———— ДИАГНОСТИКА ——

УДК 539.25,544.02

АНАЛИЗ УГЛЕРОДНЫХ И УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2020 г. В. П. Афанасьев^{*a*, *}, А. И. Попов^{*a*, *b*}, А. Д. Баринов^{*a*, *b*}, Ю. Н. Бодиско^{*a*}, Г. С. Бочаров^{*a*}, А. С. Грязев^{*a*}, А. В. Елецкий^{*a*}, П. С. Капля^{*a*}, И. Н. Мирошникова^{*a*, *b*}, О. Ю. Ридзель^{*a*}

^аНациональный исследовательский университет "МЭИ", Красноказарменная ул., 14, Москва, 111250 Россия ^bИнститут нанотехнологий микроэлектроники РАН, Ленинский просп., 32A, Москва, 119991 Россия *e-mail: v.af@mail.ru

Поступила в редакцию 05.06.2019 г. После доработки 21.07.2019 г. Принята к публикации 23.07.2019 г.

Представлены результаты анализа углеродосодержащих материалов как на основе анализа пиков рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, сформированных электронами, вышедшими из анализируемого образца в вакуум без потерь энергии (PSA), так на основе расшифровки возможно более широкой области потерь энергии, примыкающей к пику PES. Показано, что PES анализ алмазоподобных материалов, содержащих легирующие добавки, концентрация которых соизмерима с концентрацией углерода, не эффективен. PES анализ образцов оксида графена, которые подвергались термообработке для удаления кислорода, дал подробную информацию о законах потерь энергии фотоэлектронов, эмитированных с 1s уровня, по которой определяется аллотропная разновидность углерода.

DOI: 10.31857/S0544126920010032

введение

Углеродосодержащие материалы представляют особый интерес не только потому, что углеводороды являются основой органического мира, но и благодаря перспективным технологическим направлениям, связанным с созданием графеновых структур, алмазоподобных покрытий и т.д. Важную и часто исчерпывающую информацию об исследуемом объекте мы получаем на основе данных электронной спектроскопии: рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии характеристических потерь энергии и спектроскопии отраженных электронов. В настоящей работе основное внимание будет сосредоточено на РФЭС – наиболее часто используемом для анализа поверхности инструменте. Популярность РФЭС определяется тем, что обзорный спектр позволяет нам сразу узнать о компонентном составе исследуемого материала (см. рис. 1).

50

Определив площади под пиками, сформированными фотоэлектронами, эмитированным различными атомами образца и вышедшими в вакуум без неупругих соударений, можно оценить относительные концентрации компонент мишени в приповерхностном слое толшиной порядка нескольких нанометров [1]. Если анализируемый компонент образца состоит в химической связи, то в спектре РФЭС наряду с пиком компонента может наблюдаться сателлит. Положение сателлита относительно пика компонента определяется величиной химического сдвига [1]. Возможность четкого наблюдения сателлита определяется известным критерием Релея: величина химического сдвига должна превышать уширение пика, вызываемого рядом факторов [1]. Перечисленные подходы к анализу образца на основе РФЭС-спектра носят название PSA.

В работе С. Тугаарда [2] было показано, что PSA подход в РФЭС не всегда позволяет получить правильную и однозначную характеристику об анализируемом образце. Это связано с тем, что задача определения характеристик образца по спектру РФЭС относится к классу некорректных задач математической физики. В работах [2, 3] было указано на необходимость анализа как пика, сформированного электронами, не испытавшими

Сокращения: РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; СХПЭ – спектроскопия характеристических потерь энергии; СОЭ – спектроскопия отраженных электронов; PSA – Peak Shape Analysis; PES – Photoelectron Spectroscopy; XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy; CVD – метод химического осаждения паров; ПФМС – полифенилметилсилоксан; ELF – Energy Loss Functions; DIIMFP – Differential Inverse Inelastic Mean Free Pass.



Рис. 1. Обзорный РФЭС спектр образца Al P70 (Чистка Ar 15 мин).

