

УДК 535.215 : 538.971

© 1990

УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЕ ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ УГЛЕРОДНЫХ КОНДЕНСАТОВ

Б. В. Андриевский, В. Ю. Курляк, Ю. В. Косарчин,
Н. А. Романюк, В. С. Цыбульский, И. В. Стус,
И. В. Походзяева

Измерены фотоэлектронные спектры ($h\nu=10$ эВ) поликристаллических и аморфных конденсатов, полученных ионно-плазменным напылением углерода из дугового ряда между графитовыми электродами на дюралюминиевые подложки. Установлен характерный для sp^2 -гибридизации в графите максимум π -электронов валентной зоны, интенсивность и положение которого изменяются в зависимости от режимов нанесения конденсатов. Обсуждение результатов проведено с учетом экспериментальных и теоретических работ по другим физическим свойствам твердого углерода.

Углеродные твердые материалы представлены различными кристаллографическими модификациями. Их можно разделить на упорядоченные (алмаз, графит, карбин) и неупорядоченные (сажа, кокс, стеклоуглерод, микрокристаллический углерод, аморфный углерод, углеродные волокна, гидрогенизированный аморфный углерод) [1, 2]. Считается, что ряд неупорядоченных модификаций углерода построен из маленьких кристаллитов графита, беспорядочно ориентированных в объеме, и различие между этими веществами обусловлено разницей в размерах, форме, степени совершенства этих кристаллов. Так как различные модификации углеродных конденсатов имеют различную электронную структуру и ряд практически важных физических свойств, то представляют интерес исследования связи параметров УФ-фотоэлектронной эмиссии и атомной структуры таких конденсатов.

1. Получение образцов и методики измерений

Образцы углеродных конденсатов получены нами методом вакуумного ионно-плазменного напыления углерода. Структура полученных таким образом конденсатов определяется в основном температурой подложки и энергией осаждаемых частиц. Диапазон изменения температуры подложки, при которой производилось напыление, составлял 100—300 °С. Для подложек с температурой осаждения (100—150 °С) и энергий ионов углерода 50—60 эВ получались образцы серого оттенка, зеркально отражающие свет. Эти условия соответствовали условиям образования алмазоподобной фазы углерода [3]. При увеличении энергии ионов углерода до 100—200 эВ и температуры подложки до 200—300 °С результирующие покрытия приобретали черный оттенок и становились матовыми. Последние режимы согласуются с температурными условиями (240—260 °С) полной графитизации [4].

Следует отметить, что точно указать температуру подложки в процессе напыления образцов затруднительно, поскольку она определялась пирометрическим методом, а излучающая способность поверхности не была постоянной.

В результате исследования одного из образцов углеродных конденсатов на рентгеновском дифрактометре типа ДРОН-2 установлено, что термический отжиг ($t \approx 500^\circ\text{C}$) в течение 3 ч превращает в основном аморфную структуру в микрокристаллическую. Это соответствует тому известному факту, что при высоких температурах подложки формируется микрокристаллическая структура с большими графитообразными кластерами и sp^2 -гибридизацией орбиталей электронов, а при более низких — структура с мелкими кластерами преимущественной sp^2 -гибридизации и присутствием некоторой доли (до 5 %) sp^3 -гибридизации орбиталей [5, 6].

Известно, что УФ-фотоэлектронные спектры углеродных материалов отражают электронную структуру валентной зоны [2]. В случае возбуждения фотоэмиссии квантами излучения $h\nu = 10$ эВ и с учетом типичного

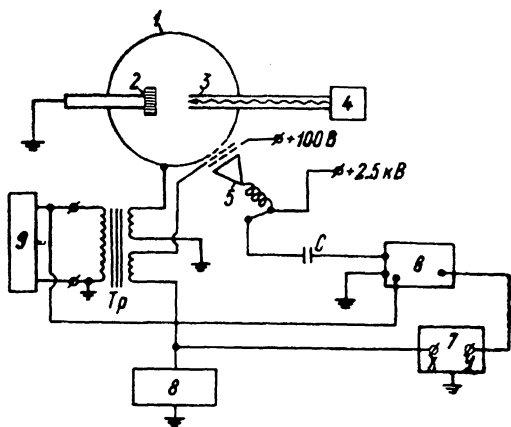


Рис. 1. Схема измерения фотоэлектронных спектров.

