

УДК 538.915

ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ТОНКИХ НАНОУГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК

© 2019 г. О. Ю. Нишак¹, *, Н. Ф. Савченко¹, О. А. Стрелецкий¹,
В. В. Хвостов¹, Е. Ю. Зыкова¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Физический факультет, 119991 Москва, Россия

*E-mail: nischak@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 26.03.2018 г.

После доработки 21.04.2018 г.

Принята к публикации 21.04.2018 г.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии были исследованы углеродные пленки, полученные ионно-плазменным осаждением в плазме различного состава. Детальный анализ рентгеновских фотоэлектронных спектров позволил определить структуру осажденных пленок и влияние на нее наличия в плазме азота и водорода.

Ключевые слова: тонкие пленки, наноуглеродные материалы, электронная спектроскопия.

DOI: 10.1134/S0207352819050159

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные тонкопленочные материалы благодаря своим уникальным физическим, химическим и механическим свойствам являются перспективными для применения в микро- и нанoeлектронике в различных гетероструктурах [1].

Наноуглеродные пленки, которые в настоящее время получают разными методами, как высоко-, так и низкотемпературными, имеют средний размер элемента структуры (кластера) порядка единиц нанометров. При таком размере поверхность нанокластера по количеству атомов становится сопоставима с его объемом. Атомы углерода способны образовывать три типа связей (sp^1 , sp^2 , sp^3), различные сочетания которых могут существовать в объеме и поверхности кластера, а также соединениях между ними.

Для изучения электрофизических свойств таких сложных наноуглеродных структур необходимо привлечение методов, дающих информацию не только об их атомной, но и об электронной структуре. В настоящее время для аттестации углеродных материалов чаще всего используется спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) [2], дающая сведения о наличии того или иного типа связи, но не о структуре материала. Методы электронной спектроскопии такие, как фото-, оже- и спектроскопия характеристических потерь энергии электронов, позволяют получить детальную информацию об атомной и электронной структуре изучаемого материала.

В настоящей работе приводятся результаты исследования тонких наноуглеродных пленок различной структуры методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы были получены методом ионно-плазменного импульсно-дугового распыления графита с ассистированием ионным пучком с энергией 400 эВ при мощности разряда 1 кВт (продолжительность импульса ~ 1 мс) в высоковакуумной камере с предварительной откачкой до остаточного давления $\sim 10^{-6}$ Торр [3]. Температура подложки не превышала 30°C. Толщина пленок составляла ~ 100 нм.

В качестве подложек использовались кремниевые пластины. Перед напылением проводилась очистка подложки травлением ионами аргона с энергией 1 кэВ в течение 10 минут. В данной работе приводятся результаты исследования углеродных пленок, полученных при рабочем давлении 8.5×10^{-4} Торр в различных газовых средах: аргоне, смеси аргона и азота (70 : 30), смеси аргона и водорода (70 : 30).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

КР-спектроскопия. На рис. 1 наблюдаются КР-спектры углеродных пленок, напыленных в различных средах. Спектр образца, полученный в атмосфере Ar, представляет собой широкий макси-

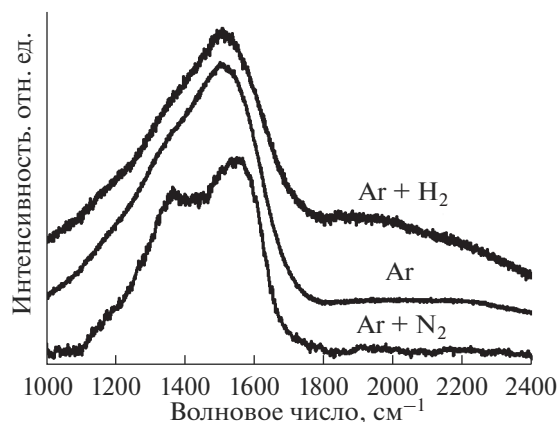


Рис. 1. КР-спектры углеродных пленок, напыленных в разных атмосферах: аргон, аргон с добавлением водорода и аргон с добавлением азота.

