

УДК 621.793:546.26

О. М. Куцай, канд. техн. наук

Институт надтвердых материалов им. В. М. Бакуля НАН Украины, м. Київ

ВИЗНАЧЕННЯ ФРАКЦІЙНОГО СКЛАДУ ВУГЛЕЦЕВИХ ПЛІВКОВИХ КОНДЕНСАТІВ МЕТОДОМ РЕНТЕГЕНІВСЬКОЇ ФОТОЕЛЕКТРОННОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Досліджено та проаналізовано методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії фракційний склад вихідних та імплантованих аморфних тетраедричних вуглецевих плівок. Імплантовані та наноструктуровані та-С плівки становлять перспективні матеріали графенової електроніки.

Ключові слова: аморфні тетраедричні вуглецеві плівки, фракційний склад, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія.

Розвиток сучасної техніки та технології зумовлює необхідність створення нових матеріалів та розвитку методів дослідження і контролю їх властивостей. Новими перспективних матеріалами, що становлять інтерес, є аморфні тетраедричні вуглецеві плівки, які, в разі керованих та прогнозованих імплантаційних обробок [1, 2], можна вважати ключовими елементами графенової електроніки [3].

Одним з найінформативніших методів дослідження електронної структури та фракційного складу твердих тіл є рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФС). Основні фізичні принципи і можливість цього методу викладено в [4]. Багато наукових досліджень присвячено розвитку теоретичних засад методу, а також практичному застосуванню до фізичних і хімічних оцінкових характеристик: електронної структури кристалів, електронної будови сполук, каталізу і реакціям на поверхні. Останнім часом постійно збільшується кількість публікацій щодо застосування методу РФС для дослідження фракційного складу гетерогенних систем, у тому числі вуглецевих плівкових конденсатів [5]. Метод РФС дає змогу одержувати інформацію про особливості електронних станів атомів на поверхні, валентних і структурних перетворень, що відбуваються в поверхневому шарі у процесі різних обробок і впливів.

Зразки вихідних аморфних тетраедричних вуглецевих плівок (та-С) № 1 та плівки, імплантованих вуглецевими № 2 та аргоновими № 3 іонами та-С плівок, отримали шляхом фізичного осадження з газової фази (PVD) вакуумно-дуговим методом. Технологічні особливості процесу отримання цих плівок та їх фізичні властивості детально описано в [1, 2]. На відміну від аморфних вуглецевих конденсатів, які отримують хімічним осадженням з газової фази (CVD) [6, 7] та які завжди містять водень або фтор і тому можуть бути гідрогенізованими чи фторизованими. Залежно від умов осадження PVD аморфні вуглецеві конденсати так само можуть бути гідрогенізованими. Але в більшості випадків вони вільні від водню або містять мінімальну кількість домішок, у тому числі зумовлених залишковими газами.

Фракційний склад досліджуваних зразків різнотипних вуглецевих плівкових конденсатів визначили за допомогою VG ESCALAB 220i-XL рентгенівського фотоелектронного спектроскопу (XPS), обладнаного монохроматичним Al K α (1486.6 eV) рентгенівським джерелом.

Таким чином, РФС аналіз виконали з використанням Al K α лінії, яка аналізує приблизно верхніх 40 Å досліджуваного плівкового покриття. Результати ґрунтового розгляду панорамного оглядового спектру емісії основних остовних рівнів, отриманих від природноокислених вихідних та імплантованих вуглецевими й аргоновими іонами аморфних та-С плівок, засвідчують, що в усіх спектрах домінують С 1s піки при 285 eV (рис. 1). Попередні калібраційні вимірювання з використанням алмазу та високоорієнтованого піролітичного графіту (рис. 2) показали, що С 1s пік тетраедрично пов'язаних вуглецевих алотропів позиціонується при 285 eV, у той час як тригональних при 284 eV. Така сепарація зумовлена як діелектричним характером sp³-координованих алотропів, так і хімічним оточенням та наявністю розглядуваного окисного шару, що враховували в подальшому при розкладанні інтегральної С 1s смуги на складові, зумовлені тетраедрично та тригонально пов'язаними вуглецевими атомами з киснем, тобто С-О зв'язки. Аналіз кількісного фракційного складу досліджуваних різнотипних вуглецевих конденсатів виконали за результатами спектрального розкладання інтегральної С 1s смуги (рис. 2 – 5) їх РФС спектрів.