1 — экранирующая сфера, 2 — образец на металлическом штоке, 3 — стеклянный напылятор, 4 — лампа КрР-2-2, 5 — вторичный электронный умножитель типа ВЭУ-6, 6 — усилитель импульсов с синхронным детектором типа УПИ-1, 7 — двухкоординатный самописец типа Н306, 8 — блок формирования задерживающего напряжения, 9 — звуковой генератор.

значения работы выхода электронов из углеродных конденсатов $A \approx 5$ эВ глубина зондирования валентной зоны ΔE составляет, согласно уравнению Эйнштейна для фотоэффекта, $\Delta E = h\nu - A \approx 5$ эВ. Это значение ΔE соответствует возбуждению только π -электронов углерода в состоянии гибридизации sp^2 [7, 8]. При исследовании таких слабо связанных состояний валентной зоны УФ-возбуждение может оказаться более предпочтительным по сравнению с рентгеновским ($h\nu \sim 10^3$ эВ), поскольку в первом случае достигается значительно большее абсолютное энергетическое разрешение.

Измерения фотоэлектронных спектров углеродных конденсатов проводились в вакуумной установке ($P = 5 \cdot 10^{-5}$ Па) в условиях безмасленной откачки турбомолекулярным насосом типа 010 В 3500 006. Фотоэмиссия возбуждалась монохроматическим излучением резонансной линии тлеющего разряда в криптоновой лампе ($\lambda = 123.6$ нм) типа КрР-2-2 производства ГОИ (СССР). Фотоэлектронный спектр получали с помощью энергоанализатора задерживающего электрического поля с экранированным эмиттером [9] с применением техники синхронного детектирования потока импульсов из вторичного электронного умножителя типа ВЭУ-6 (рис. 1). Для уменьшения влияния внешних магнитных полей на движение фотоэлектронов энергоанализатор экранировали с помощью листового пермаллоя толщиной 2 мм, за счет чего напряженность остаточных магнитных полей уменьшалась более чем в 20 раз. В этих условиях расчетное разрешение энергоанализатора составляло $E \leq 0.1$ эВ [10].

Достаточно низкое сопротивление углеродных конденсатов ($R < < 10^5$ Ом) в сочетании со сравнительно небольшим потоком возбуждающих фотонов ($\Phi \sim 10^{13}$ с $^{-1}$) и типичным значением квантового выхода

фотоэмиссии ($\eta \sim 0.1$) исключало влияние заметной электрической зарядки ΔU на особенности фотоэлектронного спектра

$$\Delta U = R\eta\Phi e < 10^{-2} \text{ (В)}, \quad (1)$$

где e — заряд электрона.

Электропроводимость образцов углеродных конденсатов определенной толщины измерялась килоомметром с помощью прижимных медных контактов.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 2 показаны типичные фотоэлектронные спектры исследованных углеродных конденсатов и энергетическая схема, определяющая некоторые параметры образцов, приведенные на гистограмме (рис. 3). Возрастные номера образцов на рис. 2, 3 соответствует возрастанию средней температуры ($^{\circ}\text{C}$) их образования: 100 (1), 110 (2), 180 (3), 190 (4), 200 (5), 220 (6), 230 (7), 250 (8), 260 (9), 300 (10), $\Delta t = \pm 10^{\circ}\text{C}$.

Для всех полученных фотоэлектронных спектров характерен максимум в области 2.0—4.5 эВ кинетических энергий T фотоэлектронов. Согласно [2, 5], этот максимум связан с π -зоной валентных электронов графитового или аморфного углерода. Если сравнить фотоэлектронные спектры в данной работе ($h\nu = 10$ эВ) со спектрами, полученными возбуждением фотоэмиссии рентгеновским ($h\nu \sim 10^3$ эВ) и синхротронным излучением с энергией квантов $h\nu = 120$ эВ [2], то обращает на себя внимание различная четкость проявления в спектрах π -электронов. Слабосвязанные

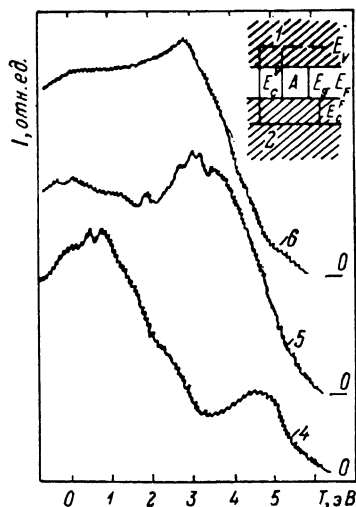


Рис. 2. Кривые распределения потока монохроматических фотоэлектронов I по кинетическим энергиям T некоторых образцов углеродных конденсатов при возбуждении фотоэмиссии квантами излучения $h\nu = 10$ эВ.