неупругих потерь энергии, так и примыкающей к пику области спектра, образованной электронами. испытавшими многократные неупругие потери энергии. Анализ области многократных потерь энергии позволяет дать однозначный ответ о послойном составе неоднородной мишени, увеличить размер мишени, информационную глубину, с которой возможно получение информации об изучаемой мишени, определить аллотропную разновидность образца и т.д. В англоязычной литературе анализ образца на основе расшифровки пика и примыкающей области спектра рентгеновских фотоэлектронов, испытавших многократные потери энергии, имеет аббревиатуру PES, в отличие от XPS. Если стандартный XPS анализ хорошо обеспечен методической литературой и программными средствами обработки сигнала: [1, 4], то PES техника находится в стадии становления.

Целью настоящей работы является развитие техник XPS и PES для анализа углеродосодержащих мишеней, полученных в результате отработки различных технологических процедур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ ОБРАЗЦЫ ОКСИЛА ГРАФЕНА

В качестве исходного материала использовался Оксид Графена полученный методом Хаммерса [5]. Термическая обработка образцов Оксида Графена проводилась в высокотемпературной печи установки Planar GROW-2S, предназначенной для выращивания углеродных наноструктур методом CVD. Образцы помещались в кварцевую емкость длиной 20 см, шириной 3 см и глубиной 2.5 см, которая вводилась в камеру печи. Нагрев печи и термообработка образцов проводились в условиях медленной прокачки аргона со скоростью 50 см³/мин (приведено к нормальным условиям) при давлении аргона до 10 Торр.

ОБРАЗЦЫ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК

Алмазоподобные пленки изготовлялись одновременным плазмохимическим разложением кремнийорганического прекурсора

$((CH_3)_3 SiO(CH_3C_6H_5SiO)_n Si(CH_3)_3 - \Pi\Phi MC)$

и магнетронным распылением вольфрама или алюминия на монокристаллические кремниевые подложки. Конструкция установки позволила получить образцы с различным содержанием вольфрама в диапазоне от 7 до 36 ат. % в едином технологическом цикле. Толщина пленок составляла порядка 0.5 мкм.

Измерение энергетических спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии образцов выполнялось на установке – Kratos Axis Ultra DLD. Обзорные спектры измерялись в режиме энергии пропускания – $E_{pass} = 160$ эВ, а спектры потерь энергии в области энергий, примыкающей к пикам 4f, W и спектры потерь вместе с пиком C 1s – при $E_{pass} = 40$ эВ. Одновременно в держатель загружались оба образца. Съемка спектров выполнялась с использованием монохроматической линии – AlK α .

Из обзорного спектра на рис. 1 видны основные компоненты поверхности исследуемой пленки.

Был выполнен послойный анализ контрольной мишени с алмазоподобным покрытием с использованием распыления аргоном. Была отслежена зависимость относительной концентрации алюминия от толщины распыленного слоя. Концен-



Рис. 2. Спектры РФЭС в области энергий связи атомов вольфрама W $4f_{7/2}$ и W $4f_{5/2}$ (30–44 эВ) – (δ) и атома углерода C 1s – (a). Расчетный спектр (сплошная линия) построен для модели, содержащей 56% оксида и 44% карбида вольфрама. Эксперимент – круги; спектр чистого вольфрама [6] – штриховая кривая.

трация менялась от значения 0.0028 на поверхности до 0.0259 после 5-минутного распыления аргоном и достигла значения 0.2105 после 15 мин распыления. Полученные результаты указали на необходимые временные параметры синхронизации процессов плазмохимического разложения прекурсора и магнетронного распыления алюминия.

ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ, ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время, как отмечено во введении, приняты два подхода к анализу углеродных и в том числе алмазоподобных покрытий.

Анализ наблюдаемого в РФЭС спектре пика, сформированного электронами, вышедшими из исследуемого образца и не испытавшими неупругих соударений, или peak shape analysis. Анализ, который в настоящее время наиболее отработан, существуют программы типа Casa XPS, позволяющие успешно определить интересующие характеристики исследуемого образца.