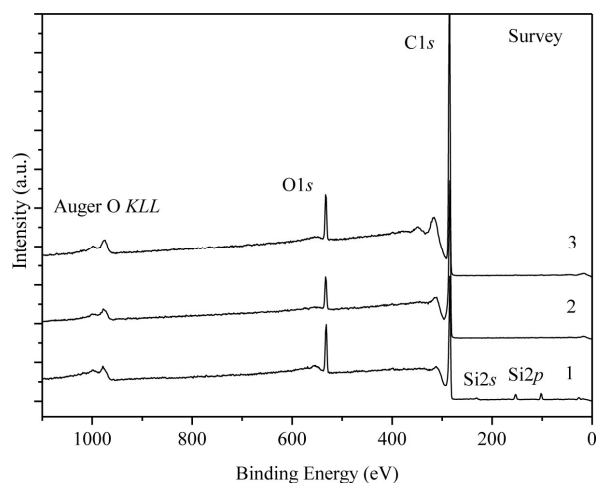


Рис. 1. Повний панорамний оглядовий спектр емісії основних остовних рівнів, отриманих від природноокислених вихідних (спектр 1) та імплантованих вуглецевими (спектр 2) та аргонними (спектр 3) іонами аморфних та-С плівок

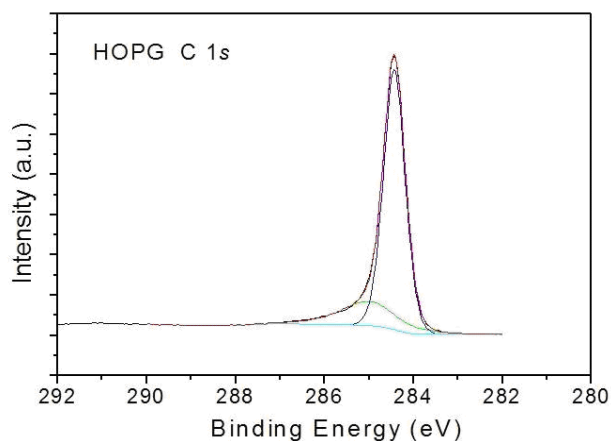


Рис. 2. Еталонний C 1s РФС пік, отриманий від високоорієнтованого піролітичного графіту (HOPG)

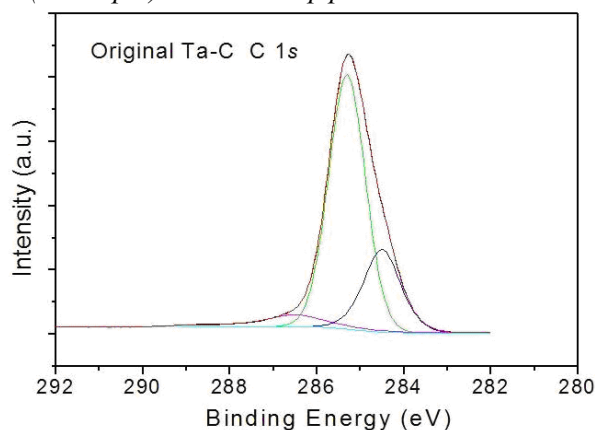


Рис. 3. Пік C 1s РФС, отриманий від вихідної аморфної тетраедричної вуглецевої плівки

