

О. В. КРИВОЗУБОВ^{1,2}
Ю. Г. КРЯЖЕВ¹
И. В. АНИКЕЕВА³
Н. А. ДАВЛЕТКИЛЬДЕЕВ^{1,2}
Д. В. СОКОЛОВ¹
В. А. ЛИХОЛОБОВ¹

¹Омский научный центр СО РАН,
г. Омск

²Омский государственный
университет им. Ф. М. Достоевского,
г. Омск

³Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН,
г. Омск

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СЛОЕВ УГЛЕРОДА НА КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРА УГЛЕРОДА

Получены углеродные слои путем низкотемпературного (200–400 °С) термического превращения поливиниленов, нанесенных на кремниевые подложки методом spin-coating. Поливинилены получали дегидрохлорированием поливинилхлорида анилином в среде диметилсульфоксида. Для введения металла в состав углеродного слоя дегидрохлорирование полимера осуществляли в присутствии $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$. Методом атомно-силовой микроскопии исследованы морфологические особенности структуры сформированных слоев. Установлено, что углеродные слои без добавок металла являются макропористыми со сквозными порами субмикронных размеров. В присутствии железа образуются сплошные углеродные слои с металлосодержащими наночастицами, встроенными в углеродную матрицу. Полученные данные могут быть использованы при совершенствовании элементной базы устройств микроэлектроники.

Ключевые слова: наноструктурированные углеродные слои, поливинилхлорид, карбонизация поливиниленов, метод spin-coating, атомно-силовая микроскопия.

Работа выполнена с использованием аналитического оборудования Омского центра коллективного пользования СО РАН.

Работа выполнена по государственному заданию ОНЦ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по направлению II.9, проект № II.9.2.1 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210228-5).

Введение. Углеродные материалы (УМ), благодаря комплексу их специфических свойств (электропроводности, магнитных, адсорбционных, каталитической активности, устойчивости к внешним воздействиям, теплостойкости, коррозионной стойкости и пр.), представляют большой интерес для различных областей промышленности, медицины, охраны окружающей среды, электроники [1, 2]. УМ перспективны для создания на их основе различно-

го рода устройств, в том числе материалов, обладающих специфическими электрофизическими свойствами (элементов электроники, электродов для суперконденсаторов, химических источников тока, солнечных батарей, сенсорных устройств). В связи с этим актуальной задачей является разработка способов получения слоистых (двумерных) структур, таких как слои, пленки, покрытия, экраны. Особый интерес представляет разработка методики нане-

сения таких модифицированных УМ в виде слоев на различные подложки (в частности кремниевые). Однако нерастворимость и неплавкость УМ является препятствием при создании таких структур.

Для решения задачи получения двумерных углеродных покрытий может быть использован подход, заключающийся в трансформации органических углеродообразующих полимеров, с предварительным заданием им необходимой геометрической формы.

В предыдущей публикации [3] нами сообщалось о различных путях получения слоев поливинилена, образующихся при дегидрохлорировании карбоцепных хлорполимеров. Как было показано ранее [4, 5], карбоцепные хлорполимеры, в частности поливинилхлорид (ПВХ), могут быть использованы в качестве предшественников углеродных материалов. При этом формирование углеродных структур происходит при относительно низких температурах (200–400 °С) без нарушения цельности и геометрической формы карбонизируемого материала.

Введение в реакционную среду при дегидрохлорировании исходного полимера модифицирующих добавок (гетероатомных, металлосодержащих) позволяет в широких пределах регулировать электрофизические свойства конечных УМ.

В данной работе для формирования слоев наноструктурированного углерода были использованы поливинилены, полученные дегидрохлорированием ПВХ под действием анилина в среде диметилсульфоксида (ДМСО) без добавок и в присутствии добавки соли переходного металла — нитрата Fe (II). Об образовании в указанных условиях поливинилена и их трансформации в УМ при термообработке до 400 °С сообщалось ранее [6]. В присутствии добавок нитратов переходных металлов, в том числе Fe (II), были получены металлосодержащие нанокомпозитные УМ со встроенными в углеродную матрицу металлическими наночастицами. В УМ, модифицированных добавками железа, диаметр встроенных наночастиц составлял 20–40 нм, а содержание металла — 5–8 мас. %. В указанной работе УМ были получены в порошкообразном виде путем осаждения поливинилена из реакционной среды, в которой осуществлялось дегидрохлорирование ПВХ, и затем подвергались термообработке.

