

Рентгеновская эмиссионная и рамановская спектроскопия наноконденсатов $CN_{0 \leq x \leq 0.5}$, полученных импульсным дуговым распылением графита в присутствии азота

© В.Р. Галахов, Ю.С. Поносов, С.Н. Шамин, А.П. Рубштейн,
А.Б. Владимиров, В.А. Югов, И.Ш. Трахтенберг

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620041 Екатеринбург, Россия

E-mail: galakhov@ifmlrs.uran.ru

(Поступила в Редакцию 27 июня 2007 г.)

На основе анализа рентгеновских эмиссионных спектров пленок $CN_{0 \leq x \leq 0.5}$, полученных импульсным дуговым распылением графита в присутствии азота, подтверждена нанокompозитная структура конденсата по типу DLC-C₂N.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проекты № 05-02-16780 и 07-02-00540), Интеграционного проекта СО РАН-УрО РАН и проекта „Ведущие научные школы Российской Федерации“ (грант НШ-4192.2006.2).

PACS: 78.30.-j, 81.05.Uw, 82.80.Ej

1. Введение

Интерес к исследованию углерод-азотных структур обусловлен как с научной, так и с практической точки зрения. Твердые алмазоподобные углеродные покрытия (в английской литературе — diamond-like carbon, DLC) характеризуются высокими прочностными и фрикционными свойствами, определяющими их широкое использование. Фазы на основе CN_x по твердости могут не уступать алмазам [1,2]. Пленки CN_x , напыленные без азота при комнатной температуре, характеризуются алмазоподобными свойствами, имеют примерно 80% химических связей sp^3 [3] и могут рассматриваться как нанокompозитные структуры, имеющие фуллереноподобные частицы в DLC-матрице [4].

Характеризация алмазоподобных углеродных покрытий представляет собой довольно сложную проблему. Популярный метод рентгеновской дифракции не может быть использован для анализа структуры аморфных материалов. Химический анализ алмазоподобных углеродных покрытий можно проводить с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [5,6]. Однако интерпретация этих данных неоднозначна из-за перекрытия пиков в рентгеновских фотоэлектронных спектрах основных уровней.

Для характеристики алмазоподобных углеродных покрытий — анализа структуры и отношения sp^3/sp^2 -связанных атомов в пленках аморфного углерода — широко используется метод рамановской спектроскопии (спектроскопии комбинационного рассеяния — КРС). Несмотря на то что при возбуждении спектров в видимой области вследствие большого сечения рассеяния (которое в 100–200 раз превосходит сечение рассеяния от sp^3 -элементов) доминирует рассеяние от sp^2 -мест, многочисленные исследования [7–10] показали корреляцию особенностей в спектрах КРС с содержанием

элементов с тетраэдрической координацией (sp^3), определенной независимо другими методами. Это позволяет использовать быстрый и неразрушающий метод для характеристики структуры пленок, полученных с применением различных технологий, при исследовании эволюции двух основных особенностей рамановских спектров — так называемых *D*- и *G*-пиков. *G*-пик вблизи 1600 cm^{-1} обусловлен антифазными колебаниями пар углеродных атомов в различных элементах структуры (кольцах, цепочках). Пик *D* вблизи 1350 cm^{-1} — „дыхательная“ мода углеродных колец, проявляющаяся в спектрах при наличии беспорядка. Влияние азота на микроструктуру и свойства углеродных пленок исследовалось во многих работах [3,11]. Было показано, что содержание аморфных sp^3 -связанных мест в тетраэдрически связанных аморфных пленках (*ta*-C:N), полученных с фильтрованным дуговым разрядом, линейно уменьшается до ~30% при увеличении азотной концентрации до 35 at.% [12]. При этом в рамановских спектрах, измеренных с возбуждением в видимой области, наблюдались эффекты упорядочения sp^2 -связанных атомов. Данный факт указывает на то, что упорядочение и преобразование $sp^3 \rightarrow sp^2$ происходит достаточно независимо друг от друга. Для более однозначной оценки содержания тетраэдрической фазы в таких случаях требуются измерения с возбуждением в ультрафиолете.

