

УДК 546.26-162+539.3

©1995

## ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКИ НА РЕНТГЕНОВСКИЕ ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ГРАФИТА

*Л.А.Песин, Е.М.Байтингер, И.В.Грибов,  
В.Л.Кузнецов, О.Б.Соколов*

Челябинский государственный педагогический институт,  
454080, Челябинск, Россия

(Поступила в Редакцию 12 октября 1994 г.)

В окончательной редакции 1 марта 1995 г.)

Измерены рентгеновские ( $Al K_{\alpha}$ ) фотоэлектронные спектры валентных, остовных и оже-электронов образца сильно ориентированного пиролиитического графита и образцов, полученных в результате его бомбардировки ионами. Для облучения использовались ионы аргона и газов, содержащихся в воздухе, имеющие энергию 1200 eV. Независимо от рода ионов бомбардировка приводит к сходным изменениям формы спектров, отражающим модификацию электронного строения за счет перераспределения вкладов волновых функций различной симметрии в гибридные орбитали атомов углерода. Анализ энергетического положения особенностей спектров остовных электронов углерода показывает, что дальний ( $\sim 60$  eV) спутник сформирован  $1s_{\alpha}$ -электронами, двукратно испытывавшими характеристические потери энергии при выходе из образца. Обнаружена чувствительность интегральных интенсивностей спектров к изменениям атомного упорядочения, вызванным бомбардировкой.

Модификация электронной и кристаллической структуры углеродных тел при воздействии излучений различной природы является предметом многих исследований (см., например, [1-4]). Однако отсутствуют работы по комплексному изучению влияния ионной бомбардировки на рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) валентных, остовных и оже-электронов графита. Между тем анализ спектров различных групп фото- и оже-электронов дает возможность получать взаимодополняющую информацию об электронной структуре твердых тел. Кроме того, воздействие ионов на образец, проводимое непосредственно в камере РФЭС-спектрометра без смещения образца относительно источника рентгеновских квантов и при фиксированном режиме его работы, позволяет изучить изменения интегральных интенсивностей (ИИ) спектров, отражающие модификацию характера атомной гибридизации валентных электронов [5] в результате ионной бомбардировки.

Для исследования был выбран образец сильно ориентированного пиролиитического графита (СОПГ), электронная структура которого достаточно хорошо изучена [6]. Измерения проведены с помощью магнитного спектрометра ЭСИФМ-4 [7]. Возбуждение спектров осуществ-

влялось алюминиевым  $K_{\alpha}$ -излучением, отфильтрованным алюминиевой фольгой (1486.6 eV). Система откачки обеспечивала безмасляный вакуум. Давление остаточных газов при измерениях не превышало  $1 \mu\text{Pa}$ . Поскольку ожидалось, что ионная бомбардировка за счет наведения дефектов в кристаллической решетке графита будет создавать неравновесные, способные модифицироваться с течением времени углеродные структуры, возникла необходимость достаточно быстрой регистрации спектров. Главная же причина, по которой мы добивались существенного увеличения скорости счета при регистрации, вытекает из поставленной задачи получения надежных результатов измерения ИИ. Для этого мы увеличили энергию пропускания анализатора до 320 eV, пожертвовав разрешением, которое составляло при данных измерениях 3 eV, поскольку детальный анализ особенностей тонкой структуры спектров не входил в задачу исследования.

Для бомбардировки ионами в камеру напускался газ (аргон или воздух) до давления 50 mPa. Ионная пушка создавала поток ионов, энергия которых составляла 1200 eV при токе через образец  $20 \mu\text{A}$ . Облучение производилось фокусированным пучком диаметром 3 mm, перемещающимся в режиме телевизионного раstra (50 кадров по 625 строк в секунду) по всей поверхности образца ( $10 \times 10 \text{ mm}^2$ ) в течение 10 min в случае аргона (две экспозиции по 5 min каждая) и 8 min в случае воздуха.

Обзорные спектры позволяют контролировать химический состав исходной поверхности и его изменения в результате ионного травления. Данные, полученные из анализа обзорных спектров, представлены в табл. 1. Атомные концентрации аргона, азота и кислорода определены из интегральных интенсивностей  $2p$ -линий аргона и  $1s$ -линий остальных элементов с использованием литературных данных о сечениях фотоионизации этих уровней [8].

Анализ результатов, представленных в табл. 1, показывает нелинейную связь количества атомов примеси на поверхности образцов и временем облучения аргоном. Ионы азота и кислорода значительно более эффективно внедряются в графит, чем ионы аргона.