В настоящей работе углеродные слои из поливинилена формировали на кремниевой подложке методом spin-coating согласно предыдущему сообщению [3]. Морфологию поверхности слоев по-

ливиниленов и соответствующих углеродных слоев, образующихся мягкой термической обработкой при 200–400 °С, исследовали методом атомно-сило- вой микроскопии (АСМ).

Экспериментальная часть. В качестве исходного полимерного материала при синтезе поливинилена использовали поливинилхлорид суспензионный, ПВХ-С-СИ-70, ТУ 2212-012-46696320-2008, производства САЯНСКХИМПЛАСТ, г. Саянск.

Дегидрохлорирование осуществляли в 1 % мас. растворе ПВХ в ДМСО в присутствии анилина (соотношение ПВХ: анилин 1:2) при 130 °С в течение 48 ч. с перемешиванием. Добавки кристаллогидрата нитрата железа (20 % от массы полимера) растворяли в ДМСО и вводили в раствор ПВХ перед добавлением анилина.

В качестве подложек были использованы пластины промышленного монокристаллического кремния с односторонней полировкой. Рабочей поверхностью для нанесения слоев была выбрана полированная сторона пластины. На поверхности наращивали слой SiO₂ путем термического окисления на воздухе в печи при температуре 1000 °С. Толщину окисла измеряли методом эллипсометрии, которая для разных образцов составляла 87–116 нм.

Получение поливиниленовых слоев проводили методом spin-coating. Для удаления растворителя из полученных покрытий пластины с нанесенными слоями выдерживали на воздухе при комнатной температуре в течение 48 час, а затем при 60 °С в сушильном шкафу в течение 1 часа. Карбонизацию проводили в кварцевой печи СНОЛ в токе СО₂ (скорость потока 0,5 л/мин) в две стадии: 200 °С — 2 часа, 400 °С — 2 часа.

Исследование морфологии поверхности пленок проводилось на АСМ MFP-3D SA (Asylum Research) в полуконтактном режиме на воздухе.

Результаты и их обсуждение. АСМ-изображение поверхности пленок поливиниленов приведено на рис. 1а. Цифрами отмечены участки, для которых проводили определение характерных размеров элементов структуры слоев. Как и в случае слоев поливиниленов, получаемых методом spin-coating на стекле (рассмотрены нами ранее в [3]), полученные слои имеют сходные морфологические особенности. Они имеют развитый рельеф с перепадами высот ~200–400 нм и представляют собой пористые слои, образованные из крупных и мелких частиц округлой формы (гранул), размером до ~500 нм (отдельные гранулы). Частицы образуют крупные кон-

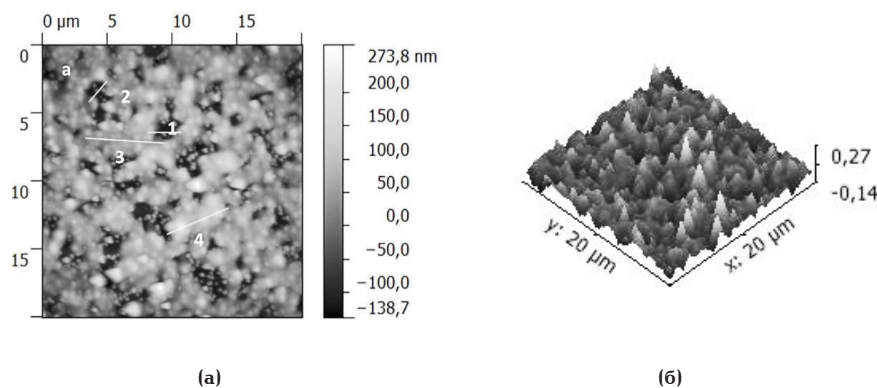


Рис. 1. АСМ изображение пленки поливиниленов после этапа сушки — (а); 3D изображение данного участка — (б)