На наш взгляд, для характеристики алмазоподобных углеродных покрытий весьма эффективно также использовать метод рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Высокая чувствительность рентгеновских эмиссионных спектров к особенностям химической связи позволяет устанавливать локальную атомную структуру материалов и анализировать характер химических связей. Рентгеновские эмиссионные CK_{α} - и NK_{α} -спектры возникают благодаря переходу электронов с *2p*-уровней на вакансии в *1s*-уровне и вследствие дипольных правил

отбора отображают распределение парциальных плотностей электронных $C 2p$ - и $N 2p$ -состояний соответственно. Исследования тонких пленок CN_x методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии выполнены в работах [13–15], в которых была показана возможность использования этого метода для установления особенностей химических связей и характеристики объектов на основе углерода и азота.

Таким образом, целью настоящей работы было определение типа химической связи в алмазоподобных углеродных пленках $C:N$ методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии и рамановской спектроскопии.

2. Особенности эксперимента

Пленки $CN_{0 \leq x \leq 0.5}$ толщиной $1-3 \mu m$ были напылены на стальную подложку импульсным дуговым распылением графита в вакууме или в атмосфере азота при парциальном давлении $10^{-2} < P_N < 5 Pa$ с частотой 3 Hz. Температура образцов в процессе напыления не превышала $100^\circ C$.

Спектры КРС возбуждались излучением аргонового ионного лазера с мощностью до 5 mW и энергией 2.41 eV (514 nm), сфокусированным в пятно на образце диаметром $\sim 3 \mu m$. В пленках, содержащих азот, использование максимальной мощности, как правило, приводило к существенному локальному нагреву и изменению спектров, поэтому воспроизводимые результаты были получены при уменьшении падающей мощности на порядок. Для описания пиков G и D использовалась следующая комбинация: контур Брейта–Вигнера–Фано (BWF) асимметричной формы для пика G и лоренциан для пика D с учетом линейного фона [7–10]. При подгонке спектров четырех первых образцов спектры хорошо описывались одним BWF-контуром, т.е. интенсивность линии D эффективно была равна нулю. Для описания спектров пленок, полученных при наивысшем давлении, требовалось введение лоренциана для D -линии вблизи 1320 cm^{-1} .

Рентгеновские эмиссионные CK_α - и NK_α -спектры измерены на рентгеновском спектрометре РСМ-500 при электронном возбуждении при напряжении на рентгеновской трубке около 6 kV. Погрешность в определении энергетического положения максимумов спектров составляла $\pm 0.2 \text{ eV}$. Для калибровки NK_α -спектров использовалась $TiL\alpha$ -линия металлического титана (энергия 395.3 eV [16]). Калибровку CK_α -линий проводили по $RhM\zeta$ -линии (энергия максимума 260.1 eV [16]).

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры КРС исследованных углеродных пленок. Для чисто углеродного образца CN_0 спектр содержит слабо асимметричный пик при 1571 cm^{-1} . Именно такие спектры характерны для пленок с высоким содержанием sp^3 -связей (80–85%), при-

