

06.1;06.5

## Анализ углеродсодержащих материалов методом вторично-ионной масс-спектрометрии: содержание атомов углерода в $sp^2$ - и $sp^3$ -гибридных состояниях

© М.Н. Дроздов<sup>1</sup>, Ю.Н. Дроздов<sup>1</sup>, А.И. Охалкин<sup>1</sup>, П.А. Юнин<sup>1</sup>, О.А. Стрелецкий<sup>2</sup>, А.Е. Иешкин<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: drm@ipm.sci-nnov.ru

Поступило в Редакцию 11 декабря 2019 г.

В окончательной редакции 11 декабря 2019 г.

Принято к публикации 19 декабря 2019 г.

Исследуется новый подход к анализу углеродсодержащих материалов методом вторично-ионной масс-спектрометрии, позволяющий определять концентрацию атомов углерода в состояниях  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизации. В качестве основного параметра масс-спектров вторичных ионов, характеризующего концентрацию  $N(sp^3)$ , предложено использовать отношение интенсивностей кластерных вторичных ионов  $C_8/C_7$ . На основании измерений нескольких тестовых структур получена калибровочная зависимость  $N(sp^3)$  от отношения интенсивностей  $C_8/C_7$ . Измерены профили  $N(sp^3)$  образцов алмазоподобного углерода, выращенных на подложках алмаза и кремния, показавшие концентрацию  $N(sp^3)$  от 0.3 до 0.6 для разных режимов роста и неоднородное распределение концентрации  $N(sp^3)$  по толщине образцов.

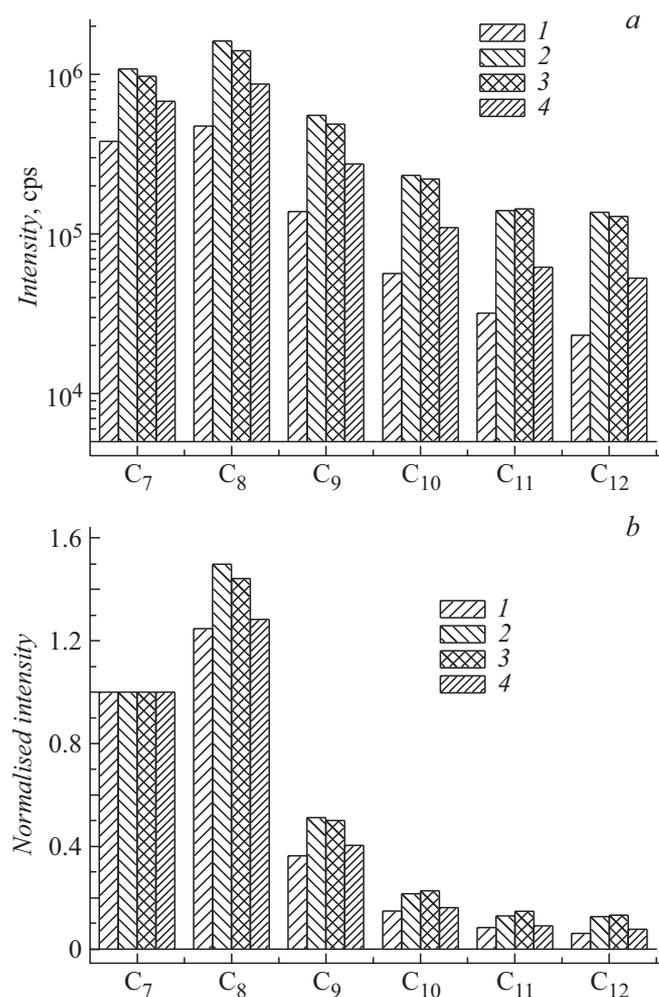
Ключевые слова: вторично-ионная масс-спектрометрия,  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизация.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.06.49164.18151

