

# Химическое состояние атомов углерода на поверхности наноалмазных частиц

© А.П. Дементьев, К.И. Маслаков

Российский научный центр „Курчатовский институт“,  
123182 Москва, Россия

E-mail: a.dem@ru.net

Проведено изучение химического состояния атомов углерода на поверхности наноалмазных частиц методом электронной Оже-спектроскопии. Согласно нашей интерпретации Оже-спектров наноалмазных частиц, атомы углерода в последних находятся в том же состоянии, что и в графите, т.е.  $\sigma_s^1\sigma_p^2\pi^1$ , но со смещенным энергетическим положением  $\pi$ -зоны ниже уровня Ферми на 1 eV. Поверхность наноалмазных частиц является инертной по отношению к окружающей среде.

## 1. Введение

Выращивание алмазных пленок из газовой фазы имеет ряд проблем. Одна из них заключается в неопределенности начала роста на кремниевой подложке. Нанесение наноалмазных частиц (НАЧ), или nanodiamonds (ND), на поверхность кремния позволяет значительно сократить время нуклеации [1,2]. Эти данные позволяют предполагать, что на поверхности НАЧ атомы углерода находятся в некотором химическом состоянии  $C_d$ , которое способствует зарождению и росту алмаза. В связи с этим идентификация этого химического состояния представляет интерес для понимания механизма выращивания алмаза из газовой фазы. Идентификация химического состояния в данном случае означает установление типа связей в терминах  $sp^2$ - или  $sp^3$ -гибридизации. Естественно, что все это имеет смысл только для самых верхних слоев НАЧ, так как рост алмазных пленок, по-видимому, идет через взаимодействие атомов и радикалов с поверхностью. Поверхность НАЧ исследовалась методами РФЭС, УФЭС и рамановской спектроскопии [3], однако четкого вывода о типе гибридации углерода в верхнем слое НАЧ в этой работе сделано не было.

Оже-спектры атомов углерода (СКVV) имеют характерные структуры для  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизованных состояний [4–8]. Это обусловлено тем, что структура Оже-спектра зависит от энергетического положения занятых состояний в валентной зоне и от делокализации дырок в процессе Оже-релаксации. Кроме того, информационная глубина этого метода оценивается в два монослоя [9]. Следовательно, он является наиболее привлекательным для изучения химического состояния атомов углерода в самых верхних слоях углеродных пленок. Однако в настоящее время Оже-спектроскопия атомов углерода изучена недостаточно, и поэтому для идентификации химического состояния атомов в каждом конкретном случае требуется проводить и идентификацию спектральных особенностей на основе структуры валентной зоны.

В связи с этим цель данной работы состоит в определении химического состояния атомов углерода на поверхности НАЧ на основе интерпретации Оже-спектров.

## 2. Эксперимент

Работа выполнена на электронном спектрометре МК II фирмы VG Scientific с рентгеновским возбуждением Оже-эмиссии. Исследованы образцы Киевского института сверхтвердых материалов, Снежинска и Красноярска. Порошок наноалмаза размешивался в спирте с использованием ультразвука. В раствор помещалась кремниевая пластина на расстоянии 1 mm от поверхности. После высушивания на воздухе на пластине образовывалось сплошное покрытие. При такой подготовке в образце присутствовали спирт, вода и различные газы из воздуха. Удаление этих адсорбатов осуществлялось в препаративной камере спектрометра при длительной откачке около 4 h при комнатной температуре или с подогревом до 600 K. В препаративной камере располагалась вольфрамовая нить с нагревом до 2300 K для получения атомарного водорода из  $H_2$  или атомов углерода из  $CH_4$ . Остаточное давление в камере анализа и препаративной камере составляло  $5 \cdot 10^{-10}$  Torr. Перемещение образца между камерами осуществлялось через шлюз. Условия записи спектров: энергия пропускания 50 eV, шаг записи 0.25 eV.

Исследованы следующие образцы.