4, 5, 6 — номера образцов. На вставке — энергетическая структура полупроводника. 1 — с-зона, 2 — π -зона.

π -электроны в нашем случае проявляются в виде четких максимумов (рис. 2), в случае возбуждения квантами $h\nu = 120$ эВ — в виде незначительного наплыва на крыле более интенсивной полосы, в случае возбуждения рентгеновскими квантами $h\nu \sim 10^3$ эВ практически незаметны в фотоэлектронном спектре [2].

Отличные от нуля значения интенсивности I фотоэлектронных спектров для энергий $T \leq 0$ (рис. 2) связаны с фотоэмиссией от тормозящей сетки анализатора за счет рассеяния возбуждающего УФ излучения на исследуемых образцах и в дальнейшем не повлияют на основные выводы работы.

Из рис. 2, 3 следует, что параметры π -максимума в УФ-фотоэлектронном спектре углеродных конденсатов (энергетическое положение, относительная интенсивность) существенно зависят от их микроструктуры.

Можно констатировать, что для всех приведенных на гистограммах параметров не наблюдается строгих монотонных зависимостей от относительной температуры образования конденсатов (номер образца). Последнее связано с тем, что при образовании углеродных конденсатов существенно колебались их температура и скорость ионов углерода, из которых формировалась твердая фаза.

Одновременно наблюдаются тенденции к уменьшению параметров A , $E_c^{(F)}$, $E_c^{(V)}$ и увеличению электропроводимости σ при переходе от алмазообразных к графитообразным конденсатам. Эти результаты хорошо коррелируют с уменьшением ширины запрещенной зоны при переходе от аморфного углерода до графита [2, 5, 6] и совпадают по количественным оценкам электропроводимости с данными упомянутых работ.

Обращает на себя внимание хорошо наблюдаемая (рис. 3) корреляция между параметрами $E_c^{(F)}$, $E_c^{(V)}$, η и σ : изменения параметров $E_c^{(F)}$, $E_c^{(V)}$ и η синбатны между собой и антибатны изменениям электропроводимости σ . Синбатность изменений параметров $E_c^{(F)}$ и $E_c^{(V)}$ очевидна при условии относительного постоянства работы выхода фотоэлектронов A (рис. 3) исходя из определения этих характеристик. Антибатность изменений электропроводимости σ и энергий связи $E_c^{(F)}$ и $E_c^{(V)}$ π -электронов углерод-

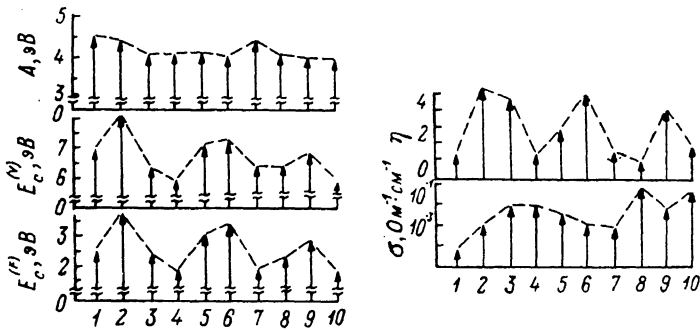


Рис. 3. Зависимости параметров фотоэлектронных спектров углеродных конденсатов от номера образца.

A — работа выхода; $E_c^{(F)}$ — энергия связи электронов относительно уровня Ферми E_F ; $E_c^{(V)}$ — энергия связи электронов относительно уровня вакуума E_V ; $\eta = I^{(\pi)}/h$ — относительная интенсивность максимума π -электронов в спектре ($I^{(\pi)}$ — интенсивность в максимуме π -электронов, h — коэффициент усиления блока δ на рис. 1).

