

УДК 544.032; 544.72

**Пигулев Роман Витальевич, Сидоров Константин Иванович,
Тарала Виталий Алексеевич, Лисицын Сергей Викторович,
Беляева Елена Николаевна, Москвичева Мария Викторовна**

РФЭС-АНАЛИЗ ПЛЕНОК АЛМАЗОПОДОБНОГО УГЛЕРОДА¹

В данной работе представлен анализ результатов исследования пленок алмазоподобного углерода, синтезированных методами плазмохимического осаждения из углеводородных источников: метана (CH₄) и этана (C₂H₆). Для исследования влияния условий синтеза на структуру и состав аморфных пленок углерода был применен анализ спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Ключевые слова: аморфный гидрогенизированный углерод, спектры рентгеновские фотоэлектронные, микрокристаллический, нанокристаллический, ультра-нанокристаллический, аморфный.

**Pigulev Roman V., Sidorov Konstantin I., Tarala Vitaliy A., Lisitsyn Sergey V.,
Belyaeva Elena N. Moskvicheva Maria V.**

XPS ANALYSIS OF DIAMOND-LIKE CARBON FILMS

The paper presents an analysis of the results of a study into diamond-like carbon films synthesized by plasma-chemical deposition from hydrocarbon sources: methane (CH₄) and ethane (C₂H₆). Analysis of the spectra of X-ray photoelectron spectroscopy was employed to study the effect that the synthesis conditions have on the structure and composition of amorphous carbon films.

Key words: amorphous hydrogenised carbon, X-ray photoelectron spectra, microcrystalline, nanocrystalline, ultra-nanocrystalline, amorphous.

В работе [1] методом комбинационного рассеяния света проводились исследования пленок алмазоподобного углерода, синтезированных методами плазмохимического осаждения из углеводородных источников. Показано, что независимо от выбора источника компонентов образуются пленки аморфного гидрогенизированного углерода с характерными для данного типа материалов спектрами комбинационного рассеяния. КРС-спектры всех полученных в данной работе образцов имели четко выраженный G-пик в области 1510–1540 см⁻¹ и слабо выраженный D-пик в области 1350 см⁻¹. Кроме того, все спектры имели небольшой наклон к оси абсцисс, и по тангенсу угла наклона базовой линии спектра комбинационного рассеяния света судили о концентрации связанного водорода.

Как известно, структура аморфного гидрогенизированного углерода определяется соотношением атомов с sp² и sp³-типом гибридизации: если уменьшать долю атомов углерода с sp²-типом гибридизации, то происходит уменьшение степени кристалличности материала от микрокристаллической (MCD) до нанокристаллической (NCD), затем до ультра-нанокристаллической (UNCD), и, в конечном итоге, до аморфной. Долю sp² гибридизованного углерода определяли по отношению интенсивностей D и G полос. Однако по причине отсутствия четких данных о количестве полос в спектре комбинационного рассеяния света, а также ошибок аппроксимации спектров, точность определения типа гибридизации невысока. Поэтому была предпринята попытка прямого измерения типа гибридизации по фотоэлектронным спектрам 2p уровня углерода. Измерения проводились на фотоэлектронном спектрометре PHI 5000 VERSA PROBE II. Для возбуждения фотоэлектронных спектров использовалось монохроматизированное Al K α -излучение, которое сканирует по поверхности образца, с площадью пятна 100 мкм. Мощность рентгеновской трубки – 24,6 Вт. Использовались три образца пленок углерода на кремнии: UNCD и NCD, NCD и MCD, MCD.

Предварительный спектр образцов показывает наличие на поверхности загрязнений в виде кислорода, OH-групп и др. (рис. 1).