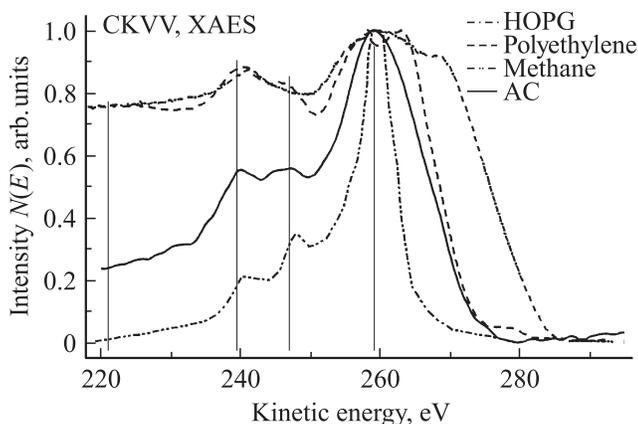
- 1) НАЧ до и после обработки *in-situ* атомами водорода и нагревом до 1100 K.
- 2) Природный алмаз (110) после обработки *in-situ* атомами водорода при 1000 K.
- 3) Природный алмаз (110) после *ex-situ* обработки атомами водорода на ростовой установке ASTeX-PDS19 в течение 8 min при 1100 K в условиях роста, но без  $CH_4$ .
- 4) После прерывания процесса выращивания алмаза в установке ASTeX-PDS19.

## 3. Результаты и обсуждение

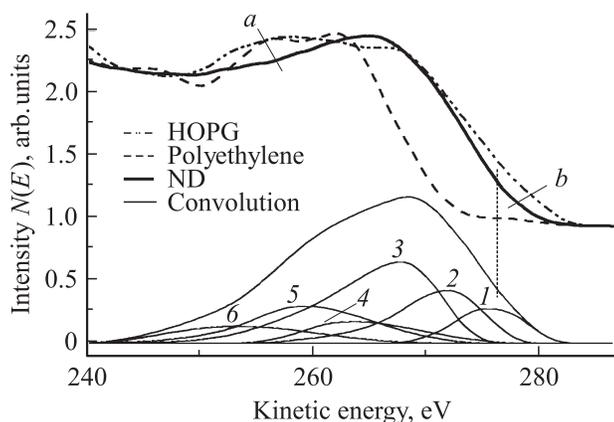
Из результатов исследования методом РФЭС (XPS) оксидов и металлов известно, что на их поверхности всегда имеются углеродосодержащие молекулы, адсорбированные из окружающей среды (adventitious carbon — AC). Обнаружить эти загрязнения на поверхности углеродных материалов по спектру C1s XPS трудно или невозможно.

На рис. 1 показано сравнение Оже-спектров стандартов с  $sp^2$ - $sp^3$ -связями со спектром углеродсодержащего загрязнения на кремнии. Образцы высокоориентированного графита (HOPG), полиэтилена и фуллерены приготовлены на воздухе. Спектры этих образцов имеют значительные отличия. Спектр АС по структуре совпадает со спектром полиэтилена, что является основанием для идентификации связей в АС как  $sp^3$ . Различие низкоэнергетических частей этих спектров может быть объяснено тем, что молекулы АС не полностью связаны с твердым телом, а имеют оборванные связи (dangling bonds). Очевидно, если бы поверхности полиэтилена, фуллерена и HOPG были покрыты АС, то их спектры совпадали бы со спектром АС.

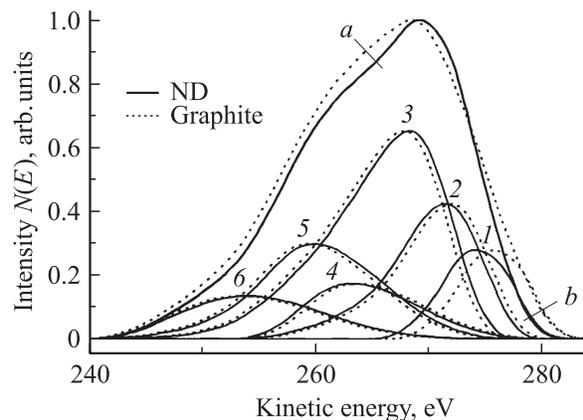
Необходимо иметь в виду, что информационная глубина Оже-спектров углерода составляет 1–2 монослоя. Спектр, характерный для АС, мы наблюдали только на



**Рис. 1.** Сравнение экспериментальных Оже-спектров HOPG, полиэтилена, метана и адсорбированного углерода на Si подложке.



**Рис. 2.** Сравнение экспериментальных Оже-спектров HOPG, полиэтилена и НАЧ (ND) с самосверткой плотности состояний валентной зоны графита: 1 —  $\pi * \pi$ , 2 —  $\sigma_p * \pi$ , 3 —  $\sigma_p * \sigma_p$ , 4 —  $\pi * \sigma_s$ , 5 —  $\sigma_p * \sigma_s$ , 6 —  $\sigma_s * \sigma_s$ . *a* и *b* указывают места наиболее характерных отличий экспериментального Оже-спектра нанодiamondа от экспериментального Оже-спектра графита.