Основными методами анализа химического состава углеродсодержащих материалов являются спектроскопия характеристических потерь энергии электронов, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и рамановская спектроскопия [1]. Эти методы позволяют определять концентрацию атомов углерода в состояниях  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизации атомных орбиталей, с которой связаны основные свойства углеродных материалов. Поэтому данные методы оказываются востребованными для решения широкого круга задач технологии и исследования структур на основе углерода: алмазоподобного углерода (diamond-like carbon, DLC) [2,3], монокристаллического алмаза и эпитаксиальных пленок для алмазной полупроводниковой электроники [4]. В работе [5] мы показали, что метод времяпролетной вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) с использованием кластерных вторичных ионов  $C_N$  и  $CsC_M$  ( $N, M \leq 10$ ) также позволяет различать разные фазы углерода: графит, DLC и алмаз. Эти различия наблюдались не только в статическом режиме измерений ВИМС, не разрушающем поверхность, но и в динамическом режиме послыонного анализа, что первоначально было далеко не очевидно из-за нарушения поверхности распыляющими ионами. Был предложен алгоритм обработки полного масс-спектра вторичных ионов, позволяющий определять относительный состав двухфазных систем: алмаз–графит, DLC–графит или алмаз–DLC. Однако этот алгоритм не позволял определять основную характеристику углеродных материалов — концентрацию атомов углерода в состояниях  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизации ( $N(sp^2)$  и  $N(sp^3)$  соответственно). Основной проблемой химического анализа является

выделение в полном масс-спектре вторичных ионов отдельных линий или их серий, наиболее однозначно характеризующих концентрацию атомов углерода в разных конфигурациях. Такая проблема не возникает для элементного анализа концентрации атомов примеси в полупроводниках, когда используются все элементарные или кластерные вторичные ионы элемента примеси с наибольшей интенсивностью [6]. Также достаточно очевиден выбор линий вторичных ионов при молекулярном анализе, где используются линии молекул [7,8] или их наиболее тяжелых фрагментов [9]. В масс-спектре углеродсодержащих материалов присутствует несколько десятков линий кластерных вторичных ионов с высокой интенсивностью, и вопрос его обработки для анализа концентрации  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридных состояний углерода до сих пор не решен, хотя первые работы по анализу таких материалов появились более десяти лет назад [10–12]. Целью настоящей работы является поиск нового варианта обработки масс-спектров ВИМС для определения концентрации  $N(sp^2)$ ,  $N(sp^3)$ . Использован подход определения калибровочных зависимостей исходя из измерений тестовых структур.

Измерения методом ВИМС проводились на установке TOF.SIMS-5 с времяпролетным масс-анализатором и двумя ионными пушками с отдельными функциями зондирования и распыления. Зондирование проводилось ионами висмута с энергией 25 keV, длительностью импульса 1 ns и низким значением тока пучка 1 pA. Использовались кластерные зондирующие ионы  $Bi_3^+$ , поскольку они обеспечивают эмиссию тяжелых кластерных или молекулярных вторичных ионов с наибольшей интен-



**Рис. 1.** *a* — участок полного масс-спектра вторичных ионов — интенсивность кластерных вторичных ионов  $C_7$ – $C_{12}$  в структурах *A*–*D*; *b* — интенсивности кластерных вторичных ионов, показанные на части *a*, нормированные на интенсивность  $C_7$  для каждого из образцов *A*–*D*. 1 — структура *A*, 2 — структура *B*, 3 — структура *C*, 4 — структура *D*.

сивностью (в сравнении с элементарными ионами  $Vi^+$ ). Это связывается [13] с разным механизмом распыления ионами  $Vi_3^+$  („тепловые пики“) и ионами  $Vi^+$  („линейные каскады“ с доминирующим механизмом парных столкновений). Распыление проводилось ионами цезия  $Cs^+$  с энергией 1 keV.