¹ Работы выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания № 2014/216 по проекту № 2516

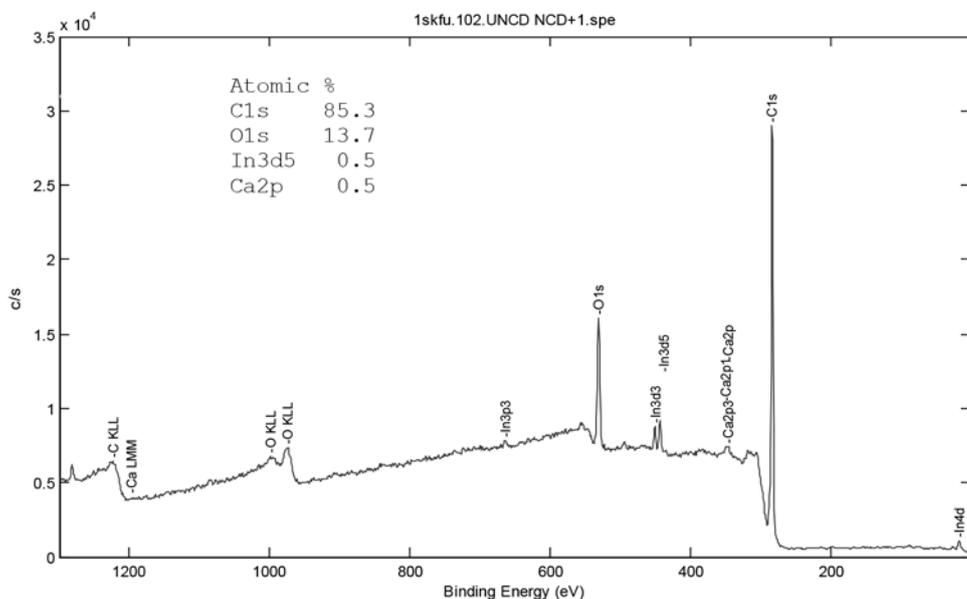


Рис. 1. Обзорный спектр поверхности UNCD и NCD углерода.

Присутствие большого количества кислорода осложняет оценку гибридизации углерода, так как связи С – О мешают выделению на спектре sp^2 и sp^3 гибридизаций. Поэтому для очистки поверхности применялось травление ионами аргона энергией 2 кэВ и плотностью пучка 1,75 мкА/мм².

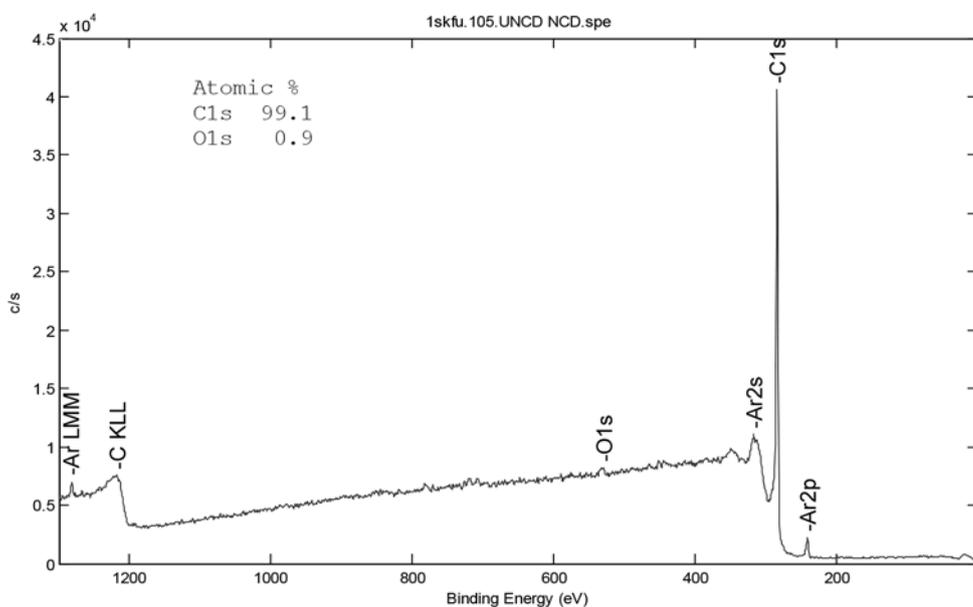


Рис. 2. Обзорный спектр поверхности UNCD и NCD углерода после травления.

После травления содержание кислорода стало менее 1 %, остальные загрязнения отсутствовали на спектре (рис. 2). Основным компонентом спектра является пик углерода C1s. На спектре также присутствует аргон, но он никак не влияет на химическое состояние элементов образца.