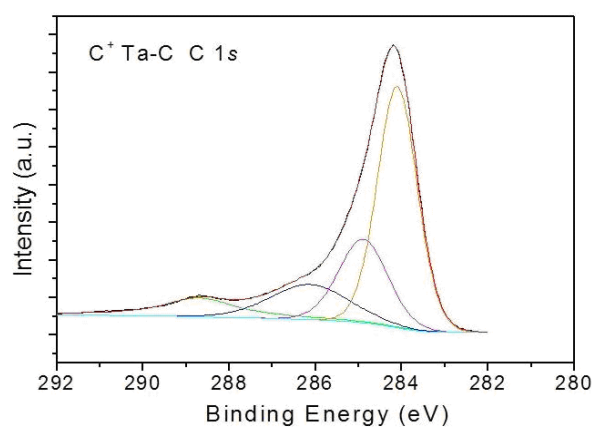


Рис. 4. Пік C 1s РФС отриманий від аморфної тетраедричної вуглецевої плівки імплантованої вуглецевими іонами

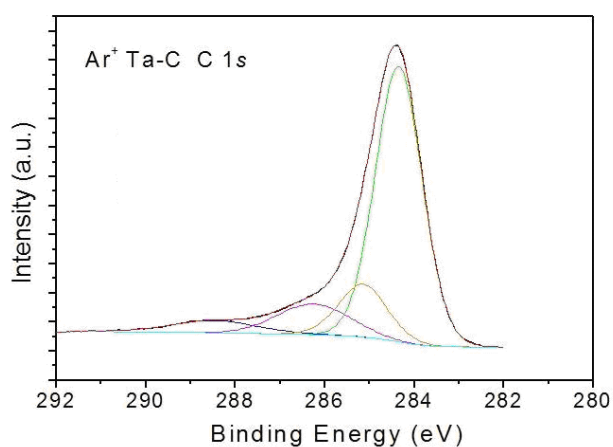


Рис. 5. Пік C 1s РФС отриманий від аморфної тетраедричної вуглецевої плівки імплантованої іонами аргону

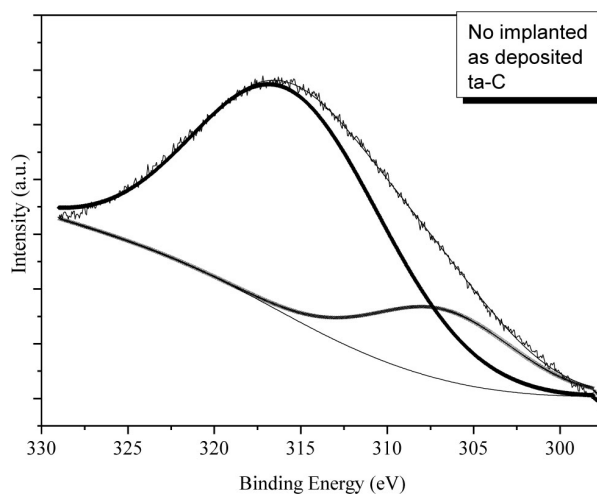


Рис. 6. Область плазмонних втрат РФС спектру вихідної аморфної тетраедричної вуглецевої плівки

Інформативним для всіх трьох основних розглянутих зразків є також аналіз РФС спектрів в області плазмонних втрат (рис. 6 – 8).

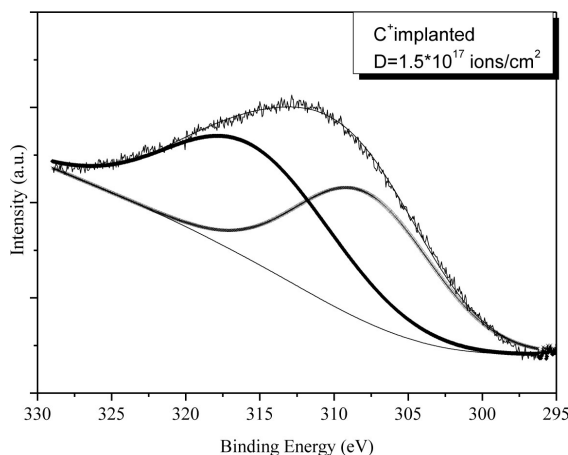


Рис. 7. Область плазмонних втрат РФС спектру аморфної тетраедричної вуглецевої плівки імплантованої вуглецевими іонами