Рис. 2 иллюстрирует пример успешного использования PSA методики как для определения характеристик сложного алмазоподобного покрытия, включающего атомы вольфрама (рис. 2*б*), так и для определения процентного содержания оксида углерода в образцах отожжённого оксида графена (рис. 2*a*). Рис. 2, а иллюстрирует вид 1s пика оксида углерода отожженного при различных температурах, эта ситуация является классической для PSA подхода [1], который даст ответ на вопрос об

МИКРОЭЛЕКТРОНИКА том 49 № 1 2020



Рис. 3. Реализация PSA — 1s пик углерода, сформированный электронами, которые вышли в вакуум без потерь энергии и представленный в виде суперпозиции электронов, эмитированных из углерода связанного sp² связями (графит) и углерода связанного sp³ связями (алмаз) [7].



Рис. 4. Функции потерь энергии (или ELF) электронов в различных аллотропных видах углерода [1]: 1 – стеклоуглерод, 2 – аморфный углерод, 3 – графит, 4 – алмаз, 5 – фуллерены C₆₀.

относительном содержании оксида углерода в массиве углерода.

Многочисленные попытки определить относительное содержание углерода в состоянии sp^3 и sp^2 гибридизации на основе анализа пика C 1s следует рассматривать как весьма спорные. В качестве примера в работе [7] (на рис. 3), и во множестве подобных ситуациях, когда не выполняется критерий Релея, определение относительного процентного содержания углерода с sp^3 связью, sp^2 связью не представляется возможным.

МИКРОЭЛЕКТРОНИКА том 49 № 1 2020

Анализ как самого пика С 1s, так и прилегающей к пику области потерь энергии позволяет восстановить дифференциальное сечение неупругих потерь энергии, которое однозначно соответствует аллотропной разновидности углерода, что проиллюстрировано в работе [1].

Например, графит характеризуется законом потерь энергии включающем два характерных пика, первый имеет максимум при энергии 7 эВ и определяется потерями энергии на ленгмюровское возбуждение электронов, соответствующих sp² гибридизации, второй пик связан как с возбуждением плазменных колебаний электро-



Рис. 5. Экспериментальные РФЭС спектры, полученные для образцов оксида графена, подвергшихся термообработке при температурах 200–1000°С ($\Delta = E_{C \ 1s} - E$). *a*) ("··" – T = 20°С, "- –" – T = 150°С, "–" – T = 170°С; *б*) ("-–" – T = 200°С, "–" – T = 300°С, "–" – T = 400°С); *в*) ("–" – T = 600°С, "– –" – T = 800°С, "–" – T = 1000°С).

нов простой сигма связи, так и соответствующих sp² гибридизации и имеет максимум при энергии 26 эВ. Алмаз имеет закон потерь энергии резко отличный от графита (рис. 4). Из представленных законов потерь энергии следует возможность однозначного определения аллотропной разновидности углерода на основе измерения спектра РФ-ЭС с последующим восстановлением дифференциального сечения неупругого рассеяния.

Рис. 5 иллюстрирует РФЭС спектры образцов оксида графена, отожжённых при различных тем-

пературах. На основе данных, представленных на рис. 5*a*, можно определить процентное содержание кислорода в образцах на основе PSA методики. Для спектров, представленных на рис. 5*6*, в PSA методика неинформативна, но заметное количество полезной информации об образцах, полученных при отжиге оксида графена при температурах 200–1000°С, удается получить на основе PES анализа, для чего необходимо провести процедуру восстановления дифференциальных сечений неупругого рассеяния $x_{in}(\Delta)$. Реализацию



Рис. 6. Спектры РФЭС оксида графена, из которых вычтен пик, сформированный электронами с 1s уровня углерода, не имеющего химического соединения с кислородом. ($\Delta = E_{C \ 1s} - E$).



Рис. 7. Сравнение РФЭС спектра (с вычтенными пиками, сформированными электронами фотоэмитированными с С 1s уровня без неупругих рассеяний; обозначен — точками) с дифференциальным сечением неупругого рассеяния. Сечения неупругого рассеяния, восстановленные из представленных спектров на основе методики, представленной в [10] и адаптированной к РФЭС спектроскопии: 1 – DIIMFP; 2 – PES (*T* = 1000°C).