Для более детального анализа химического состояния углерода в образце был получен спектр высокого разрешения для углерода C1s (рис. 3).

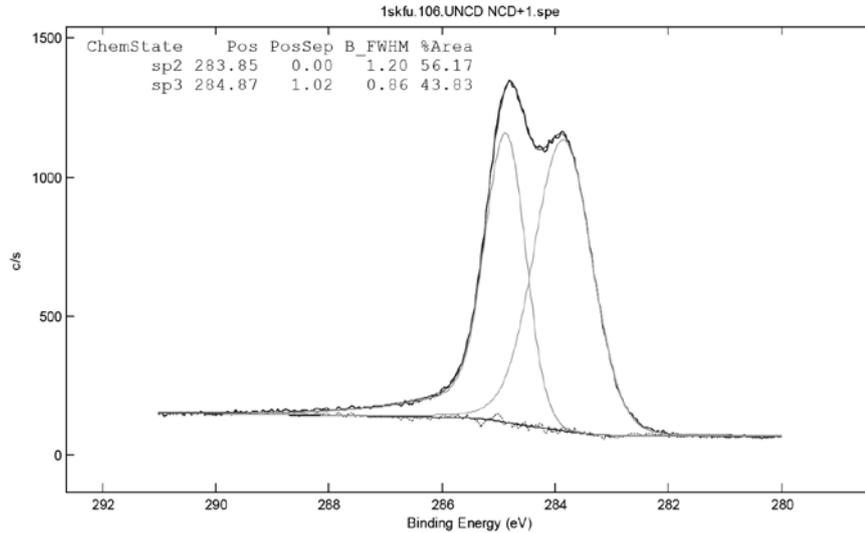


Рис. 3. Спектр высокого разрешения C1s NCD углерода после травления.

Сканирование проводилось в диапазоне энергий от 280 до 291 эВ. Время получения спектра составляло 55 мин. На спектре углерода можно выделить два состояния – sp³ и sp² – гибридизации углерода, относящиеся к алмазу и графиту соответственно. Долю гибридизации того или иного типа определяли по ширине линии на полувысоте и площади под кривой C1s. Как видно, для UNCD и NCD пленок графитоподобное состояние углерода преобладает над алмазоподобным.

Далее проводилось исследование NCD – MCD углерода. Подобно первому образцу обзорный спектр показал наличие загрязнений поверхности кислородом, ОН-группой и др., но после травления данные пики исчезли из спектра. Ниже приведен спектр высокого разрешения для углерода C1s второго образца. На спектре углерода можно выделить два состояния – sp³ и sp² – гибридизации углерода, относящиеся к алмазу и графиту соответственно. Также проявляется небольшой сателлитный пик, относящийся к графиту. В сравнении с первым образцом заметно увеличение графитоподобной составляющей углерода.

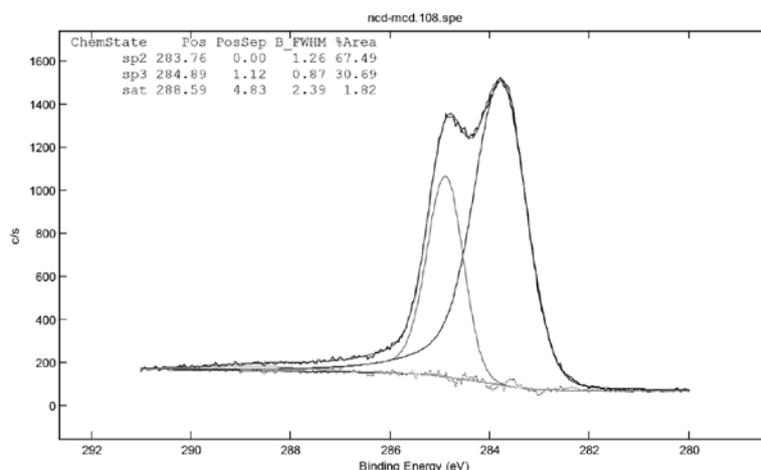


Рис. 4. Спектр высокого разрешения C1s NCD и MCD углерода после травления.

