

УДК 544.171.44, 544.723.2.023.2, 544.227.022.343

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПЛЁНОК, ПОЛУЧЕННЫХ В КОНТРОЛИРУЕМЫХ ПЛАЗМЕННЫХ УСЛОВИЯХ ТОКАМАКА Т-10

Н.Ю. Свечников, В.Г. Станкевич, И.И. Архипов, С.А. Грашин, К.И. Маслаков, А.М. Лебедев, Л.П. Суханов, К.А. Меньшиков

НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

Впервые обнаружено изменение электронной структуры гладких углеводородных плёнок с высоким атомным соотношением D/C в зависимости от контролируемых условий осаждения токамака Т-10. Эти условия включают в себя стабильные рабочие плазменные разряды, разряды со срывом плазмы, а также тренировочные индукционные (Тейлоровские) разряды. Исследования с помощью рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии проводились впервые для валентной зоны с определением величины запрещённой зоны E_g вместе с «традиционными» измерениями остовных уровней C1s, O1s и обзорных спектров — с оценкой относительного вклада химических элементов и примесей, а также рентгеновской оже-электронной спектроскопии, позволяющей оценить вклад углеродных состояний sp^2 и sp^3 . Электронная структура плёнок показала заметные различия в зависимости от типа формирующих их разрядов. Метод исследования оказался информативным для исследования разных типов плёнок, которые, по существу, являются паспортом процессов, происходящих в токамаках. Кроме того, подобная процедура характеристики электронной структуры может оказаться полезной для исследования других осаждаемых материалов, включая смешанные плёнки и металлы (Be, W, Fe и т.д.), в рамках проектов ИТЭР и ДЕМО.

Ключевые слова: аморфные углеводородные плёнки, электронная структура, взаимодействие плазмы с веществом, токамак, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгеновская оже-электронная спектроскопия.

ELECTRONIC STRUCTURE INVESTIGATIONS OF HYDROCARBON FILMS OBTAINED UNDER CONTROLLABLE PLASMA CONDITIONS OF T-10 TOKAMAK

N.Yu. Svechnikov, V.G. Stankevich, I.I. Arkhipov, S.A. Grashin, K.I. Maslakov, A.M. Lebedev, L.P. Sukhanov, K.A. Menshikov

NRC «Kurchatov Institute», Moscow, Russia

For the first time, there was found alteration of electronic structure of smooth hydrocarbon films with a high atomic D/C ratio, depending on deposition under controllable plasma conditions of the T-10 tokamak. These conditions include stable working plasma discharges, discharges with plasma disruption and training induction Tailor discharges. Investigations using X-ray photoemission spectroscopy (XPS) were performed for the first time on a valence band with determination of a band gap value, together with “conventional” measurements of C1s, O1s core levels and survey spectra, resulting in evaluation of a relative contribution of chemical components and admixtures, as well as using Auger X-ray electron spectroscopy which allow to evaluate contribution of sp^2 and sp^3 carbon states. Electronic structure of films manifested noticeable differences depending on type of discharges employed for film deposition. The method proposed was found to be informative for investigations of different type films, essentially the latter becoming a passport for processes to occur in tokamaks. Besides, the similar procedure of electron structure characterization may be useful for examination of other type co-deposits including mixed films and metals (Be, W, Fe, etc.) within the ITER and DEMO project.

Key words: amorphous hydrocarbon films, electronic structure, plasma-surface interactions, tokamak, X-ray photoelectron spectroscopy, Auger X-ray electron spectroscopy.

ВВЕДЕНИЕ

Проводимые ранее исследования однородных толстых углеводородных плёнок (flakes, т.е. чешуек толщиной 20—30 мкм) с большим атомным отношением дейтерия к углероду D/C ~ 0,5, образуемых вне прямого воздействия плазмы токамака Т-10 при средней температуре около 300 К в неконтролируемых условиях осаждения, а также тонких плёнок на металлических зеркалах, были описаны в ряде работ с использованием широкого набора экспериментальных методик (см., например, [1, 2]).

