаксационной оптики для получения основных фаз углерода. Приведены результаты анализа вопроса об использовании методов релаксационной оптики для получения основных фаз углерода. Проанализированы экспериментальные результаты о фазовых преобразованиях углерод-алмаз и алмаз-графит под действием лазерного излучения. Показано, что процессы насыщения возбуждения в областях собственного поглощения и близких к области собственного поглощения различных модификаций углерода обуславливают каскады структурных фазовых превращений. Приведена физико-химическая модель для оценки этих преобразований. Получено удовлетворительное совпадение экспериментальных результатов и теоретических оценок.

Ключевые слова: насыщение возбуждения, углерод, алмаз, графит, релаксационная оптика, фазовая диаграмма, прямой метод, нанотрубки, фуллерены, графены.

Trokhimchuk P. P. On the Use of Methods of Relaxation Optics for the Receipt of Main Phases of Carbon. Results of the analysis of the use of methods of relaxation optics for the receipt of main phases of carbon are represented. The experimental results on phase transformations of carbon-diamond and diamond-graphite under laser irradiation are analyzed. It is shown that process of saturation the excitation in the self-absorption region and close to the self-absorption of different modifications of carbon are caused to cascades of structural phase transitions. Shows the physical-chemical model for the evaluation of these transformations. The satisfactory coincidence of experimental results and theoretical estimations is got.

Key words: saturation of the excitation, carbon, diamond, graphite, relaxation optics, phase diagram, the direct method, nanotubes, fullerenes, graphenes.

Постановка наукової проблеми та її значення. Дослідження різних фаз вуглецю є актуальною проблемою сучасного матеріалознавства. Застосування методів релаксаційної оптики для отримання різних фаз вуглецю дасть змогу розширити і кількість методів отримання, і кількість можливих фаз вуглецю. Сьогодні відомі результати з фазових переходів вуглець-алмаз, алмаз-графіт та утворення карміну. Тому виникла необхідність проаналізувати ці результати з єдиної точки зору та виявити основні перспективні напрямки досліджень в цій галузі науки.

Мета та завдання нашої роботи – проаналізувати основні фази та фазові перетворення вуглецю і застосувати методи релаксаційної оптики для отримання алотропних модифікацій та фазових переходів у вуглеці.

Виклад основного матеріалу та обґрунтування отриманих результатів дослідження. Лазерно-індуковані алотропні переходи у вуглеці можуть відбуватися і у напрямку вуглець – алмаз [1], і алмаз – графіт [2].

У роботі [1] алмази отримували на поверхні іонно-імплантованих шарів міді іонами вуглецю з енергією іонів від 60 до 120 кеВ та дози опромінення 10^{18} до $2 \cdot 10^{18}$ іонів·см⁻² після опромінення їх нано-секундними імпульсами ексимерного лазера з такими параметрами: щільність енергії – 3,0–5,0 Дж/см²;

довжина хвилі – 0,308 мкм; тривалість імпульсу – 45 наносекунд. За допомогою методів скануючої електронної мікроскопії, рентгенівської дифракції, резерфордівського оберненого розсіювання іонів, Оже-спектроскопії та комбінаційного розсіювання світла було встановлено, що на поверхні опроміненої міді утворюються кристали алмазу площею декілька квадратних мікрометрів без зерен на границях кристалів. За допомогою скануючої електронної мікроскопії було визначено тенденцію росту плівок алмазу.

У роботі [2] плівки аморфного алмазоподібного гідрогенізованого вуглецю a-C:H наносили на поверхню кремнію методом іонопроменевого напилення з ацетилену або газової суміші ацетилену та гідрогену. Опромінення проводили імпульсами другої гармоніки ($\lambda = 532 \text{ нм}$) неодимового лазера. Фізичні зміни в опромінених матеріалах досліджували методами інфрачервоної спектроскопії та спектральної еліпсометрії. Зміни в оптичних спектрах з різним вмістом компонента Н досліджували залежно від інтенсивності опромінення. Експериментальні дані інтерпретували відповідно до структурних перетворень a-C:H плівок.

Залежно від концентрації гідрогену отримали структури алмазного типу (концентрація гідрогену 43 %), тобто зі зв'язками sp^3 ; структури графіту (концентрація гідрогену 27 %), зв'язки sp^2 . В останньому випадку у процесі опромінення з густиною потужності 4–7 Мвт/см² спостерігали формування вуглецевих стекол. Зі збільшенням інтенсивності опромінення відбувалось розшарування опроміненого матеріалу.