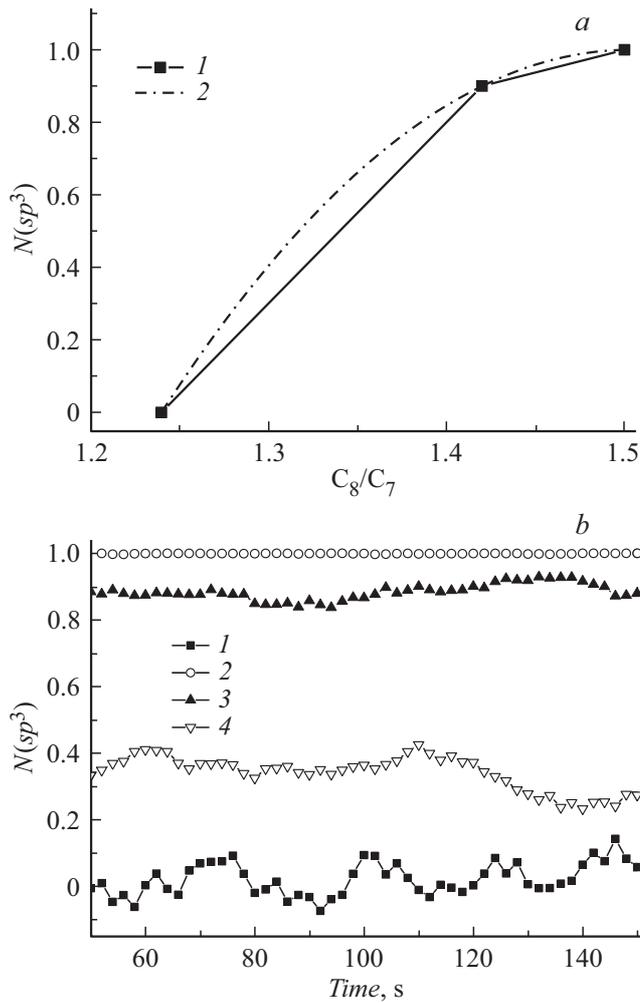
Для поиска калибровочной зависимости интенсивности вторичных ионов от концентрации  $N(sp^2)$ ,  $N(sp^3)$  использовалось несколько тестовых структур. Структура *A* — пиролитический графит, все атомы углерода в котором имеют  $sp^2$ -гибридизацию атомных орбиталей,  $N(sp^2) = 1$ . Структура *B* — монокристаллическая подложка алмаза, в которой все атомы имеют  $sp^3$ -конфигурацию,  $N(sp^3) = 1$ . Структура *C* представляла собой слой DLC толщиной около 100 nm с высокой концентрацией  $N(sp^3) \sim 0.9$  (по независимым измерениям методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии).

По классификации образцов DLC [1] это аморфный тетраэдрический углерод *ta*-C. С использованием полученных калибровочных зависимостей в работе анализировался фазовый состав четырех образцов DLC *a*-C : H, выращенных на установке Oxford Plasmalab 80 Plus на подложках алмаза (*D*) и кремния (*E*–*G*).

На рис. 1, *a* приведен узкий участок полного масс-спектра вторичных ионов — интенсивность вторичных ионов  $C_7$ – $C_{12}$  в тестовых структурах *A*–*C*. Для сопоставления там же приведены результаты для образца *D* — слоя DLC на алмазе. Измерения (рис. 1, *a*) проводились в идентичных условиях для всех образцов, масс-спектр интегрировался в течение 100 s при послыном анализе на участке однородного профиля вторичных ионов, удаленном от областей поверхностных загрязнений или переходных областей с подложкой. Для выбора характерных линий масс-спектра воспользуемся представлениями о химических связях между атомами углерода в состояниях  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизации. Для  $sp^3$ -гибридизации атомные орбитали образуют пространственную тетраэдрическую конфигурацию, в которой каждый атом углерода связан с соседними атомами четырьмя  $\sigma$ -связями. Такая связь реализуется в алмазе. Для  $sp^2$ -гибридизации атомы углерода связаны тремя  $\sigma$ -связями и одной  $\pi$ -связью;  $\pi$ -связь значительно слабее, чем  $\sigma$ -связь, из-за меньшей степени перекрытия атомных орбиталей. Такая конфигурация реализуется в графите, в котором атомы углерода связаны сильными  $\sigma$ -связями в плоскости, а отдельные плоскости связаны между собой более слабой  $\pi$ -связью. В промежуточном случае такие конфигурации сочетаются между собой.