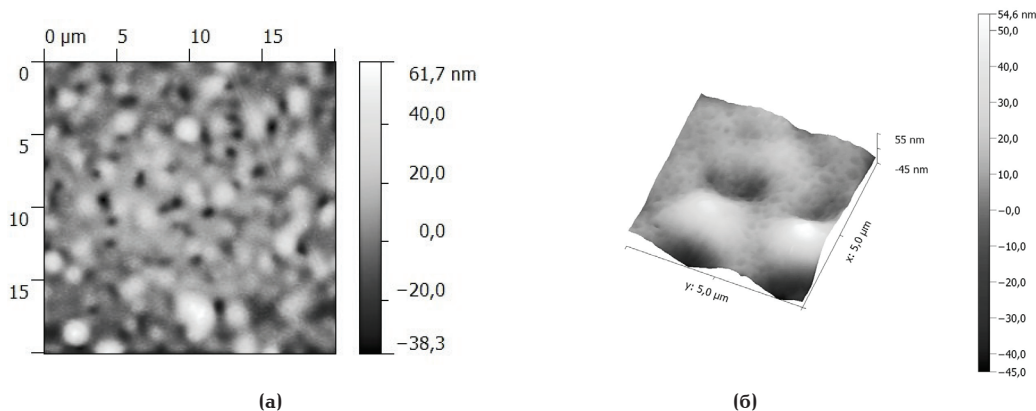


Рис. 2. АСМ-изображение углеродной пленки с сквозными макропорами, полученной карбонизацией слоя поливинилена — (а); 3D изображение слоя с волнообразным рельефом и ячеистой структурой — (б)

гломераты размерами $\sim 6-7$ мкм, из которых, как видно из рисунка, в свою очередь формируются ажурные структуры. Конгломераты разделены впадинами (разрывами сплошности) с обнажением поверхности оксида кремниевой подложки размером $\sim 2-4$ мкм. На рис. 1б приведено 3D изображение поверхности нанесенных слоев, характеризующее наблюдаемое пространственное распределение структур пористого слоя. Толщина нанесенных слоев составила ~ 400 нм.

Наблюдаемые морфологические особенности структуры пленок определяются процессами образования и коагуляции частиц поливинилена в пленке при испарении жидкой фазы, при ее медленной сушке. Раствор хорошо смачивает кремниевую подложку, покрытую слоем SiO_2 , так, что процесс высыхания, вследствие пространственной неравномерности, сопровождается некоторым перемещением вдоль поверхности подложки частиц полимера вместе с сохнущим раствором. Высыхающие на более поздней стадии участки образуют наблюдающиеся в сформированных пленках крупные конгломераты.

На рис. 2 представлено характерное АСМ-изображение поверхности углеродной пленки, полученной карбонизацией слоя поливинилена, в указанных выше режимах. Анализ морфологии поверхности показал, что для полученных слоев характерны несколько разномасштабных структурных особенностей. Наблюдаются следующие виды структур:

- слой с хаотически распределенными сквозными макропорами округлой формы в сечении;
- сетчатая (ячеистая) структура приповерхностного слоя углерода на участках между макропорами;
- плавный волнообразный рельеф поверхности (коробление) на микрометровом масштабе на участках без макропор.

Макропоры (рис. 2а) имеют воронкообразную форму по направлению вглубь слоя, с диаметром до 1 мкм при выходе на поверхность. Многие макропоры пронизывают углеродный слой на всю глубину, до границы с оксидом кремния. Глубина таких сквозных макропор составляет $\sim 90-100$ нм, и позволяет оценить толщину получаемого углеродного слоя в ~ 100 нм. Подсчет числа крупных сквозных пор дает величину их поверхностной плотности $\sim 10^6$ см $^{-2}$. На рис. 2б приведено изображение сетчатой (ячеистой) структуры поверхностного углеродного слоя и волнообразного рельефа. Ячей-

ки сетчатой структуры имеют неправильную округлую форму с латеральными размерами в диапазоне 100–500 нм. Они представляют собой углубления поверхности на 6–8 нм. Ячейки отделены друг от друга «гладкими» участками (возвышениями поверхности) шириной $\sim 100-400$ нм. Для плавного волнообразного участка высота волны, составляет величину порядка 50 нм, а ее «период» достигает ~ 5 мкм.