Таблица 1

Концентрация примесей на поверхности исходного и облученного ионами СОПГ

Образец	Время облучения, min	Концентрация, at. %		
		Аргон	Азот	Кислород
Исходный	0	0	0	0.3
Облучен ионами аргона	5*	0.6	0	0.5
	10*	0.7	0	0.6
	10**	0.5	0	0.6
Облучен ионами газов воздуха	8*	0	1.9	1.1
	8**	0	1.7	1.4

\* Сразу после ионной бомбардировки.

\*\* Спустя 40 часов выдержки образца в камере спектрометра после облучения ионами.



Рис. 1. Спектры валентных электронов исходного (1) и облученных ионами аргона (2) и ионами газов воздуха (3) образцов СОПГ, а также их разностные спектры (4, 5).

На рис. 1 представлены спектры валентных электронов исходного СОПГ (кривая 1), СОПГ, подвергнутого в течение 10 min бомбардировке ионами аргона (кривая 2) и восьмиминутному облучению ионами газов, содержащихся в воздухе (кривая 3). Перед измерениями РФЭС облученные образцы выдерживались в течение 40 часов в камере спектрометра. В дальнейшем образцы для краткости обозначим соответственно нумерации кривых на рис. 1 (1-3). Отметим, что спектр образца № 1 хорошо соответствует многочисленным литературным данным (см., например, [6]).

Из рис. 1 видно, что наиболее сильно влияние облучения ионами на форму спектров проявляется при энергиях связи в интервале 10-15 eV. Этот вывод подтверждается анализом разностных спектров образцов № 2, 1 и № 3, 1 (соответственно кривые 4, 5), приведенных также на рис. 1. Кроме отмеченного максимума (10-15 eV) разностные спектры имеют заметную особенность вблизи 25 eV, а также демонстрируют увеличение интенсивности фона неупругого рассеяния при больших энергиях связи. На рис. 1 и последующих рисунках описываемые в тексте особенности спектров отмечены вертикальными штриховыми линиями.

При интерпретации изменений формы спектров валентных электронов необходимо иметь в виду, что, согласно [8], энергии связи 3p- и 3s-состояний аргона составляют как раз 12 и 25 eV соответственно. Близки к этим значениям энергии связи 2p- и 2s-состояний азота и кислорода. Однако мы не исключаем того, что некоторый вклад в модификацию спектров валентных электронов графита при облучении ионами вносят эффекты изменения взаимного упорядочения атомов углерода.

На рис. 2 приведены спектры оже-электронов образцов № 1-3 (нумерация кривых и образцов совпадает). Кривые 4 и 5 на этом рисунке представляют разностные оже-спектры соответственно образцов № 1,

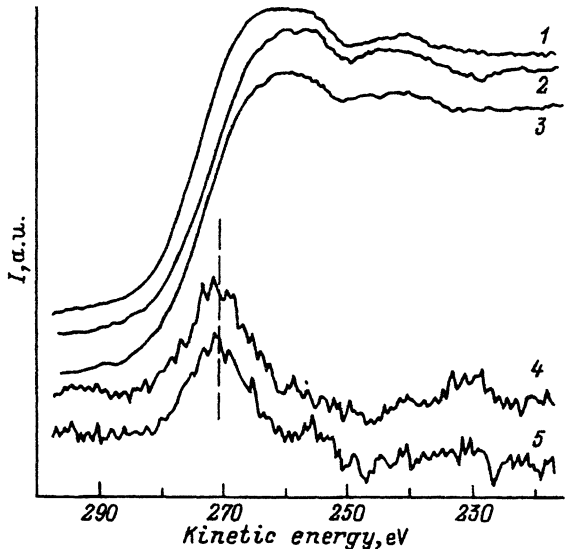


Рис. 2. Спектры оже-электронов исходного (1) и облученных ионами аргона (2) и ионами газов воздуха (3) образцов СОПГ, а также их разностные спектры (4, 5).

2 и № 1, 3. Из рис. 2 видно, что независимо от рода бомбардирующих ионов наибольшие изменения формы спектров ионное травление производит при энергиях вблизи 15–16 eV от высокоэнергетического края оже-линий углерода. Поскольку оже-спектры являются самосверткой валентных состояний [9], это означает, что наиболее существенные изменения их плотности, вызванные ионной бомбардировкой, происходят в области энергий связи, приблизительно вдвое меньшей, т.е. 7.5–8 eV.