**Рис. 3.** Сравнение самосвертки плотности состояний валентной зоны графита и НАЧ (ND) ( $\pi$ -зона сдвинута на 1 eV ниже уровня Ферми). Обозначения кривых 1–6, как на рис. 2. *a* и *b* указывают места наиболее характерных отличий расчетных спектров нанодiamondа от расчетных спектров графита.

образцах с  $sp^2$ -связями (меламин ( $C_3N_6H_6$ ) и  $CN_x$ -пленки). Это свидетельствует о том, что АС присутствует на поверхности углеродных соединений с азотом.

На рис. 2 показано сравнение Оже-спектра углерода НАЧ со спектрами полиэтилена и HOPG. Форма Оже-спектра НАЧ, представленная на рис. 2, наблюдалась во всех экспериментах 1–4. Это свидетельствует о том, что во всех случаях 1–4 на поверхности реализуется одно и то же химическое состояние атомов углерода и оно инертно по отношению к АС.

Для того чтобы определить тип химической связи в этом состоянии атомов углерода, необходимо идентифицировать Оже-спектр. На рис. 2 показано сравнение экспериментальных Оже-спектров НАЧ и HOPG с теоретическим спектром, полученным самосверткой плотности состояний графита из работы [10]. Моделированием экспериментального спектра установлено, что электронная структура атомов углерода в НАЧ такая же, как и в графите —  $\sigma_s^1 \sigma_p^2 \pi^1$ ; при этом, однако, необходимо сделать два предположения: либо исключить самосвертку  $\pi * \pi$ , либо сместить положение  $\pi$ -зоны на 1 eV ниже уровня Ферми. Последнее допущение позволяет получить лучшее согласие с экспериментом (рис. 3).

#### 4. Заключение

1) Структуры  $N(E)$  СКВВ Оже-спектра НАЧ и природного алмаза (110) после обработки атомами водорода совпадают и значительно отличаются от спектров стандартов с  $sp^2$ - и  $sp^3$ -связями.

2) Согласно нашей интерпретации  $N(E)$  СКВВ Оже-спектра НАЧ, атомы углерода на поверхности НАЧ имеют ту же электронную конфигурацию, что и в графите —  $\sigma_s^1 \sigma_p^2 \pi^1$ , но со смещением  $\pi$ -уровня на 1 eV глубже от уровня Ферми.

3) Химическое состояние атомов углерода на поверхности НАЧ является неактивным по отношению к атмосферным загрязнениям. Значительная адсорбция газа наноалмазным порошком, по-видимому, обусловлена большой поверхностью, как в случае молекулярных сит, а не химическим взаимодействием.

## Список литературы

- [1] A.A. Smolin, V.G. Ralchenko, S.M. Pimenov, T.V. Kononenko, E.N. Loubnin. *Appl. Phys. Lett.* **62**, 3449 (1993).
- [2] V.I. Konov, A.A. Smolin, V.G. Ralchenko, S.M. Pimenov, E.D. Obratsova, E.N. Loubnin, S.M. Metev, G. Sepold. *Diamond and Related Materials* **4**, 1073 (1995).
- [3] E. Maillard-Schaller, O.M. Kuettel, L. Diederich, L. Shlapbach, V.V. Zhirnov, P.I. Belobrov. *Diamond and Related Materials* **8**, 805 (1999).
- [4] T.W. Haas, J.T. Grant, G.J. Dooley. *J. Appl. Phys.* **43**, 1853 (1972).
- [5] P.G. Lurie, J.M. Wilson. *Surf. Sci.* **65**, 476 (1977).
- [6] G. Speranza, N. Laidani, L. Galliari, M. Anderle. *Diamond and Related Materials* **8**, 517 (1999).
- [7] A. Dementjev, K.I. Maslakov, O.O. Zabusov. *New Diamond and Frontier Carbon Technology* **12**, 15 (2002).
- [8] L. Galliari, G. Speranza, J.C. Lascovitch, A. Santoni. *Surf. Sci.* **501**, 253 (2002).
- [9] C.J. Powell, A. Jablonski. *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database-Version 1.1* National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg, MD (2000).
- [10] J.S. Murday, B.J. Danlap, F.L. Hutson, P. Oelhafen. *Phys. Rev. B* **24**, 4764 (1981).