данной процедуры выполним на основе метода парциальных интенсивностей (см. [8, 9]):

$$Q(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi) = Q_0(\mu_0, \mu, \varphi) \delta(\Delta) +$$

+ $\sum_{k=1}^{\infty} Q_k(\mu_0, \mu, \varphi) x_{in}^k(\Delta),$ (1)

где $x_{in}^k(\Delta) = \int_0^\Delta x_{in}(\Delta - \varepsilon)x_{in}^{k-1}(\varepsilon)d\varepsilon$ – вероятность потерять энергию Δ в результате *k* последовательных актов неупругого рассеяния, $\theta_0 = \arccos \mu_0$, $\theta = \arccos \mu$ – полярные углы влёта и вылета частиц, отсчитываемые от нормали к поверхности мишени, φ – азимутальный угол. Методика рас-

МИКРОЭЛЕКТРОНИКА том 49 № 1 2020

чета парциальных интенсивностей – $Q_k(\mu_0, \mu, \varphi)$ представлена в работе [9].

Для отыскания сечений $x_{in}(\Delta)$, следуя формуле (1), избавимся от первого слагаемого, которое описывает электроны, которые вышли в вакуум, не испытав на своем пути неупругих рассеяний.

Подчеркнем, что из РФЭС спектра, см. рис. 6, вычтен пик электронов, эмитированных без потерь энергии с 1s уровней атомов углерода, не состоящих в химической связи. Спектр, представленный на рис. 6, стал более информативным по сравнению со спектрами, представленными на рис. 5, поскольку интенсивность вычтенного пи-



Рис. 8. Зависимости от температуры термообработки образцов оксида графена: *a*) интенсивностей потерь энергии фотоэлектронов на возбуждение π-плазмонных колебаний (верхний) и электропроводности (нижний); *б*, *в*) плотность образцов.

ка на порядок превышает интенсивности других особенностей спектра. Из указанных особенностей в спектре на рис. 6 выделяются пики с С 1s, находящегося в химической связи с кислородом: C–O и O=C–OH. Сравнивая рис. 5a с рис. 5δ , в может показаться, что пик C–O исчез, но рис. 6 опровергает это представление, пик С–O сохраняется и при температуре отжига 1000°C. Видно, что пик O=C–OH исчезает при температуре отжига 600°C.

После вычитания всех пиков, сформированных электронами с С 1s и вышедших в вакуум без неупругих потерь энергии, получаем спектр электронов, который определяет законы потерь энергии, который определяет аллотропную разновидность углерода.

Из сравнения сечения на рис. 7 и функции потерь энергии на рис. 4 следует, что исследуемый материал в наномасштабе наиболее соответствует структуре графита, но его плотность (см. рис. 8*в*) более чем в четыре раза меньше плотности графита. Интересной особенностью полученных сечений является их практическое совпадение с энергетическим спектром (см. рис. 7), что указывает на пренебрежимо малый вклад многократных неупругих рассеяний в РФЭС сигнал для потерь энергии от нуля до 30 эВ отсчитываемых от энергии 1s пика.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрены два подхода к анализу углеродосодержащих образцов, основанных на расшифровке энергетических спектров РФЭС. Тралиционный первый полхол основан на PSA. Эффективен PSA в случаях, когда выполняется критерий Релея. В настоящей работе PSA анализ позволил выполнить послойный анализ алмазоподобных покрытий сложного состава; определить относительные концентрации карбида и оксида вольфрама. В работе высказано сомнение в возможности определении процентного содержания углерода в sp² и sp³ гибридизациях в рамках PSA XPS в условиях нарушения критерия Релея. Если взглянуть на рис. 4. то можно заключить, что сушествует разительное различие в законах потерь энергии электронов в графите (sp² гибридизация) и алмазе (sp³ гибридизация) и возникает желание использовать второй подход, основанный на анализе широкой области РФЭС спектра, целью которого является восстановление дифференциального сечения неупругих потерь энергии электронов – $x_{in}(\Delta)$. Использование второго подхода для анализа алмазоподобных покрытий сложного состава не даст результата, поскольку процентное содержание углерода в них составляет менее 50%. Законы потерь энергии электронов в материале покрытий и определяющая эти законы величина $x_{in}(\Delta)$ заметно отличаются от тех, что представлены на рис. 4 и характерны для углерода.