Результаты, представленные на рис. 2, свидетельствуют в пользу того, что электронное строение поверхности образца претерпевает изменения в процессе ионной бомбардировки. Качественное подтверждение данному факту можно получить из анализа спектров основных электронов, которые приведены на рис. 3 (нумерация кривых и образцов совпадает). Из сравнения спектров ясно, что облучение подавляет интенсивность  $\pi$ -плазмона [10]. На рис. 3 (кривая 1) он выглядит как наплыв справа у основания  $C1s$ -линии, не разрешаясь с последней вследствие большой энергии пропускания анализатора. При энергии пропускания 100 eV  $\pi$ -плазмон и остоновая линия образца исходного СОПГ отчетливо разрешены [11].

Ширина  $C1s$ -линий на половине высоты (ШПВ) и положения максимумов этих линий ( $E_c$ ) определены для изученных образцов с погрешностью 0.05 eV при многократных независимых измерениях и представлены в табл. 2. Исключение представляют данные по энергетическому положению максимума  $C1s$ -линии образца № 2: они имеют значительный разброс и отклоняются от среднего значения на 0.2 eV.

Из табл. 2 следует, что бомбардировка ионами приводит к уширению остоновых линий углерода и смещению их максимумов в сторону больших энергий связи. Первый из этих эффектов выражен сильнее при травлении ионами газов воздуха, второй — при травлении ионами аргона, хотя, казалось бы, вследствие химического сдвига  $C1s$ -линии за счет связи части атомов углерода с кислородными атомами оба эффекта должны проявляться ярче в образце № 3, где таких атомов существенно больше.

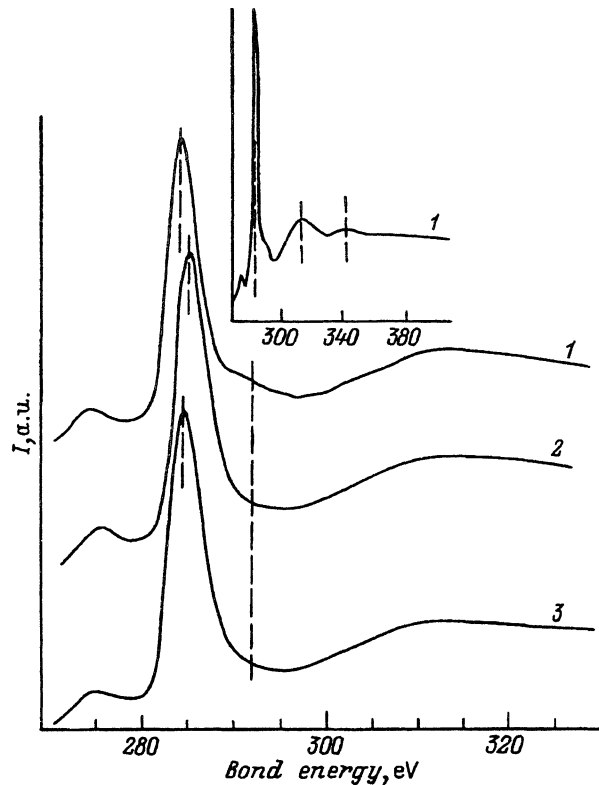


Рис. 3. Спектры остовных электронов исходного (1) и облученных ионами аргона (2) и ионами газов воздуха (3) образцов СОПГ.

На вставке на рис. 3 показан фрагмент обзорного спектра образца № 1 в интервале энергий связи 270–410 eV. Из приведенного фрагмента видно, что при энергиях связи, больших 295 eV, существуют два широких спутника C1s-линии. Качественно подобную спутнитную структуру образуют также спектры остовных электронов образцов № 2, 3. Обычно в литературе анализируется ближний к C1s-линии спутник, происхождение которого связано с характеристическими потерями энергии остовными электронами в результате процессов, имеющих достаточно сложную природу [11]. Происхождение второго из них не анализируется, хотя существуют экспериментальные свидетельства его существования [12].

Таблица 2

Параметры спектров остовных электронов исходного и облученного ионами СОПГ

Номер образца	ШПВ, eV	$E_c$ , eV	$E_1$ , eV	$E_2$ , eV
1	3.65	284.3	314.1	343.1
2	3.88	285.1	313.3	340.9
3	4.14	284.6	312.9	339.3

При бомбардировке ионами происходит модификация спектров облучаемых сателлитов: облучение приводит к смещению максимумов этих спектров в сторону меньших энергий связи. Данные об энергетических положениях максимумов интенсивности первого ( $E_1$ ) и второго ( $E_2$ ) сателлитов остовных линий исследованных образцов также помещены в табл. 2. Погрешность определения этих параметров составляет 0.4 eV.