мум в районе 1580 см^{-1} , который характеризует наличие аморфного углерода с высоким (выше 50%) содержанием sp^3 -связи [4].

КР-спектр образца, синтезированного в среде с добавлением N_2 , отвечает разупорядоченной структуре аморфного углерода, о чем свидетельствует наличие двух широких максимумов 1370 см^{-1} и 1550 см^{-1} (D - и G -линия) [5]. Также стоит отметить наличие плеча в области 1190 см^{-1} , которое можно отнести к присутствию цепочечных образований, подобных полиацетилену (с sp^2 -связями) [4].

Спектр образца, полученного в среде с добавлением H_2 (кроме максимума 1580 см^{-1}) имеет широкое плато в области $1900\text{--}2100\text{ см}^{-1}$, соответствующее колебаниям связей в цепочках с sp^1 -гибридизацией [6]. Широкое плато может свидетельствовать о большом количестве энергетических состояний, связанных со значительной разупорядоченностью и различной длиной линейного фрагмента.

Таким образом, на основе результатов КР-спектроскопии можно заключить, что во всех исследуемых образцах присутствуют sp^2 и sp^3 -связи, а в образце, напыленном в среде с добавлением H_2 , также имеются цепочечные связи на основе sp^1 -гибридизации.

Электронная спектроскопия. Анализ формы $1s$ -линии углерода. На рис. 2 приведены спектры $1s$ -линий углеродных пленок, полученных в различных газовых средах, после удаления фона неупругих потерь. Как видно из рисунка, $1s$ -линия во всех случаях несимметрична и может быть разложена на гауссовы составляющие, которые показаны пунктиром.

Для пленок, полученных в атмосфере Ar с добавлением N_2 , максимумы гауссовых линий име-

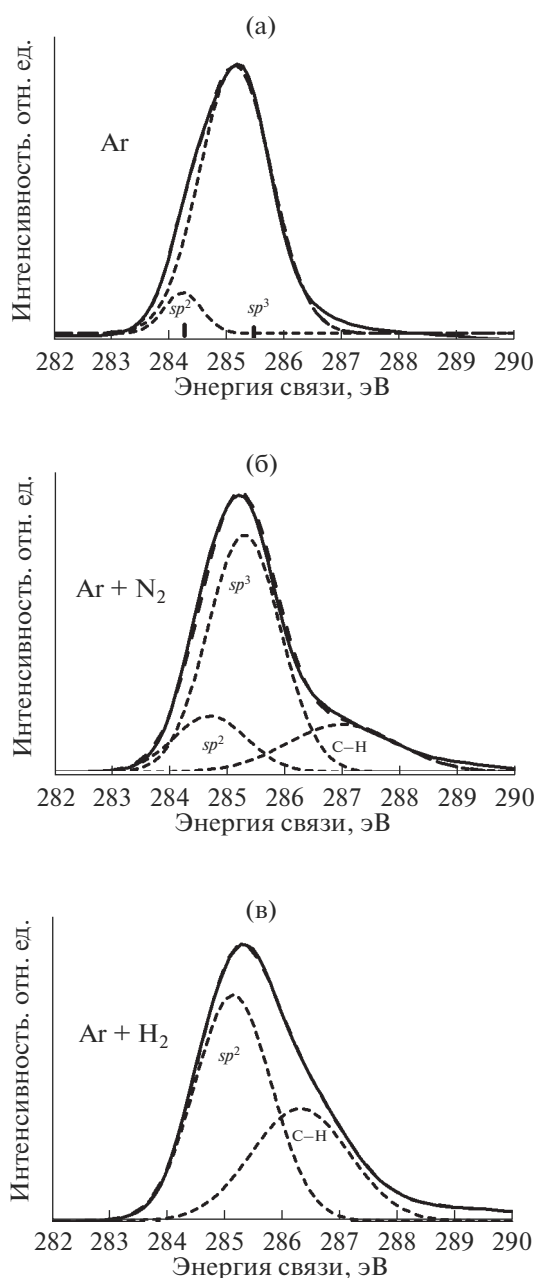


Рис. 2. $1s$ -Линии углерода исследуемых пленок с разложением на гауссовы составляющие.