ных конденсатов ранее не была установлена. Новым является также факт упомянутой корреляции относительной интенсивности максимума π -электронов η и параметров $E_c^{(F)}$, $E_c^{(V)}$.

Пропорциональность величин η и E_c можно объяснить таким образом. Известно, что в области энергий электронов от 1 до 10 эВ их длина свободного пробега уменьшается с ростом кинетической энергии [11]. Очевидно также, что интенсивность (относительный квантовый выход) фотоэмиссии возрастает с увеличением длины свободного пробега электрона. Согласно уравнению Эйнштейна, для фотоэффекта $h\nu = E_c^{(V)} + T$. Поэтому можно ожидать большей интенсивности максимума π -электронов η у тех углеродных конденсатов, для которых энергия связи E_c π -электронов больше.

Интересным результатом исследований, как было отмечено выше, является тенденция к уменьшению энергии связи π -электронов E_c при увеличении температуры образования конденсата и наличие корреляции энергии связи E_c и электропроводимости σ (рис. 3). Поскольку увеличение электропроводимости однозначно связывают с увеличением кластеров с преимущественной sp^2 -гибридизацией орбиталей (графитизация углерода) [2, 5, 6], то следует констатировать зависимость энергии связи валентных π -электронов от величины графитных кластеров, из которых состоит углеродный конденсат. Так как переход от графитообразных к алмазообразным аморфным углеродным конденсатам сопровождается понижением электропроводимости и увеличением плотности [2], то при этом должны происходить потеря корреляции π -электронов одного атомного слоя за счет разупорядочения плоских графитовых сеток и сближение функциональных характеристик π - и σ -электронов атомов углерода. Поскольку энергия связи валентных σ -электронов $E_c^{(F)} \approx 7$ эВ больше, чем энергия связи π -электронов $E_c^{(V)} \approx 3$ эВ [2], то предложенная качественная модель объясняет полученные в данной работе результаты по

зависимости положения максимума π -электронов от структуры углеродных конденсатов.

Предложенная интерпретация экспериментальных результатов нуждается в подтверждении расчетами плотности валентных электронных состояний для возможных моделей аморфного углерода. В работе [12] методом сильной связи рассчитана электронная зонная структура одной из моделей аморфного (микрористаллического) углерода, которая базируется на сохранении характерного для графита кристаллического порядка в отдельных атомных слоях. Хотя в [12] не рассчитывалась плотность валентных π -состояний, однако по виду энергетических зон можно сделать вывод, что полученные нами результаты по УФ-фотоэлектронных спектров не найдут объяснения в рамках этой модели. Видимо, необходимы расчеты других моделей аморфного углерода, в частности, исходя из кластерного подхода.

Список литературы

- [1] Мельниченко В. М., Сладков А. М., Никулин Ю. Н. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 5. С. 736—763.
- [2] Robertson J. // Adv. Phys. 1986. V. 35. N 4. P. 317—374.
- [3] Балаков А. В., Коншина Е. А. // Опт.-мех. промышл. 1982. № 9. С. 52—59.
- [4] Аксенов И. И., Вакула С. Н. и др. // Сверхтвердые материалы. 1980. № 3. С. 12—16.
- [5] O'Reilly E. D. // J. Non-Cryst. Sol. 1987. V. 97—98. Pt 2. P. 1095—1102.
- [6] Robertson J. // Philosophical Magazine Lett. 1988. V. 57. N 2. P. 143—148.
- [7] Tatar R. S., Rabū S. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. N 6. P. 4126—4141.
- [8] Соболев В. В., Немощкаленко В. В. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Киев, 1988. 423 с.
- [9] Pierce D. T., Distefano T. H. // Rev. Sci. Instr. 1970. V. 41. N 12. P. 1740—1742.
- [10] Белкинд А. И. Фотоэлектронная эмиссия из органических твердых тел. Рига, 1979. 218 с.
- [11] Seah M. P., Deuch W. A. // Surf. Interface Anal. 1979. V. 1. P. 1—11.
- [12] Gavrilenko V. J., Klyui N. J., Litovshenko V. G., Strelmitskii V. E. // Phys. St. Sol. (a). 1988. V. 145. N 1. P. 209—217.

Львовский государственный университет
им. И. Франко

Поступило в Редакцию
5 декабря 1989 г.
В окончательной редакции
17 апреля 1990 г.