Таким образом,  $sp^2$ -конфигурация отличается от  $sp^3$ -конфигурации наличием одной более слабой связи между атомами углерода. На наш взгляд, именно это отличие и составляет основную причину различия масс-спектров вторичных ионов в материалах с разной гибридизацией атомов углерода. Эти соображения подсказывают простой рецепт получения калибровочных зависимостей для фазового анализа — сопоставление интенсивностей близлежащих кластерных вторичных ионов  $C_4/C_3$ ,  $C_6/C_5$ ,  $C_8/C_7$  и т.д. Однако в установке TOF.SIMS-5 детектор вторичных ионов оказывается насыщенным при детектировании вторичных ионов  $C_3$ ,  $C_4$  и  $C_6$  из-за высокой интенсивности. Коррекция мертвого времени детектора, предпринятая в установке, не компенсирует это насыщение. Поэтому для целей количественного анализа концентраций  $N(sp^2)$  и  $N(sp^3)$  было выбрано отношение интенсивностей  $C_8/C_7$  (далее отношение  $C_8/C_7$ ).

Отметим, что кроме  $sp^2$  и  $sp^3$  возможна еще одна конфигурация атомных орбиталей углерода —  $sp^1$ -гибридизация, для которой две  $\sigma$ -связи сочетаются с двумя  $\pi$ -связями и образуют линейную пространственную конфигурацию атомов, реализующуюся, например, в карбине. Однако в рассматриваемом в настоящей работе классе структур (DLC, алмаз и графит) конфигурация  $sp^1$  не встречается. Для этого класса материалов сумма



**Рис. 2.** *a* — калибровочная зависимость  $N(sp^3)$  от отношения интенсивностей  $C_8/C_7$ . 1 — экспериментальные значения, 2 — аппроксимация. *b* — зависимости концентрации  $N(sp^3)$  в структурах A–D от времени распыления, использованные для получения калибровочной зависимости. 1 — структура A, 2 — структура B, 3 — структура C, 4 — структура D.

концентраций  $N(sp^2) + N(sp^3) = 1$ , поэтому ниже вычисляется только одна величина —  $N(sp^3)$ .

На рис. 1, *b* приведены интенсивности кластерных вторичных ионов, показанные на рис. 1, *a*, нормированные на интенсивность  $C_7$  для каждого из образцов A–D. Рис. 1, *b* для образцов A–C с известной концентрацией  $N(sp^3)$  позволяет получить калибровочную зависимость  $N(sp^3)$  от отношения  $C_8/C_7$ , приведенную на рис. 2, *a*. Экспериментальные точки на рис. 2, *a* могут быть аппроксимированы полиномом второй степени:

$$N(sp^3) = -K_0 + K_1(C_8/C_7) - K_2(C_8/C_7)^2. \quad (1)$$

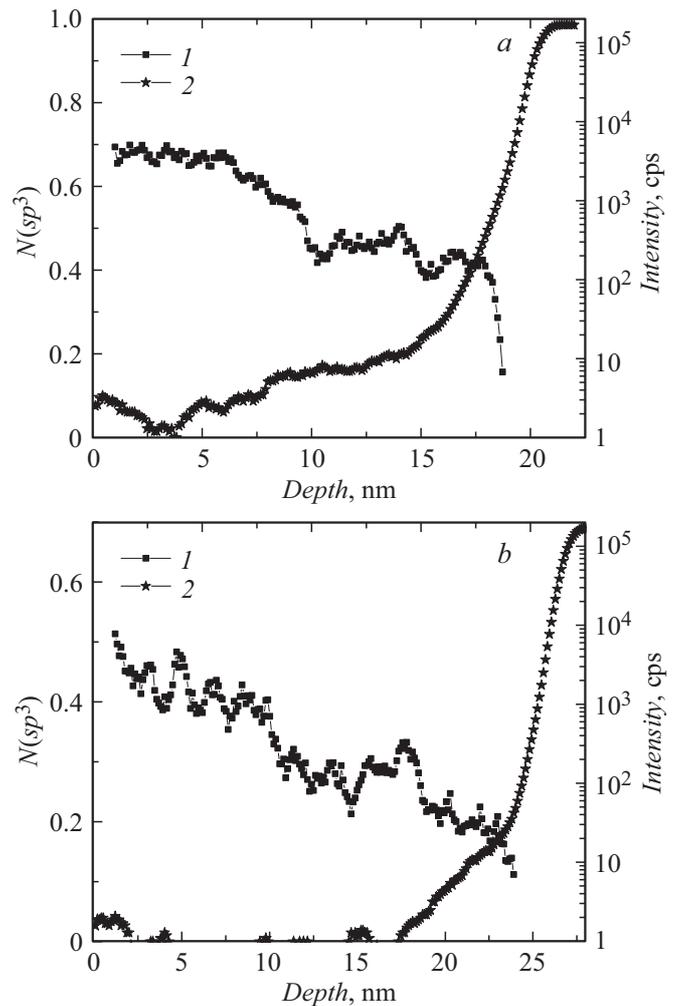
Для использованного режима анализа  $K_0 = 31.596$ ,  $K_1 = 43.365$ ,  $K_2 = 14.423$ .