При 35 % вмісті гідрогену були можливі переходи $sp^3 \leftrightarrow sp^2$. У цій суміші під час лазерного опромінення утворювався карбід кремнію.

Фазові перетворення у вуглеці можна здійснювати і за допомогою безпосередньої взаємодії лазерного випромінювання з якоюсь алотропною твердотільною модифікацією вуглецю. Для цього можна використати методи релаксаційної оптики [3]. Розглянемо метод насичення збудження відповідних хімічних зв'язків [4].

Оцінимо режими опромінення, які необхідні для утворення трьох інших модифікацій вуглецю під дією лазерного випромінювання на алмаз. У загальному випадку можуть бути чотири алотропічні кристалічні модифікації вуглецю: з кординаційним числом (КЧ) 8 – алмаз; КЧ 6 – графіт; КЧ 4 та КЧ 3 [5, 6]. Ці всі фази мають досить високу стабільність. Перехід від модифікації алмазу до інших будемо розглядати як розрив відповідного числа хімічних зв'язків у режимі насичення збудження. Оцінимо тепер енергію, необхідну для розриву відповідного числа зв'язків під час опромінення алмазу. Енергія одного ковалентного зв'язку C–C дорівнює 2,5–2,9 еВ. Елементарна ґратка має вісім атомів. Об'ємну щільність ґратки можна оцінити за формулою

$$N_L = \frac{\rho N_A}{8A}, \quad (1)$$

де ρ – щільність напівпровідника, N_A – число Авогадро, A – вага одного грам-атома. Для алмазу маємо $N_{LC_{Dia}} = 2,2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$.

Таблиця 1

Об'ємна щільність енергії I_{vi} (Дж/см³), яка потрібна для розриву відповідного числа хімічних зв'язків в режимі насичення збудження в алмазі

	I_{v1}	I_{v2}	I_{v4}	I_{v5}
Алмаз	$(8,8-10,2) 10^3$	$(1,76-2,04) 10^4$	$(3,52-4,08) 10^4$	$(4,4-5,1) 10^4$

Оцінимо поверхневу густину енергії лазерного випромінювання, яка необхідна для розриву відповідного числа зв'язків. Для цього потрібно дані таблиці 1 поділити на коефіцієнт поглинання. Для оцінки візьмемо два значення коефіцієнта поглинання $\alpha = 200 \text{ см}^{-1}$ на краю смуги власного поглинання світла та $\alpha = 2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ в смузі власного поглинання. Дані цих оцінок наведені у таблиці 2.

Таблиця 2

Поверхнева щільність енергії I_{si} (Дж/см²), яка потрібна для розриву відповідного числа хімічних зв'язків при опроміненні в режимі насичення збудження в кристалах алмазу для двох режимів опромінення

	I_{s1}	I_{s2}	I_{s4}	I_{s5}
$\alpha = 200 \text{ см}^{-1}$	44–56	88–102	176–204	220–255

$\alpha = 2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$	0,44–0,56	0,88–1,02	1,76–2,04	2,2–2,55
---	-----------	-----------	-----------	----------

Фізичні явища, які відповідають розриву відповідного числа зв'язків, такі: спустошення одного зв'язку призводить до випромінювальної релаксації, тобто до лазерного випромінювання; розрив двох зв'язків – до безвипромінювальної релаксації – утворення графіту; розрив чотирьох та п'яти зв'язків – до утворення двох інших алотропних модифікацій вуглецю. Однак це за умови, що параметри опромінення будуть відповідати умовам насичення збудження. Під час збільшення інтенсивності опромінення може проходити розплав матеріалу та утворюватись наноструктури різних типів, включаючи й нанотрубки.

Аналогічні розрахунки можна провести і для опромінення аморфного вуглецю. Розрахунок слід робити в “оберненому” напрямі: від менш впорядкованих до більш впорядкованих структур. При цьому залежно від вибору режимів опромінення можна отримати цілий набір фаз вуглецю.

