

Антистоксово комбинационное рассеяние света в тонких пленках аморфного углерода

С.В. Сапарина^{1,*}, А.Р. Газизов^{1,2}, С.С. Харинцев^{1,2}

¹Казанский федеральный университет

²Институт прикладных исследований Академии наук Татарстана

*E-mail: sveta.saparina@yandex.ru

DOI:10.31868/RFL.2022.235-236

Ультратонкие аморфные углеродные пленки широко используются в качестве защитных покрытий оптических волокон при их эксплуатации в экстремальных окружающих условиях. Как правило, нанесенный углеродный слой состоит из неупорядоченных графитоподобных нанокристаллов, образующих сплошной слой на поверхности стекловолокна. Случайная ориентация графитоподобных кристаллов приводит к пористой структуре углеродной пленки с высокой концентрацией дефектов (порядка 10^{17} - 10^{20} см⁻³) [1]. Было показано, что при нормальных условиях краевые и внутренние дефекты углеродных фрагментов легко взаимодействуют с молекулами воды из окружающей среды [2]. Это приводит к обогащению углеродного слоя водород- и кислородсодержащими группами. Образование Н- и О-содержащих функциональных групп, в свою очередь, способствует снижению герметичности углеродного слоя, поэтому детектирование такого рода примесей в углеродном покрытии имеет большое значение.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) является мощным аналитическим инструментом для химической диагностики органических материалов. Однако спектроскопическое обнаружение функциональных групп в аморфной углеродной пленке, содержащей большое количество неупорядоченных дефектных фрагментов, представляет собой сложную задачу. Для анализа КР спектра требуется процедура разложения спектра, что подразумевает решение сильно некорректной обратной задачи. Более того, необходима правильная физической интерпретация разделенных компонент спектра. В данной работе мы предлагаем метод обнаружения водород- и кислородсодержащих функциональных групп в аморфных углеродных пленках, в основе которого резонансное усиление антистоксового КР.

В качестве исследуемых образцов в настоящей работе выступали оптические волокна с углеродным покрытием (предоставленные американской компанией OFS, США). Толщина углеродного слоя находилась в диапазоне от 57 до 107 нм, а диаметр оптических волокон составлял 200 мкм.

На рис. 1 показаны антистоксов (а) и стоксов (б) КР спектры аморфной углеродной пленки толщиной 107 нм, зарегистрированные при комнатной температуре. Спектры (красные кружки) имеют сложную форму и состоят из нескольких сильно перекрывающихся полос. Как видно из рис. 1 (а), (б) отношение интенсивностей антистоксовых и стоксовых компонент (I_{as}/I_s) для G полосы (1560 см⁻¹) в спектре углеродной пленки составляет $1/10$, тогда как прогнозируемое значение по закону Больцмана должно быть $1/600$ [3]. Кроме того, форма антистоксового спектра не является зеркально-симметричной по отношению к стоксовому спектру. На рис. 1 (в), (г) показаны КР спектры той же углеродной пленки при ее нагреве в диапазоне температур 40 - 120 °С. Мы видим, что интенсивность антистоксовых полос испытывает значительный рост с повышением температуры образца.

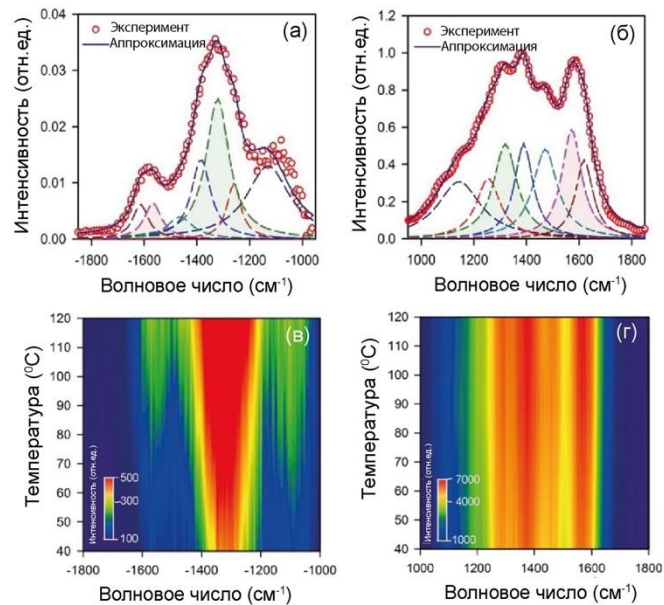


Рис. 1. Антистоксов (а) и стоксов (б) КР спектры углеродного покрытия при лазерном облучении с длиной волны 632.8 нм мощности 5 мВт и их разложение на составные компоненты; Антистоксов (в) и стоксов (г) КР спектры для той же углеродной пленки с повышением температуры

Мы считаем, что такое anomальное поведение преимущественно обусловлено двумя механизмами: фотоиндуцированным нагревом образца под действием лазерного излучения и резонансным КР. Для оценки вклада фотонагрева в усиление I_{aS} / I_S мы провели серию экспериментов по изучению зависимости интенсивности I_{aS} / I_S от мощности лазера. Резонансное КР мы связываем с модификацией совместной электронной плотности состояний аморфного углерода. Согласно расчетам функционала плотности [4], электронный переход для аморфных углеродных пленок находится на 250 нм. Наличие водород- и кислородсодержащих функциональных групп в составе углеродных материалов приводит к разделению виртуальных энергетических уровней на несколько подуровней [4]. Это, в свою очередь, приводит к изменению формы спектра плотности состояний, спадающий «хвост» которой приходится на антистоксовую область и, как следствие, к усилению антистоксового сигнала. В настоящей работе для количественной оценки резонансного вклада в усиление I_{aS} / I_S мы вводим резонансный коэффициент, определяемый как отношение сечений антистоксового и стоксова рассеяния. Резонансный коэффициент может быть использован в качестве спектроскопического индикатора для оценки степени обогащения углеродного покрытия функциональными группами (гидроксильной, эпоксидной, карбонильной и карбоксильной). Понимание физических механизмов anomального антистоксового комбинационного рассеяния способствует развитию термометрии комбинационного рассеяния света.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета (ПРИОРИТЕТ-2030).

Литература

- [1] N. Fotopoulos, J.P. Xanthakis, *Surf. Interface Anal.* **39**, 132-134 (2007)
- [2] S.V. Saparina, S.S. Kharintsev et al, “*Appl. Surf. Sci.* **570**, 151052-151058 (2021)
- [3] B.J. Kip, R.J. Meier, *Appl. Spectrosc.* **44**, 707-711 (1990)
- [4] P. Johari, V.B. Shenoy, *ACS Nano* **5**, 7640-7647 (2011)