Округлая форма макропор в сечении и отсутствие коробления указывает на то, что такие макропоры образовались на ранней стадии. Граница раздела между пленкой и подложкой является местом активного газообразования, так что прохождение паров через размягченный слой пленки поливинилена формирует наблюдаемую систему крупных пор-отверстий. На стадии охлаждения, после карбонизации, видимо, не происходит заметной усадки (коробления) вследствие возможности эффективной релаксации за счет наличия большого числа крупных пор. Формирование наблюдаемой пористой структуры углеродного слоя в процессе карбонизации, очевидно, связано с потерей массы, обусловленной характерными процессами газовой выделения. Как известно, для процессов карбонизации органических прекурсоров углерода наблюдается значительная потеря массы, сопровождаемая интенсивным газовойделением. Для исследованных нами поливиниленов потеря массы при 400 °С составила 78 % мас. Кроме того, при формировании углеродного слоя неизбежно возникают усадочные явления, связанные как с потерей массы, так и вследствие охлаждения сформированного слоя от температуры карбонизации (400 °С) до комнатной. Ячеистая структура сформировалась, по-видимому, в размягченном слое полимера вследствие локального выброса пара, а отсутствие крупных пор приводит к короблению слоя с образованием волнообразного рельефа.

Введение соли металла привело к кардинальным изменениям морфологии как металлосодержащего поливинилена слоя, так и углеродного слоя, формирующегося в результате карбонизации. Для пленок металлосодержащих поливиниленов с Fe можно выделить три характерные особенности их структуры:

- сплошные «гладкие» («бесструктурные») слои с плавным рельефом и примыкающими толстыми жгутами;
- слои с лабиринтными структурами из тонких плоских жгутов-лент;

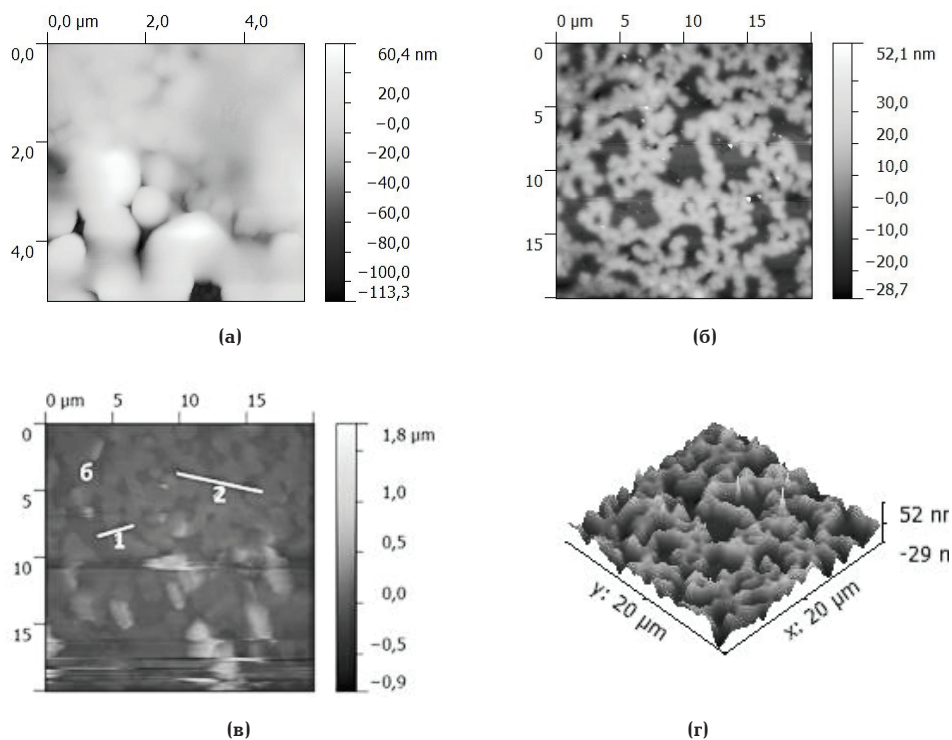


Рис. 3. АСМ-изображение слоев поливиниленов с Fe. Гладкие слои — (а); слои с лабиринтами из тонких жгутов — (б); слои с частицами в слое со структурами из жгутов-лент — (в); 3D изображение участка с лабиринтами из ветвящихся тонких широких жгутов — (г)

— слои с частицами неправильной угловатой формы в слое из жгутов-лент.