ют энергии 284.3 и 285.5 эВ . Эти значения соответствуют кристаллическим формам графита (sp^2) и алмаза (sp^3) [7, 8]. В $1s$ -линии также наблюдается ярко выраженный пик с максимумом при энергии 287 эВ . Известно, что линии соответствующие $C=N$ и $C\equiv N$ -связям, имеют энергии 286.7 и 287.7 эВ [9]. Наблюдаемый в этом образце широкий ($286\text{--}288\text{ эВ}$) пик очевидно связан с наличием в пленке как двойных, так и тройных CN -связей.

Для пленки, полученной в среде с водородом, $1s$ -линия углерода содержит интенсивную со-

ставляющую при энергии 286.3 эВ, которая не наблюдается в остальных образцах. В работе [10] было показано, что присутствие в углероде химически связанного водорода приводит к смещению $1s$ -линии на 0.7 для C–H-связей и на 1.1 эВ для C–H₂-связей. В спектре нашего образца сдвиг равен 1.1 эВ, что свидетельствует о наличии в пленке C–H₂-связей.

Из вышеизложенного следует, что по форме $1s$ -линии углерода можно судить не только о типе гибридизации углеродных связей, но и о химических связях углерода с другими элементами.

Спектры потерь энергии электронов. Спектроскопия потерь энергии электронов дает информацию как об одночастичных, так и коллективных электронных возбуждениях в среде.

На рис. 3 показаны спектры потерь энергии после вычитания из общего спектра упругого пика $1s$ -электронов. Экспериментальные спектры нормировались таким образом, чтобы начало отсчета энергии соответствовало положению максимума $1s$ -линии. Для углеродных материалов область энергий до 10 эВ отвечает возбуждению слабосвязанных π -электронов, а потери в области энергий 20–30 эВ связаны с возбуждением всей электронной системы ($\pi + \sigma$). Известно, что для кристаллических графита и алмаза энергия коллективных электронных возбуждений составляет соответственно 27 и 35 эВ. Графит отличается от алмаза наличием негибризованных π -орбиталей, энергия плазмонов которых составляет 7 эВ. Во всех углеродных системах, в которых есть негибризованные орбитали, энергия π -плазмонов в зависимости от структуры имеет значения от 3.7 до 7 эВ. Минимальная энергия соответствует квазиодномерному углероду (полиацетилен и полидиацетилен) [11, 12]. Энергия возбуждения π -плазмонов имеет дисперсионную зависимость, которая определяется углом выхода электронов относительно углеродной структуры [11].

Как видно из рис. 3, спектры пленок, полученных в различных условиях, сильно отличаются друг от друга наличием и положением π -плазмона, что свидетельствует о существовании в образцах различных структурных форм углерода. Спектр пленки, полученной в плазме чистого аргона, не имеет пика π -плазмонов и, следовательно, пленка является алмазоподобной. В спектре пленки, напыленной в плазме Ar + N₂, наблюдается пик при энергии 6 эВ, положение которого близко к энергии π -плазмона в кристаллическом графите. Характерной особенностью спектра потерь для пленки, полученной в присутствии водорода, является наличие пика при энергии 4 эВ.

Низкие значения энергии π -плазмона (6 эВ) по сравнению с высоко ориентированным графитом могут быть связаны с малыми размерами произвольно ориентированных графитовых класте-

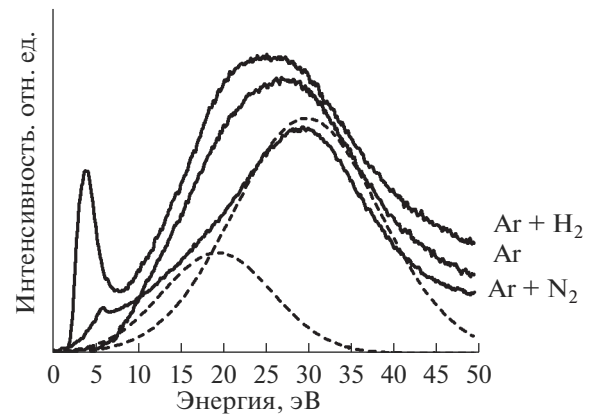


Рис. 3. Спектры потерь энергии электронов, полученные после вычитания $1s$ -линии углерода.