Розглянемо питання про можливі фазові перетворення в графіті під дією лазерного випромінювання. Відомо, що при температурі $>1000 \text{ }^\circ\text{C}$ алмаз перетворюється в графіт. Як відомо, у графіті 4-ий ковалентний зв'язок замінюється на вандерваальсівський. Для оцінки візьмемо значення енергії цього зв'язку 0,1–0,3 еВ. Щільність елементарних решіток у графіті може бути визначена за співвідношенням (1) з врахуванням того, що координаційне число для гексагональної ґратки графіту рівне 6, густина графіту $2,23 \text{ г/см}^3$. Тоді $N_{LC_{\text{Graph}}} = 1,9 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Відповідна об'ємна щільність енергії, яка потрібна для розриву цього типу зв'язків, становить $304\text{--}912 \text{ Дж/см}^3$. Слід зазначити, що верхня межа об'ємної густини енергії дещо завищена. Для насичення збудження цього зв'язку ми повинні вибирати опромінення в інфрачервоній області спектру від 4,1 до 12,4 мкм.

Всі отримані оцінки результатів опромінення не враховують відбивання світла, а тому повинні бути збільшені на 10–20 відсотків.

Під час опромінення графіту з режимами опромінення $\alpha = 200 \text{ см}^{-1}$ поверхнева густина енергії опромінення рівна $1,52\text{--}4,56 \text{ Дж/см}^2$, під час опромінення з $\alpha = 2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ – $(1,52\text{--}4,56) \cdot 10^{-2} \text{ Дж/см}^2$. Залежно від коефіцієнта поглинання та інтенсивності опромінення у даному випадку ми можемо отримати цілий набір наноструктур, включаючи фулерени та вуглецеві нанотрубки [5]. Це обумовлено тим, що у такому режимі опромінення практично проходить “розшарування” графіту на графени, якщо проводити опромінення в напрямку, перпендикулярному до гексагональних шарів. Густина цих шарів лишається дуже високою, однак за певних умов енергетично вигідним стає утворення нанотрубок при рівномірній засвітці та фулеренів при нерівномірному опроміненні або при утворенні інтерференційних картин на поверхні. Розміри цих наноутворень повинні залежати від коефіцієнта поглинання світла (більш чи менш глибоке розшарування шарів графіту) та від інтенсивності опромінення. Практично, це явище аналогічне до свелінгу – “розпухання” поверхні при іонній імплантації [9].

Висновки. Отже, в нашій роботі:

1. Проаналізовано експериментальні роботи з фазових перетворень у вуглеці під впливом лазерного випромінювання.
2. Показано, що для пояснення цих явищ можна використовувати модель поетапного насичення збудження відповідних хімічних зв'язків.
3. Оцінено інтенсивності опромінення алмазу, які необхідні для отримання трьох інших алотропних кристалічних видозмін вуглецю, для двох режимів опромінення.
4. Оцінено інтенсивності опромінення графіту, необхідні для утворення вуглецевих нанотрубок та фулеренів.
5. Обговорено питання про можливість отримання інших алотропних видозмін вуглецю.

Висловлюю вдячність доцентів кафедри фізики твердого тіла ВНУ ім. Лесі Українки М. С. Богданку за надання інформації про фізико-хімічні властивості графіту.

Література

1. Narayan J. Laser Method for Synthesis and Processing of Continuous Diamond Films on Nondiamond Substrates / J. Narayan, V. P. Godbole, C. W. White // Science. – Vol. 252. – No. 5004. – 1991. – P. 416–418.
2. Grigonis A. The influence of nanosecond pulse laser irradiation on the properties of a-C:H films / A. Grigonis, Z. Rutkuniene, A. Medvids // Vacuum. – Vol. 82. – 2008. – P. 1212–1215.

3. Trokhimchuck P. P. Foundation of Relaxed Optics / P. P. Trokhimchuck. – Lutsk : Vezha, 2006. – 294 p.
4. Трохимчук П. П. Математичні основи знань / П. П. Трохимчук. – Луцьк : Вежа, 2009. – 520 с.
5. Мала гірнича енциклопедія / за ред. В. С. Білецького. – Донецьк : Донбас, 2004. – Т. 1. – 640 с. ; 2007. – Т. 2. – 670 с.
6. Philips J. C. Bonds and bands in semiconductors / J. C. Philips. – New York : Academic Press Inc., 1973. – 302 p.
7. Elias D. C. Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane / D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin [et al.] // Science. – 2009. – V. 323. – P. 610–613.
8. Трохимчук П. П. Радіаційна фізика твердого тіла / П. П. Трохимчук. – Луцьк : РВВ “Вежа” Волин. нац. ун-ту, 2007. – 394 с.

Статтю подано до редколегії
14.10.2010 р.