На рис. 3а представлен участок первого из указанных вариантов морфологии, характеризующейся следующими параметрами: сплошные «гладкие» участки с плавным рельефом, имеющие в латеральной плоскости размеры в десятки микрометров; на отрезке длиной в 3 мкм плавный перепад высот рельефа с величиной ~ 10 нм. Таким образом, сплошной гладкий слой металлсодержащих поливиниленов располагается так, что повторяет гладкую поверхность оксида подложки. Тонкие жгуты-ленты (рис. 3б) образуют пространственные лабиринтные структуры путем ветвления. Поперечный профиль такого отдельного жгута показывает, что жгут имеет в средней части толщину ~ 30 нм и ширину $\sim 1,7$ мкм. Длина жгутов составляет десятки микрометров. Перепад высот вдоль средней линии жгута на участке длиной 6 мкм равен 8 нм, таким образом, поверхность жгута «гладкая». Для структуры, представленных на рис. 3в, характерно, что области между выступами (частицами) представляют собой структуры из относительно плотно расположенных жгутов-лент (профили соответствующих участков на рисунке отмечены цифрами). Анализ профилей таких частиц и рельефа между частицами показывает, что для параметров жгутов данной морфологии характерны следующие величины: толщина жгутов вдоль средней линии имеет величину ~ 130 нм; ширину $\sim 1,2$ мкм. Жгуты состоят из наклоненных к поверхности подложки участков (фрагментов) микронной длины (своеобразное коробление жгутов) и их поверхность является «гладкой». Высота выступов неправильной угловатой формы над слоем из жгутов-лент лежит в пределах 200–350 нм. Оценка поверхностной плотности частиц составляет величину $1,2 \cdot 10^7$ см $^{-2}$. Толщина сформированных слоев металлсодержащих поливиниленов

с Fe, с учетом описанных выше особенностей, лежит в пределах 350–450 нм.

Известно [7], что при формировании тонких полимерных слоев на гладких подложках из растворов в процессе сушки важную (основную) роль играют поверхностное натяжение раствора, смачиваемость раствором подложки, состав атмосферы, в которой происходит сушка. При этом, вследствие неоднородности высыхания жидкого слоя при испарении растворителя, в сохнувшем слое, как мы уже отмечали это выше для слоев поливиниленов, сохнувшая пленка фрагментируется на высохшие и жидкие участки. Появляются подвижные границы между жидкой и твердой фазой. Вследствие неустойчивости таких границ [7] в высохшем слое могут наблюдаться разнообразные структуры (рисунки) в виде дендритов, лент и др. Известно также, что в растворах полимеров, при определенных условиях (в частности допирование полярными группами), возможно разворачивание клубка полимерной молекулы в линейную цепочку с образованием надмолекулярных структур из таких линейных цепей. Так, в работе [8] показано, что линейные молекулы полианилина, ориентируясь в растворе, покрывают гладким сплошным слоем многостенную углеродную нанотрубку, предварительно введенную в раствор.

Таким образом, для описания особенностей структуры слоев металлсодержащих поливиниленов с добавками Fe можно предложить следующий возможный механизм их образования. На гладкой поверхности оксида кремния молекулы полимера, развернутые в линейные цепочки, находящиеся на движущейся границе раствор — сухая пленка, выстраиваются в наблюдаемые структуры в виде широких плоских жгутов-лент. Силы поверхностного натяжения способствуют ориентации молекул при их встраивании в жгут. Лабиринтные структу-

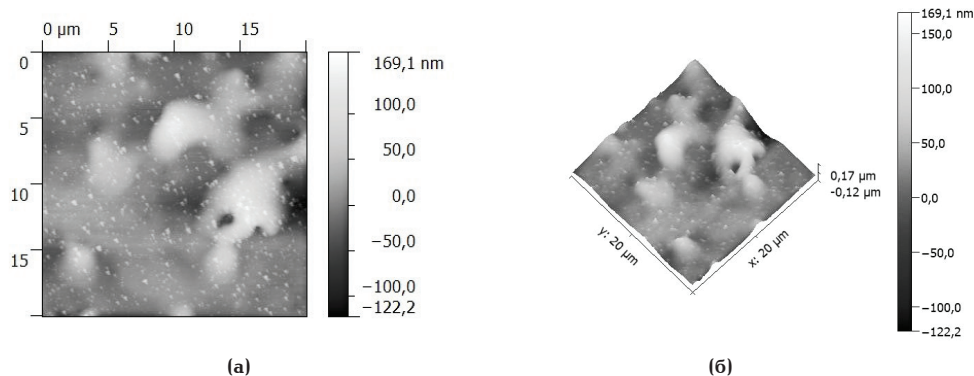


Рис. 4. АСМ-изображение углеродных слоев, полученных на основе Fe-содержащих поливиниленов, — (а); 3D-изображение углеродного слоя — (б)

ры из жгутов-лент с переплетением и ветвлением являются следствием неустойчивостей движения фронта раствора. Частицы (выступы) неправильной угловатой формы представляют собой предположительно кристаллиты из оксидов Fe, покрытые полностью или частично слоем поливиниленов. Они сформировались вследствие кристаллизации из раствора в областях стягивания раствора на поздних стадиях сушки.