ров. Плазменный пик при 4 эВ однозначно свидетельствует о наличии в пленке углеродных цепочек [12, 13].

Высокоэнергетическая (>10 эВ) часть спектров отвечает за возбуждение всей электронной подсистемы и зависит от их концентрации и, соответственно, плотности материала. Как было указано выше, энергия ($\pi + \sigma$)-плазмонов в графите и алмазе составляет соответственно 27 и 35 эВ. В нашем случае энергия ($\pi + \sigma$)-плазмонов не превышает 30 эВ.

Низкое значение энергии ($\pi + \sigma$)-плазмонов можно объяснить размерным эффектом. Например, в работе [15] было показано, что ядро нанокристалла алмаза и его поверхность значительно различаются по электронным свойствам. Спектры потерь такой наноалмазной пленки имеют два максимума плазменных потерь при 23 и 33 эВ, которые соответствуют возбуждению поверхностных и объемных плазмонов. В нашем случае алмазоподобная пленка также имеет две составляющие ($\pi + \sigma$)-плазмонов, показанные пунктиром. Отношение энергий этих составляющих приблизительно такое же, как для поверхностных и объемных: отличие заключается в том, что максимальная энергия составляет 30 эВ вместо 35 эВ (как в случае идеального алмаза), что связано с низкой плотностью нанокластеров алмаза.

Таким образом, в чистом аргоне получается пленка с алмазоподобной структурой с небольшим количеством дефектных sp^3-x -связей в запрещенной зоне. В плазме с азотом спектр практически совпадает со спектром микрокристаллического графита и, соответственно, без запрещенной зоны. Добавление в разряд водорода приводит к формированию в пленке цепочечных структур с характерным положением пика π -плазменных потерь.

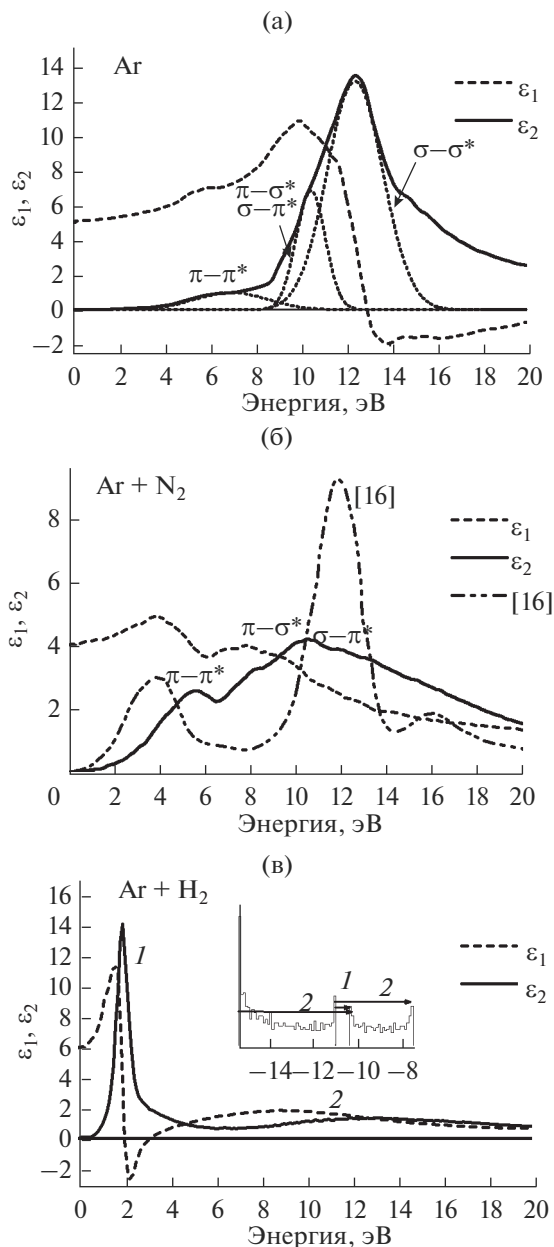


Рис. 4. Функции ε_1 (пунктирная линия) и ε_2 (сплошная линия), рассчитанные с использованием преобразования Крамерса–Кронига.