Для третьего образца был получен профиль распределения по глубине пленки. По профилю можно судить о распределении фаз углерода с различной степенью гибридизации по глубине, а также оценить толщину пленки. Спектр представлен на рисунке 5:

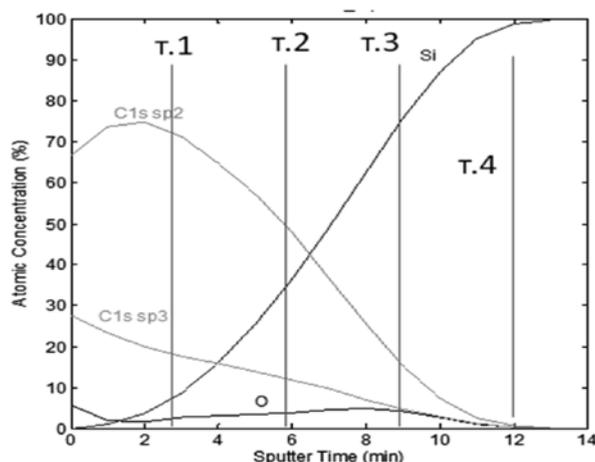


Рис. 5. Профиль травления MCD углерода

Поверхность образца окислена, при травлении в глубь образца доля кислорода убывает до границы раздела «пленка – подложка», наличие кислорода на границе раздела объясняется естественным слоем окисла на кремнии. Причина наличия кислорода в объеме пленки показана ниже при помощи спектров высокого разрешения в 4 точках третьего образца, указанных на рисунке 5.

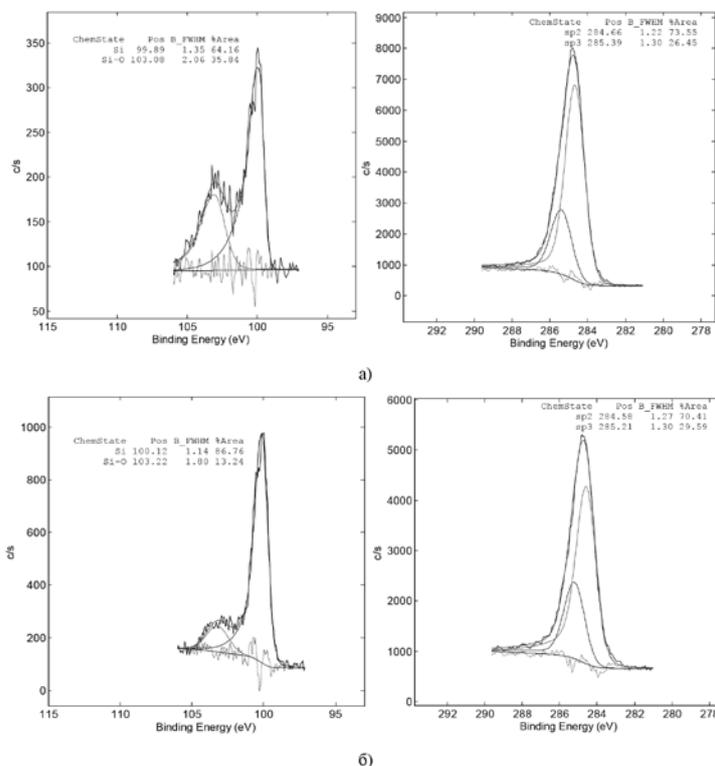


Рис. 6а. Спектры высокого разрешения кремния (слева) и углерода (справа): а) точка 1; б) точка 2.