На рис. 4 представлены АСМ-изображения поверхности металлосодержащих углеродных слоев с Fe, полученных термической трансформацией описанных выше слоев поливиниленов. Для данных слоев наблюдаются следующие характерные структурные особенности их морфологии:

- образование множества «малых» наноразмерных частиц с близкими размерами, встроенных в углеродный слой;

- скопления (конгломераты) неправильной формы из более крупных частиц;

- плавный волнообразный рельеф поверхности вокруг частиц на микрометровом масштабе.

Как видно из рисунков, на фоне плавного волнообразного рельефа поверхности углеродного слоя наблюдается большое количество выступов, резко выделяющихся на плавном фоне рельефа. Анализ профилей отдельной частицы показывает наличие плоских «граней», что указывает на возможную кристаллическую природу данных частиц. Частицы возвышаются над поверхностью слоя до $\sim 40\div 50$ нм, имеют вытянутую форму и ориентированы вдоль поверхности подложки. Поперечный размер таких частиц ~ 100 нм. Таким образом, частицы выступают над поверхностью слоя, они как бы вкраплены в слой. Углеродный слой плотно окружает частицу со всех сторон, возможно, покрывает ее. Частицы достаточно равномерно распределены по слою. Оценка их поверхностной плотности дает величину $\sim 10^8$ см $^{-2}$. На фазовом АСМ изображении в областях расположения указанных частиц появляется фазовый контраст, свидетельствующий о существенном отличии их состава от окружающего их углеродного материала.

Для волнообразного рельефа поверхности углеродного слоя наблюдающийся перепад высот составляет величину $\sim 50\div 170$ нм на отрезке длиной ~ 10 мкм. Таким образом, формируется слой переменной толщины с достаточно плавным рельефом. Его шероховатость ~ 3 нм. Структура углеродного слоя в области плавного волнообразного рельефа не обнаруживает каких-либо особенностей и может быть охарактеризована как сплошной слой. Оцен-

ка толщины сформированного металлосодержащего углеродного слоя дает величину ~ 300 нм.

Таким образом, процесс карбонизации металлосодержащих пленок поливинилена сопровождается образованием наночастиц, достаточно равномерно распределенных (встроенных) в углеродный слой. Частицы включают в себя железо и, по-видимому, являются нанокристаллитами. Отсутствие ярко выраженной микропористой структуры, характерной для углеродных слоев, сформированных из поливиниленов без добавки металлов, свидетельствует о том, что газовыделение и усадка при карбонизации слоев поливиниленов, состоящих из жгутов-лент, менее склонна к порообразованию в данных условиях. Жгуты изначально представляют собой более плотноупакованные структуры с вытеснением растворителя и продуктов дегидрохлорирования из жгутов. Данные о размерах частиц соответствуют полученным нами ранее данным о размерах частиц, получаемых при карбонизации порошков.

Заключение. Таким образом, показана возможность формирования на кремниевой подложке двух типов наноструктурированных углеродных слоев:

- макропористого углеродного слоя толщиной 100 нм со сквозными порами субмикронных размеров;

- непористые углеродные слои с железосодержащими наночастицами, диаметром ~ 100 нм, выступающими над поверхностью слоя на $40\text{--}50$ нм.

В качестве прекурсоров углеродных структур использовали поливинилены, синтезируемые из ПВХ путем дегидрохлорирования анилином в полярном растворителе (диметилсульфоксиде). Слои поливиниленов наносились на кремниевую подложку методом spin-coating.