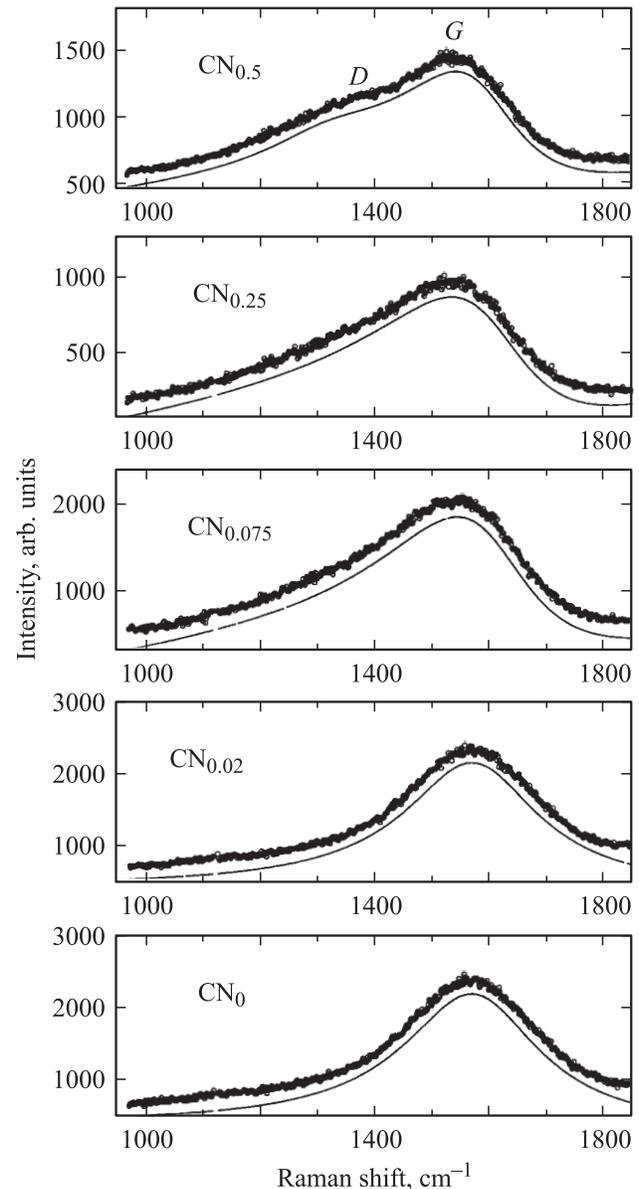


Рис. 1. Спектры рамановского рассеяния CN_x -пленок, измеренные при возбуждении фотонами с энергией 514 nm при комнатной температуре. Точки — экспериментальные спектры, линия — результат подгонки контуром BWF асимметричной формы для пика G и лоренцианом для пика D с учетом линейного фона.

чем рассеяние в низкочастотной области приписывается колебаниям пар углеродных атомов преимущественно в цепочках. Добавление азота практически не изменяет спектр: спектры образцов CN_0 и $CN_{0.02}$ подобны. При дальнейшем добавлении азота пик G смягчается до 1536 cm^{-1} . Качество подгонки и параметры линии G для образца $CN_{0.25}$ практически не меняются при введении дополнительного лоренциана для линии D . Отношение интенсивностей I_D/I_G здесь не превышает 0.05, а частота G -пика смягчается до 1525 cm^{-1} . Интенсивность пика D существенно возрастает в $CN_{0.5}$, где

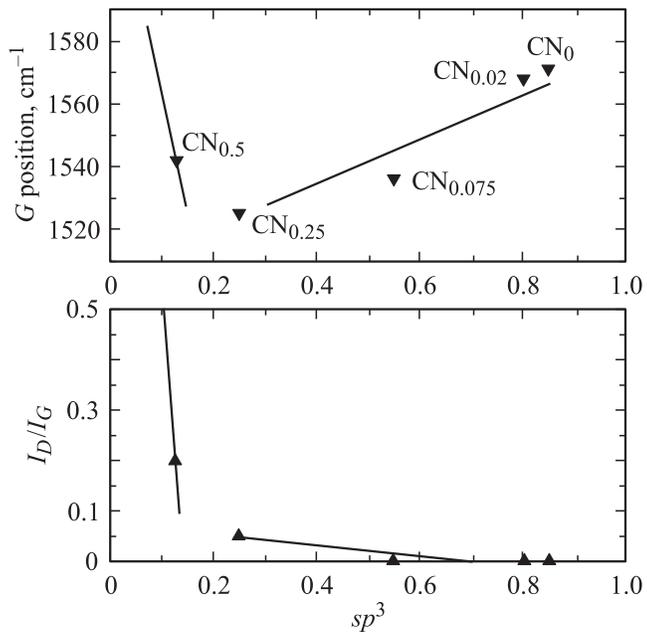


Рис. 2. Положение G -пиков и отношение интенсивностей I_D/I_G как функции sp^3 -фракции. Калибровочные прямые воспроизведены по данным работы [8].

$I_D/I_G = 0.2$, а пик G сдвигается в сторону высоких частот до 1542 cm^{-1} . Асимметрия пика G резко возрастает в образцах, содержащих азот, а его ширина несколько уменьшается с 290 cm^{-1} в образце CN_0 до 250 cm^{-1} в образце $CN_{0.5}$. Как показано в работах [7–9], уменьшение частоты G -пика при практически нулевой интенсивности D -пика является достаточным условием для оценки изменений количества sp^3 -связанных атомов на основе трехстадийной модели аморфизации/упорядочения в углеродных пленках [8–10].