В общем случае функция (спектр) потерь $S(E)$ представляется в виде:

$$S(E) = -\text{Im}(1/\varepsilon), \quad (1)$$

где $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ — комплексная диэлектрическая проницаемость твердого тела. ε_1 отвечает за коллективные электронные возбуждения, а ε_2 — за одноэлектронные межзонные переходы между валентной зоной и зоной проводимости и является сверткой плотности состояний в них или комбинированной плотностью состояний (КПС).

Следовательно, из спектра потерь можно получить информацию об электронной структуре изучаемого объекта. Для этого необходимо выделить из экспериментального спектра потерь одночастичные возбуждения, используя преобразование Крамерса–Кронига:

$$S'(E) = \text{Re}(1/\varepsilon) = 1 - \frac{2}{\pi} p \int_0^\infty \frac{E' S(E') dE'}{(E')^2 - E^2}, \quad (2)$$

где p — главное значение интеграла.

Результаты расчетов действительной (ε_1 — прерывистая линия) и мнимой (ε_2 — сплошная линия) части диэлектрической проницаемости для исследуемых пленок приведены на рис. 4. Нормировка спектра потерь осуществлялась исходя из измеренного значения оптического показателя преломления $n = 2.2$ ($\varepsilon_1 = n^2$). На КПС алмазоподобной пленки можно отметить наличие запрещенной зоны (нулевые значения 0–2 эВ). Точное значение запрещенной зоны из этого спектра определить невозможно из-за высокого шума в этой области энергий. Комбинированная плотность состояний имеет основной максимум при энергии 12.8 эВ, плато с центром при 7 эВ и особенность при 10.5 эВ. Такие переходы хорошо соответствуют теоретическим расчетам на основе свертки валентной зоны с зоной проводимости графита [15]. Наличие π -состояний в пленке можно объяснить наноалмазной структурой, при которой на поверхности нанокластеров образуется слой с деформированными связями, имеющими sp^3-x -тип гибридизации. Эти орбитали имеют меньшую энергию связи и соответствующие им состояния находятся в запрещенной зоне вблизи краев зон.

Графитоподобная пленка имеет КПС, близкую к графиту [16], с характерными межзонными переходами, обозначенными на рисунке $\pi + \pi^*$ и $\pi + \sigma^*$ (штрих-пунктир). В работе [16] спектры измерялись с поверхности высоко ориентированного графита для различных углов вылета. Для сравнения показан спектр электронов, двигающихся перпендикулярно базовой плоскости графита. Спектры приведены в единой шкале без нормировки. В этом случае можно говорить о наличии ненулевой запрещенной зоны, что совпадает с нашими результатами для пленки. Смещение пика возбуждения π -электронов в сторону больших энергий объясняется деформацией графитных связей и формированием sp^{2+x} -орбиталей, что означает сдвиг в сторону алмазных sp^3 -связей.

Пленка с водородом имеет КПС, очень хорошо соответствующую одномерным или квазиодномерным системам, у которых плотность электронных состояний как в валентной зоне, так и в зоне проводимости имеет максимумы на краях зон. На рис. 4 на вкладке показана зонная струк-

тура бесконечной углеродной цепочки, рассчитанная методом ЛКАО [17]. Таким образом, на КПС должны присутствовать максимумы, соответствующие переходам двух типов, отмеченных стрелками. Первый соответствует переходу с потолка валентной зоны на дно зоны проводимости (через запрещенную зону), второй — между остальными краями зон. Как видно из рисунка, экспериментальная кривая имеет соответствие с расчетными данными. Второй переход на экспериментальной кривой уширен, так как ширина валентной зоны существенно больше зоны проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ C1s-линии с хвостом неупругих потерь для тонких углеродных пленок, полученных в плазме различных газов. В профиле 1s-линии были выявлены особенности, связанными с наличием в пленке связей с атомами (C–N, C–H), присутствующими в плазме при осаждении. Из спектров потерь энергии электронов в диапазоне энергий 0–50 эВ было установлено, что фазовый состав пленки в значительной степени определяется наличием в плазме дополнительных составляющих, которые формируют структуры от алмазоподобной до цепочечной.