С учетом калибровочной зависимости (1) были перестроены исходные профили послойного анализа структур A–D, использованные для построения рис. 1, *a* и *b*.

Эти профили приведены на рис. 2, *b*. Они дают наглядное представление о возможности различить отдельные фазы углерода при анализе погрешности измерений. Значения концентрации  $N(sp^3)$  для образцов A–D и погрешности ее измерения представлены в табл. 1.

Полученная калибровочная зависимость позволяет проводить анализ концентрации  $N(sp^3)$  образцов DLC, выращенных в разных режимах. На рис. 3, *a, b* приведены профили  $N(sp^3)$  и интенсивности вторичных ионов Si в образцах E и F, измеренные со сниженной скоростью распыления для уменьшения случайных погрешностей. Рис. 3, *a* и *b* показывают, что слой DLC имеет градиент концентрации  $N(sp^3)$  с нарастанием от подложки к поверхности образца. Такой же градиент наблюдался в образце D — слое DLC на подложке алмаза. В табл. 2 приведены средние значения  $N(sp^3)$  в трех образцах DLC (образцы E–G), выращенных при разных соотношениях мощности высокочастотного разряда и мощности разряда индукционно-связанной плазмы.

Была проведена попытка получения калибровочных зависимостей для элементарных зондирующих ионов



**Рис. 3.** Профили  $N(sp^3)$  (1) и интенсивности вторичных ионов Si (2) в образцах E (*a*) и F (*b*).

**Таблица 1.** Значения концентрации  $N(sp^3)$  для образцов A–D и погрешности ее измерения

Образец	$N(sp^3)$
A	$0.01 \pm 0.06$
B	$0.999 \pm 0.001$
C	$0.89 \pm 0.02$
D	$0.30 \pm 0.07$

**Таблица 2.** Значения концентрации  $N(sp^3)$  в DLC (образцы E–G)

Образец	$N(sp^3)$
E	$0.6 \pm 0.1$
F	$0.3 \pm 0.1$
G	$0.4 \pm 0.1$

висмута  $Bi^+$ . Интенсивность кластерных вторичных ионов  $C_N$  для ионов  $Bi^+$  меньше, чем для  $Bi_3^+$ , поэтому предполагалось получить калибровочную зависимость для отношения  $C_4/C_3$ . Однако для тестовых структур A–C мы получили, что наибольшее значение отношений  $C_4/C_3$  и  $C_8/C_7$  наблюдается для образца графита (в сравнении с образцами алмаза и *ta-C*). Это оказывается в полном противоречии с результатами использования зондирующего пучка  $Bi_3^+$ , для которого наибольшие значения отношения  $C_8/C_7$  наблюдаются для образцов алмаза и *ta-C*, а минимальное — для графита (рис. 1, b). На наш взгляд, наблюдаемое противоречие является следствием разного характера каскадных процессов при зондировании ионами  $Bi^+$  и  $Bi_3^+$ , как отмечалось выше. Эти особенности каскадных процессов изменяют и процессы эмиссии вторичных ионов. Можно провести близкую параллель с новым вариантом статического режима ВИМС, получившим название „Gentle SIMS“ [7], что можно перевести как „мягкий“, „падающий“. В этом режиме для идентификации молекулярного состава смесей сопоставляются масс-спектры для двух разных зондирующих пучков, например  $Bi^+$  и  $Bi_3^+$  или  $Mn^+$  и  $Bi_3^+$ . С использованием зондирующих ионов  $Bi_3^+$  эмитируются молекулярные вторичные ионы с высокой интенсивностью. При зондировании ионами  $Bi^+$ ,  $Mn^+$  молекулярные вторичные ионы практически отсутствуют, а в области низких масс формируются интенсивные линии фрагментов молекул.