Из данных табл. 2 следует, что энергетический интервал между максимумами C1s-линии и второго сателлита близок к удвоенному значению интервала между максимумами C1s-линии и первого сателлита. Это позволяет предположить, что ворой сателлит сформирован остовными электронами, дважды испытавшими характеристические потери энергии при выходе из образца. Спектральный анализ этого сателлита может явиться перспективным методом оценки состояния структуры образцов на различной глубине от поверхности. Однако уже сейчас полученные результаты позволяют констатировать, что ионное травление приводит к модификации атомного упорядочения вблизи поверхности.

Дополнительную информацию о влиянии ионного травления на кристаллическую структуру и электронное строение графита дает анализ ИИ РФЭС. Поскольку все известные типы структур твердого углерода имеют качественно одинаковое строение остовных оболочек, естественно взять ИИ спектров остовных электронов в качестве внутреннего нормировочного стандарта [5]. ИИ спектров остовных электронов измерялись до и после накопления спектров валентных и оже-электронов каждого образца. Нормированная ИИ последних спектров вычислялась как отношение их площадей в интервалах энергий связи соответственно 0–20 и 1200–1238 eV к площади спектров остовных электронов в интервале 278–329 eV (C1s-линия и первый сателлит) после вычета постоянных составляющих фона. Измерения показали хорошую (в пределах 5%) воспроизводимость значений нормированных ИИ. Эти значения для спектров валентных ( $I_V$ ) и оже-электронов ( $I_A$ ) представлены в табл. 3. Из этой таблицы видны существенно превышающие указанную погрешность увеличение  $I_V$  и уменьшение  $I_A$  в результате воздействия ионов, причем интенсивность оже-спектров является более чувствительным к бомбардировке параметром. Согласно [5], изменение  $I_V$  свидетельствует об образовании в образце фрагментов структуры с иным, чем у графита, характером гибридизации валентных электронов, хотя нельзя исключить и вклад состояний примесных атомов в интервале энергий связи 0–20 eV в увеличение  $I_V$  при бомбардировке.

Таблица 3

Нормированные ИИ спектров валентных и оже-электронов исследованных образцов

Номер образца	$I_V \cdot 10^2$	$I_A \cdot 10$
1	1.9	2.5
2	2.3	1.8
3	2.1	2.1

Полученные в данной работе результаты позволяют сделать вывод о том, что значительные изменения РФЭС графита в результате ионной бомбардировки отражают модификацию электронного строения за счет перераспределения вкладов  $s$ - и  $p$ -подобных волновых функций в гибридных орбиталях атомов углерода.

#### Список литературы

- [1] Steffen H.J., Roux C.D., Marton D., Rabalais J.W. Phys. Rev. **B44**, 8, 3981 (1991).
- [2] Le Moel A., Durand J.P., Balanzat E. Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res. **B18**, 59 (1986).
- [3] Баранов А.Н., Зеленков А.Г., Кулаков В.М. Атом. энергия **46**, 5, 329 (1979).
- [4] Marton D., Boyd K.J., Lytle T., Rabalais J.W. Phys. Rev. **B48**, 10, 6757 (1993).
- [5] Кугеев Ф.Ф., Байтингер Е.М., Тетерин Ю.А., Гагарин С.Г. ХТТ, 3, 120 (1991).
- [6] Байтингер Е.М. Электронная структура конденсированного углерода. Свердловск (1988). 152 с.
- [7] Соколов О.Б., Кузнецов В.Л. Развитие экспериментальных возможностей метода электронной спектроскопии с использованием магнитного анализатора. Челябинск (1990). 56 с.
- [8] Elliott I., Duyle C., Andrade J.D. J. Electr. Spectrosc. & Relat. Phenom. **28**, 303 (1983).
- [9] Песин Л.А., Байтингер Е.М., Кузнецов В.Л., Соколов О.Б. ФТТ **34**, 6, 1734 (1992).
- [10] Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д Бриггс и М.П. Сих. М. (1987). 598 с.
- [11] Песин Л.А., Байтингер Е.М., Кузнецов В.Л., Соколов О.Б. ФТТ **35**, 8, 2262 (1993).
- [12] Kudryavtsev Yu.P., Evsyukov S.E., Babaev U.G., Guseva M.B., Khvostov U.U., Krechko L.M. Carbon. **30**, 2, 213 (1992).