Полученные данные могут быть объяснены уменьшением доли sp^3 -связанных атомов при увеличении содержания азота в пленке. Используя калибровочные графики работ [8–10], можно оценить долю sp^3 -фракции (рис. 2). Так, например, для CN_0 вклад sp^3 -фракции составляет примерно 80%, а с $CN_{0.5}$ — примерно 15%. Уменьшение частоты G -пика обусловлено увеличением числа sp^2 -связанных атомов, однако, по-видимому, при уменьшении доли sp^3 -связей до 20% еще не происходит упорядочения появляющихся ароматических групп в кластеры. О возникновении графитоподобных структур, включающих кольца различного порядка, свидетельствует развитие D -пика после уменьшения доли sp^3 -мест до 20%. При дальнейшем увеличении содержания азота в пленках начинается переход от аморфного состояния к нанокристаллическому графиту, при этом частота G -пика начинает возрастать вследствие роста кристаллитов графитоподобных структур, о чем свидетельствует и наблюдаемое сужение G -пика.

Выводы о переходе от sp^3 - к sp^2 -связи с ростом концентрации азота подтверждаются рентгеноспек-

тральными исследованиями. Согласно правилам отбора, $K\alpha$ -спектры возникают при переходе электронов $2p \rightarrow 1s$ и, следовательно, отображают распределение $2p$ -состояний в занятой части валентной полосы. Таким образом, рентгеновские эмиссионные $CK\alpha$ - и $NK\alpha$ -спектры дают информацию о типе химической связи в пленках CN_x . На рис. 3, *a* представлены рентгеновские эмиссионные $CK\alpha$ -спектры CN_x -пленок и эталонных образцов: графита (характеризующегося sp^2 -связями), аморфного углерода a -C, алмазоподобной пленки, полученной нами ранее в работе [17], и алмаза. Аморфный углерод (a -C) имеет примерно 80% связей sp^2 и 20% связей sp^3 [15]. Спектры пленок $CN_{0.5}$ и $CN_{0.25}$ практически подобны спектрам a -C и, следовательно, характеризуются примерно таким же отношением sp^2/sp^3 -связей. Эта величина хорошо соответствует оценке sp^3 -содержания с помощью рамановской спектроскопии (рис. 2).

В алмазе атомы углерода формируют сильно гибридные тетраэдрические sp^3 -связи. Спектр пленки с

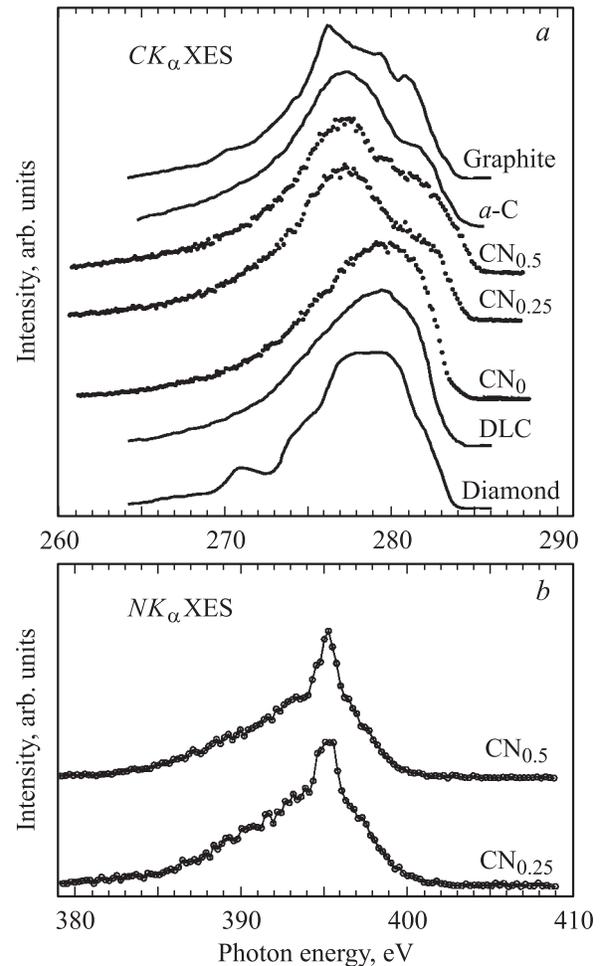


Рис. 3. *a*) Рентгеновские эмиссионные CN_x -спектры графита, алмаза, аморфного углерода a -C, алмазоподобной пленки DLC (спектр воспроизведен по данным работы [17]) и CN_x -пленок с концентрациями $x = 0.5, 0.25$ и 0. *b*) Рентгеновские эмиссионные $NK\alpha$ -спектры CN_x -пленок ($x = 0.5$ и 0.25).