Полученные результаты показывают, что метод СХПЭЭ является наиболее информативным методом изучения углеродных пленок с различным химическим и фазовым составом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авдэжян К.Э., Матевосян Л.А., Оганян К.С., Петросян Л.Г. // Приборы и техника эксперимента. 2016. № 1. С. 68. doi 10.7868/S0032816216010195
2. Тихомиров С., Кимстач Т. // Аналитика. 2011. Т. 1. № 1. С. 28.
3. Стрелецкий О.А., Иваненко И.П., Хвостов В.В., Савченко Н.Ф., Нищак О.Ю., Александров А.Ф. // Физика твердого тела. 2016. № 10. С. 2044.
4. Ferrari A.C., Robertson J. // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 2004. V. 362. P. 2477. doi 10.1098/rsta.2004.1452
5. Yoshikawa M., Nagai N., Matsuki M., Fukuda H., Katagiri G., Ishida H., Ishitani A. // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. P. 7169. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.7169.
6. Milani A., Lucotti A., Russo V., Tommasini M., Cataldo F., Bassi A. Li., Casari C. S. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 12836. doi 10.1021/jp203682c
7. Titantah J.T., Lamoén D. // Carbon. 2005. V. 43. P. 1311. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.01.002.
8. Haerle R., Riedo E., Pasquarello A., Baldereschi A. // Phys. Rev. B. 2001. V. 65. P. 045101. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.045101.
9. Dementjev A.P., de Graaf A., van de Sanden M.C.M., Maslakova K.I., Naumkina A.V., Serova A.A. // Diamond and Related Materials. 2000. V. 9. P. 1904. https://doi.org/10.1016/S0925-9635(00)00345-9.
10. Nikitin A., Li X., Zhang Z., Ogasawara H., Dai H., Nilsson A. // Nano Letters. 2008. V. 8. P. 162. doi 10.1021/nl072325k
11. Ritsko J.J., Mele E.J., Heeger A.J., MacDiarmid A.G., Ozak iM. // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 44. P. 1351. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.44.1351.
12. Ritsko J.J., Crecelius G., Fink J. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. P. 4902. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.4902.
13. Kudryavtsev Yu.P., Evsyukov S.E., Babaev V.G., Guseva M.B., Khvostov V.V., Krechko L.M. // Carbon. 1992. V. 30. № 2. P. 213. https://doi.org/10.1016/0008-6223(92)90082-8.
14. Байтунгер Е.М., Беленков Е.А., Бржезинская М.М., Грешняков В.А. // Физика твердого тела. 2012. Т. 54. № 8. С. 1606.
15. Zajičková L., Franta D., Nečas D. // Thin Solid Films. 2011. V. 519. P. 4299. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.02.021.
16. Stephan O., Taverna D., Kociak M. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 155422. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.155422.
17. Babaev V.G., Guseva M.B., Novikov N.D., Khvostov V.V. Polyynes Synthesis, Properties, and Applications / Ed. Franco Cataldo. CRC Press, 2005. P. 219.

Electron Spectroscopy of Thin Carbon Films

O. Yu. Nishchak, N. F. Savchenko, O. A. Streletsky, V. V. Khvostov, E. Yu. Zyкова

This work presents the results of X-ray photoelectron spectroscopy investigation of carbon films obtained by ion-plasma deposition at various plasma compositions. X-ray photoelectron spectra detailed analysis makes it possible to determine the structure of deposited films and the influence of nitrogen and hydrogen presence in the plasma on the structure. Diamond-like films are obtained in pure argon plasma. Nitrogen addition leads to dramatic increase of graphite-like phase while hydrogen addition corresponds to the formation of carbon chains.

Keywords: thin films, nanocarbon materials, electron spectroscopy.