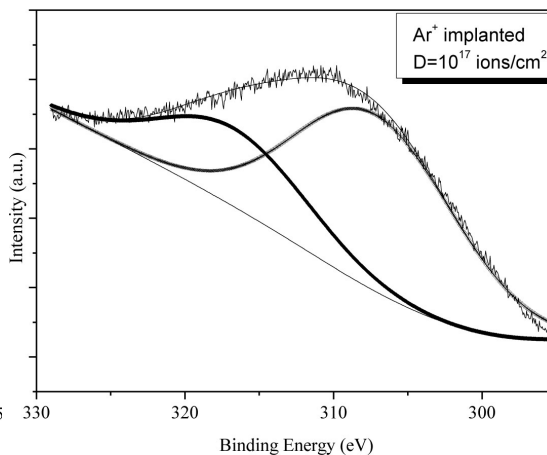


Рис. 8. Область плазмонних втрат РФС спектру аморфної тетраедричної вуглецевої плівки, імплантованої іонами аргону

Розкладання інтегрального піку плазмонних втрат на дві складові смуги при 317 еВ, що корелює із вмістом sp^3 -фракції, та при 305 еВ, що детермінується sp^2 -фракцією, дає змогу детально відслідкувати як якісну, так і кількісну інформацію про структурно-фазові трансформації імплантованих та-С плівок.

Результати досліджень показали, що вихідні аморфні тетраедричні вуглецеві плівки містять фракцію, що перевищує 80 % sp^3 -координованих вуглецевих атомів. Вони утворюють у структурі плівки тетраедрично координовану фазу. Тригонально координовані вуглецеві атоми в початково осаджених плівках фазу не утворюють. Подальша імплантаційна обробка та-С вихідних плівкових покриттів насамперед спричинює збільшення sp^2 -координованих вуглецевих атомів, які з підвищенням імплантаційної дози утворюють у тетраедричній аморфній вуглецевій фазі нанокристалічну тригональну графенову фазу [1, 2]. Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія є потужним і достовірним методом детермінування фракційного складу вихідних та імплантаційно трансформованих вуглецевих конденсатів.

Исследован и проанализирован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии фракционный состав исходных и имплантированных аморфных тетраэдрических углеродных пленок. Имплантированные и наноструктурированные та-С пленки являются перспективными материалами графеновой электроники.

Ключевые слова: аморфные тетраэдрические углеродные пленки, фракционный состав, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

The fraction composition of the original and carbon or argon ions implanted amorphous tetrahedral carbon films has been investigated and analyzed. The implanted and nanostructured tetrahedral carbon films could be promising materials for the graphene electronics.

Key words: amorphous tetrahedral carbon films, fraction composition, X-ray photoelectron spectroscopy.

Література

1. Nanostructuring of tetrahedral carbon films by carbon ion implantation / O. Kutsay, I. Bello, Y. Lifshitz et. al. // *Diamond and Related Mater.* – 2003. –V.12. – P. 2051-2056.
2. Transformation of semiconducting tetrahedral carbon films to semimetal nanocomposite materials by ion implantatio / W.Y. Luk, O. Kutsay, I. Bello et. al. // *Diamond and Related Mater.* – 2004. – V.13. – P. 1427-1432.
3. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene // *Nature Mater.* – 2007. – V.6. – P. 183-191.
4. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. – М.: Мир, 1989. – 568 с.
5. XPS and laser Raman analysis of hydrogenated amorphous carbon films / J. Filik, P.W. May, S.R.J. Pearce et. al. // *Diamond and Related Mater.* – 2003. –V.12. – P. 974-978.