нулевой концентрацией азота (CN_0) идентичен спектру ранее исследованной алмазоподобной пленки [17] с преимущественными связями sp^3 , что также согласуется с оценками, сделанными на основе рамановских исследований.

На рис. 3, *b* приведены рентгеновские эмиссионные NK_{α} -спектры пленок $CN_{0.5}$ и $CN_{0.25}$. Максимум NK_{α} -спектра при энергии фотонов примерно 395 eV соответствует переходам электронов $N 2p\pi \rightarrow 1s$, а „плечо“ спектра при энергии около 392 eV отвечает переходам $N 2p\sigma \rightarrow 1s$. Эта интерпретация поддерживается измерением резонансных NK_{α} -спектров CN_x [14]. NK_{α} -спектры всех изученных пленок не меняются с изменением содержания x , что означает неизменность локального атомного окружения азота. Таким образом, рост содержания азота в пленках приводит к трансформации атомной структуры от DLC к C_2N . Координация углерода вокруг азота не изменяется при всех концентрациях азота.

4. Заключение

На основании исследования рамановских и рентгеновских эмиссионных CK_{α} - и NK_{α} -спектров пленок $CN_{0 \leq x \leq 0.5}$, полученных импульсным дуговым распылением графита в присутствии азота, подтверждена нанокompозитная структура конденсата по типу DLC- C_2N . Показано, что при трансформации структуры от DLC к C_2N координация углерода вокруг азота не изменяется при всех концентрациях азота и происходит переход от sp^3 - к sp^2 -гибридизации.

Список литературы

- [1] A.Y. Liu, M.I. Cohen. Science **245**, 845 (1989).
- [2] A.P. Rubshtein, I.Sh. Trakhtenberg, E.G. Volkova, A.B. Vladimirov, A.G. Gontar, K. Uema. Diamond Rel. Mater. **14**, 1820 (2005).
- [3] B. Kleinsorge, A.C. Ferrari, J. Robertson, W.I. Milne, S. Waidmann, S. Hearne. Diamond Rel. Mater. **9**, 643 (2000).
- [4] N. Hellgren, M.P. Johansson, E. Broitman, P. Sandstrom, L. Hultman, J.E. Sundgren. Phys. Rev. B **59**, 5162 (1999).
- [5] D. Marton, K.J. Boyd, A.H. Al-Bayati, S.S. Todorov, J.W. Rabalais. Phys. Rev. Lett. **73**, 118 (1994).
- [6] P. Mérel, M. Toba, M. Chaker. Diamond Rel. Mater. **12**, 1075 (2003).
- [7] S. Prawer, K.W. Nugent, Y. Lifshitz, G.D. Lempert, E. Grossman, J. Kulik, I. Avigal, R. Kalish. Diamond Rel. Mater. **5**, 433 (1996).
- [8] C. Ferrari, J. Robertson. Phys. Rev. B **61**, 14 095 (2000).
- [9] C. Ferrari, J. Robertson. Phys. Rev. B **64**, 075 414 (2001).
- [10] C. Ferrari. Diamond Rel. Mater. **11**, 1053 (2002).
- [11] L. Andujar, A. Hart, J. Robertson, W.I. Milne. Diamond Rel. Mater. **9**, 663 (2000).
- [12] A.C. Ferrari, S.E. Rodil, J. Robertson. Phys. Rev. B **67**, 155 306 (2003).
- [13] H. Izumi, T. Kaneyoshi, T. Ishihara, H. Yoshioka, H. Matsui, M. Motoyama, Y. Muramatsu. X-Ray Spectrometry **28**, 509 (1999).
- [14] H. Hellgren, J. Guo, C. Sâthe, A. Agui, J. Nordgren, Y. Luo, H. Ågren, J.-E. Sundgren. Appl. Phys. Lett. **79**, 4348 (2001).
- [15] E.Z. Kurmaev, A. Moewes, R.P. Winiarski, S.N. Shamin, D.L. Ederer, J.L. Feng, S.S. Turner. Thin Solid Films **402**, 60 (2002).
- [16] J.A. Bearden. Rev. Mod. Phys. **39**, 78 (1967).
- [17] E.Z. Kurmaev, S.N. Shamin. Surf. Coating Technol. **47**, 628 (1991).