Библиографический список

1. Мищенко С. В., Ткачев А. Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. М.: Машиностроение, 2008. 318 с. ISBN 978-5-94275-407-5.
2. Беликов Д. В., Бобринецкий И. И. Развитие рынка новых углеродных наноматериалов // Инноватика и экспертиза. 2016. № 3 (18). С. 94–100.
3. Кряжев Ю. Г., Запелова Е. С., Семенова О. Н. [и др.]. Синтез металл-углеродных композитов, содержащих наночастицы переходных металлов, капсулированные в графитоподобную оболочку // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53, № 2. С. 181–184. DOI: 10.7868/S0044185617020152.
4. Кряжев Ю. Г., Солодовниченко В. С. Низкотемпературный синтез sp^2 -углеродных структур с использованием

полихлорвиниленов — реакционноспособных полимеров с системой сопряжения // Химия твердого топлива. 2012. № 5. С. 54–61.

5. Кряжев Ю. Г., Солодовниченко В. С., Мартыненко Е. С. [и др.]. Синтез полихлорвиниленов — реакционноспособных полимеров с системой сопряжения — и их использование для низкотемпературного формирования углеродных структур // Известия Академии наук. Серия химическая. 2015. № 12. С. 2919–2921.

6. Кривокубов О. В., Кряжев Ю. Г., Давлеткильдеев Н. А., Соколов Д. В., Лихолобов В. А. Получение наноструктурированных слоев полимеров с системой сопряжения из дегидрохлорированного поливинилхлорида // Омский научный вестник. 2018. № 5 (161). С. 119–123. DOI: 10.25206/1813-8225-2018-161-119-123.

7. Люшин А. В. Динамика движения и процессы структурообразования на поверхности тонкого слоя полярной жидкости: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Пермь, 2015. 307 с.

8. Лобов И. А., Давлеткильдеев Н. А., Соколов Д. В. Особенности формирования морфологии пленок полианилина и композита полианилин/углеродные нанотрубки, допированных додецилбензолсульфокислотой // Омский научный вестник. 2016. № 4 (148). С. 128–131.

КРИВОЗУБОВ Олег Валентинович, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник сектора наноструктурированных углеродных материалов Омского научного центра СО РАН (ОНЦ СО РАН); доцент кафедры «Прикладная и медицинская физика» Омского государственного университета им. Ф. М. Достоевского (ОмГУ им. Ф. М. Достоевского).

SPIN-код: 3589-6606

AuthorID (РИНЦ): 171278

Адрес для переписки: kob_530@mail.ru

КРЯЖЕВ Юрий Гаврилович, доктор химических наук, профессор (Россия), заведующий сектором наноструктурированных углеродных материалов ОНЦ СО РАН.

SPIN-код: 9770-7269

AuthorID (РИНЦ): 42879

Адрес для переписки: carbonfibre@yandex.ru

АНИКЕЕВА Ирина Валерьяновна, младший научный сотрудник Института проблем переработки углеводородов СО РАН.

SPIN-код: 7926-8333

AuthorID (РИНЦ): 880760

Адрес для переписки: irina_anikeeva@inbox.ru

ДАВЛЕТКИЛЬДЕЕВ Надим Анварович, кандидат физико-математических наук, доцент (Россия), старший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур ОНЦ СО РАН; доцент кафедры «Прикладная и медицинская физика» ОмГУ им. Ф. М. Достоевского.

SPIN-код: 6152-0060

AuthorID (РИНЦ): 34940

Адрес для переписки: nadim@obisp.oscsbras.ru

СОКОЛОВ Денис Витальевич, младший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур ОНЦ СО РАН.

SPIN-код: 7611-7730

AuthorID (РИНЦ): 771031

Адрес для переписки: classicsub-zero@mail.ru

ЛИХОЛОБОВ Владимир Александрович, доктор химических наук, профессор (Россия), член-корреспондент Российской академии наук, научный руководитель ОНЦ СО РАН.

SPIN-код: 2956-8533

AuthorID (РИНЦ): 926094

Адрес для переписки: val@oscsbras.ru

Для цитирования

Кривокубов О. В., Кряжев Ю. Г., Анিকেева И. В. [и др.]. Формирование наноструктурированных слоев углерода на кремниевой подложке при использовании поливинилхлорида в качестве прекурсора углерода // Омский научный вестник. 2018. № 6 (162). С. 178–183. DOI: 10.25206/1813-8225-2018-162-178-183

Статья поступила в редакцию 01.11.2018 г.

© О. В. Кривокубов, Ю. Г. Кряжев, И. В. Анিকেева,

Н. А. Давлеткильдеев, Д. В. Соколов, В. А. Лихолобов