Таким образом, в работе предложен новый подход к анализу фазового состава углеродсодержащих материалов методом ВИМС, позволяющий определять концентрацию атомов углерода в  $sp^2$ - и  $sp^3$ -конфигурациях. С использованием нескольких тестовых структур с известной концентрацией  $N(sp^3)$  установлено, что отношение интенсивностей  $C_8/C_7$  может служить количественным показателем концентрации  $N(sp^3)$ . Получена

калибровочная зависимость  $N(sp^3)$  от отношения  $C_8/C_7$ , позволяющая проводить послойный анализ распределения  $N(sp^3)$  по толщине образца. В данной работе было доступно лишь небольшое число тестовых структур с известной концентрацией  $N(sp^3)$ , в ближайшее время мы рассчитываем увеличить их число, что снизит систематическую погрешность фазового анализа. Измерены профили  $N(sp^3)$  для нескольких образцов DLC, выращенных методом плазмохимического осаждения на подложках алмаза и кремния. Слои DLC на этих подложках имеют неоднородное распределение  $N(sp^3)$  по толщине с нарастанием от 0.1 вблизи подложки до 0.35 у поверхности. Использование дополнительного источника индукционно-связанной плазмы приводит к возрастанию концентрации  $N(sp^3)$ , характер неоднородности сохраняется. Традиционно метод ВИМС позволяет проводить послойный анализ элементов матрицы гетероструктур и элементов примеси с высокой чувствительностью и высоким разрешением по глубине на уровне нескольких нанометров. Дополнение аналитических возможностей метода ВИМС возможностью фазового анализа углеродсодержащих материалов для определения содержания атомов углерода в  $sp^3$ - и  $sp^2$ -гибридных состояниях существенно расширит применение метода ВИМС в области технологии и исследования образцов DLC и алмазной электроники.

## Благодарности

В работе использовалось оборудование ЦКП ИФМ РАН „Физика и технология микро- и наноструктур“.

## Финансирование работы

Работа поддержана проектом Российского фонда фундаментальных исследований № 18-02-00565 в части развития методики ВИМС и грантом Президента для молодых кандидатов наук МК-3450.2019.2 в части изготовления структур DLC.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Robertson J. // Mater. Sci. Eng. R. 2002. V. 37. N 4-6. P. 129–281.
- [2] Takabayashi S., Hayashi H., Yang M., Sugimoto R., Ogawa S., Takakuwa Y. // Diamond Related Mater. 2018. V. 81. P. 16–26.
- [3] Lesiak B., Kövér L., Tóth J., Zemek J., Jiricek P., Kromka A., Rangan N. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 452. P. 223–231.
- [4] Power electronics device applications of diamond semiconductors // Eds S. Koizumi, H. Umezawa, J. Pernot, M. Suzuki. Woodhead Publishing Ser. in Electronic and Optical Materials. Elsevier, 2018. 452 p.

- [5] Дроздов М.Н., Дроздов Ю.Н., Охапкин А.И., Краев С.А., Лобаев М.А. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. В. 2. С. 50–54.
- [6] Wilson R.G., Zavada J.M. // Mater. Sci. Eng. R. 2012. V. 73. N 11-12. P. 101–128.
- [7] Winograd N. // Surf. Interface Anal. 2013. V. 45. N 1. P. 3–8.
- [8] Дроздов М.Н., Дроздов Ю.Н., Пахомов Г.Л., Травкин В.В., Юнин П.А., Разумов В.Ф. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 24. С. 45–54.
- [9] Mihara I., Nakagawa K., Kudo M., Aoyagi S. // Surf. Interface Anal. 2013. V. 45. N 1. P. 453–456.
- [10] Chiba K., Akamatsu T., Kawamura M. // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 419. N 4-6. P. 506–510.
- [11] Staryga E., Bąk G.W., Rogowski J., Knapik M., Rylski A., Fabisiak K. // Diamond Related Mater. 2007. V. 16. N 4-7. P. 1312–1315.
- [12] Grasso S., Fumagalli F., Polignano M., Ravizza E., Spadoni S., Soncini V. // Surf. Interface Anal. 2016. V. 48. N 7. P. 428–431.
- [13] Van Vaeck L., Adriaens A., Gijbels R. // Mass Spectrometry Rev. 1999. V. 18. N 1. P. 1–47.