Второй подход демонстрирует свою эффективность, когда мы рассматриваем образцы, основным материалом которого является углерод. В работе это продемонстрировано на примере анализа образцов, получаемых при термическом восстановлении оксида графена. Величины неупругих сечений $x_{in}(\Delta)$, определенные из РФЭС спектров образцов, термически восстановленных при различных температурах из восстановленного оксида графена, указывают: 1. отсутствие π плазмонного пика, характерного при наличии sp² гибридизации, до температур отжига в 200°С, рост указанного пика с ростом температуры отжига (см. рис. 8*a*); 2. сечения $x_{in}(\Delta)$ для образцов восстановленного оксида графена с температурами отжига превышающими 400°С наиболее близки к сечениям графита (см. рис. 4).

Работа была выполнена в рамках Госзадания 3.1414.2017/ПЧ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hoffman S*. Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science. // Springer Berlin Heidelberg, 2012. P. 528.

https://doi.org/10.1007/978-3-642-27381-0

- Tougaard S., Surface nanostructure determination by x-ray photoemission spectroscopy peak shape analysis // J. Vac. Sci. Tech. A. 1996. V. 14(3). P. 1415–1423. https://doi.org/10.1116/1.579963
- Kaplya P.S., Afanas'ev V.P., Influence of Elastic-Scattering Processes on an X-Ray Photoelectron Spectroscopy Signal: Effect of the Underlying Surface // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2017, V. 11(5). P. 963–968. https://doi.org/10.1134/S1027451017050056
- Walton J., Wincott P., Fairley N., Carrick, A. Peak Fitting with CasaXPS: A Casa Pocket Book // Knutsford, UK: Accolyte Science, 2010.
- Hummers W.S., Offeman R.E., Preparation of Graphitic Oxide // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 1339 https://doi.org/10.1021/JA01539A017
- 6. *Moulder J., Stickle W., Sobol P., Bomben K.,* Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy // Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, 1995.
- Fan Y., Fitzgerald A.G., John P., Troupe C.E. and Wilson J.I.B., X-ray photoelectron spectroscopy studies of CVD diamond films // Surf. Interface Anal. 2002. V. 34. P. 703–707. https://doi.org/10.1002/SIA.1392
- Afanas'ev V.P., Golovina O.Yu., Gryazev A.S., Efremenko D.S., Kaplya P.S., Photoelectron spectra of finitethickness layers // J. Vacuum Science & Technology B, 2015, V. 33. P. 03D101. https://doi.org/10.1116/1.4907228
- Afanas'ev V.P., Efremenko D.S., Kaplya P.S., Analytical and numerical methods for computing electron partial intensities in the case of multilayer systems // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2016, V. 210. P. 16–29. https://doi.org/10.1016/J.ELSPEC.2016.04.006
- 10. Афанасьев В.П., Ефременко Д.С., Прямое численное восстановление сечений неупругого рассеяния из спектров REELS и ISS // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2011. № 4. С. 77–84.
- 11. Booth N., Smith A.S. Infrared Detectors // Goodwin House Publishers, New York & Boston, 1997. P. 241–248.
- Davis A.R., Bush C., Harvey J.C., Foley M.F. Fresnel lenses in rear projection displays // SID Int. Symp. Digest Tech. Papers, 2001. V. 32(1). P. 934–937. https://doi.org/10.1889/1.1832025.
- Van Derlofske J.F. Computer modeling of LED light pipe systems for uniform display illumination // Proc. SPIE 4445, 2001. P. 119–129. https://doi.org/10.1117/12.450035
- 14. Myhrvold N. Confessions of a cybershaman // Slate, 1997.
- 15. Jones C.J. Director, Miscellaneous Optics Corporation, interview, Sept. 23, 2011.