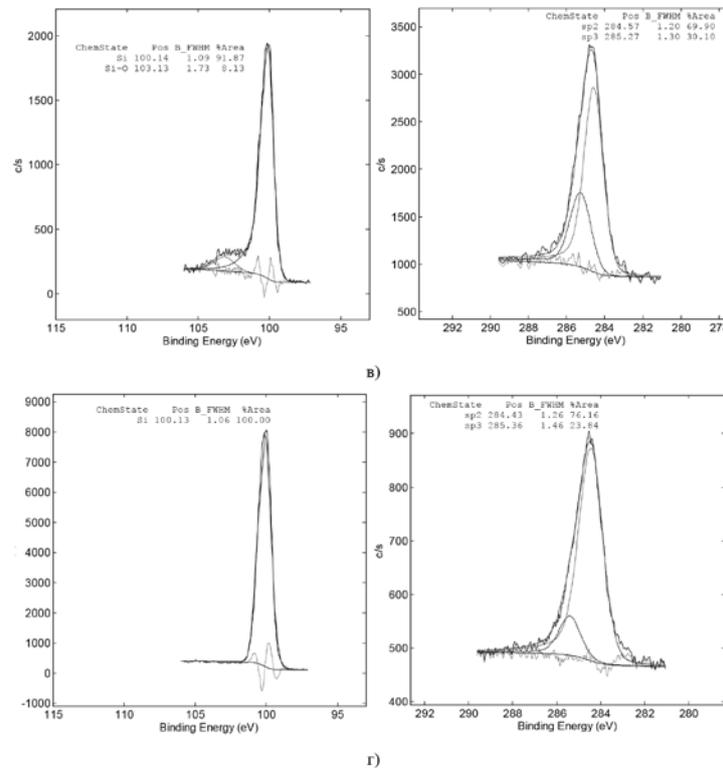


Рис. 6б. Спектры высокого разрешения кремния (слева) и углерода (справа):
в) точка 3; г) точка 4.

Как видим, углерод не связан с кислородом по всей толщине пленки за исключением границы раздела. Гибридизация углерода sp^2 значительно преобладает над sp^3 по всей глубине образца. Одновременно с этим кремний является окисленным во всех исследуемых точках, за исключением точки 4 (рис. 6). Данный факт объясняется тем, что углеродная пленка является островковой, а так как при анализе площадь рентгеновского пятна порядка 100 мкм, то захватываются и области, не покрытые пленкой, вследствие чего в спектре и будет появляться окисленный кремний. Следовательно, несмотря на полученный профиль распределения, исследуемый образец не окислен по всей толщине и не содержит кремния до границы раздела.

Толщину удаленного слоя пленки можно оценить по формуле

$$x(t) = \frac{MKj_p}{\rho N_A e} t \quad (1)$$

где $x(t)$ – толщина слоя удаленная за время t ; M – молярная масса элемента; K – коэффициент распыления; j_p – плотность тока распыления; ρ – плотность элемента; N_A – число Авогадро; e – заряд электрона [2].

Тогда, зная время, за которое пленка была распылена до подложки, можно оценить толщину пленки. Для определения этого времени использовали профиль травления образца MCD (рис. 5). Обычно необходимое нам время определяют как пересечение линии концентрации элементов подложки и пленки, но в данном случае такой способ не подходит в силу изложенных ранее причин. Поэтому время определяли в точке максимальной концентрации кислорода при движении от подложки к пленке, что соответствует границе между естественным окислом кремниевой подложки и углеродной

пленкой. Углерод в пленке находится в двух состояниях, а значит необходимо учесть плотность каждой из фаз и их соотношение в образце. В результате (1) примет вид

$$d = \frac{MKj_p}{N_A e} t_1 \left(\frac{0,32}{\rho_1} + \frac{0,68}{\rho_2} \right) \quad (2)$$

где d – толщина пленки, t_1 – время травления образца до подложки ($t_1 = 8$ мин), ρ_1 – плотность алмаза, ρ_2 – плотность графита.

Таким образом, были получены следующие результаты и выводы:

- определены соотношения между sp^2 и sp^3 гибридизациями пленок углерода с разной степенью кристалличности;
- подтверждены выводы работы [1];
- показано что MCD пленка является островковой и имеет толщину примерно 13 нм.

Работы выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания № 2014/216 по проекту № 2516

Литература

1. Валюхов Д. П., Пигулев Р. В., Сидоров К. И., Тарала В. А., Титаренко А. А., Шевченко М. Ю. КРС-анализ пленок алмазоподобного углерода // Сборник научных трудов Sworld. 2013. Т. 11. № 2. С. 55–60.
2. Сидоров К. И., Лисицын С. В., Зубрилов В. Г., Пигулев Р. В., Валюхов Д. П. Методика исследования гидрогенизированного карбида кремния масс-спектрометрией вторичных нейтральных частиц // Вестник Северо-Кавказского федерального университета. 2011. № 1. С. 16–18.