Недавно в кампаниях 2010—2011 гг. на Т-10 (НИЦ «Курчатовский институт») в двух диагностических сечениях токамака на уровне стенки вакуумной камеры (плазменная область scrape-off layer) были сделаны два диагностических вакуумных ввода внутрь вакуумной камеры на уровне стенки для напыления плёнок. Один ввод находился вблизи кольцевой графитовой диафрагмы и лимитера, а другой на расстоянии 2,4 м. С их помощью впервые были получены тонкие гладкие углеводородные плёнки с высоким атомным соот-

ношением D/C в контролируемых условиях осаждения при $T \leq 100$ °C толщиной 100—800 нм, которые включали в себя воздействие либо стабильных рабочих плазменных разрядов, либо только чистящих низкочастотных (50 Гц) индукционных разрядов Тейлоровского типа в дейтерии: давление D_2 $5 \cdot 10^{-3}$ Па, $N_e \sim 10^{16-17}$ м⁻³, $T_e \approx 1-3$ эВ, $T_i \approx 1$ эВ, плазменный ток 5 кА, магнитное поле 0,02 Тл [3]. Кроме того, исследовались плёнки из рабочих разрядов при отсутствии срывов плазмы на графитовый лимитер и кольцевую диафрагму, для которых скорость осаждения была в 2,5 раза меньше, чем для разрядов со срывами плазмы, и поэтому толщина составляла минимальную среди всех плёнок величину около 110 нм.

В табл. 1 приведены основные параметры плазмы токамака Т-10 в центральной части, в периферийной части у лимитера и в области стенки (scrape-off layer).

Т а б л и ц а 1. Основные параметры плазмы токамака Т-10

Область плазмы	Радиус, м	T_e , эВ	T_i , эВ	$N_e \cdot 10^{19}$ м ⁻³
Центральная часть	~0,1	1000—1500	450—750	1—6
Область лимитера	0,3	30—100	10—50	0,1—1
Область стенки	0,4	0,5—5	0,5—5	<0,1

Примечание: Длительность импульса 1 с, магнитное поле 2,4 Тл, ток 300—400 кА.

ОБРАЗЦЫ

Исследуемые плёнки формировались с помощью осаждения на кремниевую подложку Si(100) толщиной 0,5 мм. Держатель подложек для плёнок, образующихся в рабочем разряде, располагался в патрубке вблизи кольцевой диафрагмы и лимитера на уровне стенки камеры и выводился из камеры при воздействии чистящих разрядов. Плёнки из чистящего разряда были образованы в другой трубке на расстоянии 2,4 м от первого, и они выводились из камеры при включении плазменных разрядов.

Были исследованы плёнки, полученные в трёх разных условиях формирования (условное обозначение образцов: Si — подложка, число — толщина полученной плёнки в нанометрах): в плазменных разрядах со срывом плазмы Si150 и Si145, в плазменных разрядах без срыва плазмы Si113, в чистящих разрядах Si840 и Si710. Поскольку результаты измерений плёнок одного типа слабо различались, в дальнейшем будут рассмотрены спектры только трёх плёнок — Si150, Si113, Si840. Соответственно их названия на рисунках и в тексте будут: ПЛАЗМ-СРЫВ (Si150), ПЛАЗМ. (Si113), ЧИСТ. (Si840).

Подробнее о методических разработках по получению данных плёнок и исследованию их с помощью методов эллипсометрии и зондовой микроскопии будет сообщено в отдельной статье.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методом исследования электронной структуры плёнок была рентгеновская фотоэмиссионная спектроскопия (РФЭС), которая наряду с другими экспериментальными методами иногда встречается при исследовании осаждённых слоёв на первой стенке, как правило, по линиям C1s [4] или O1s [5], в основном, используется при исследовании аморфных плёнок а-C:H из лабораторных плазменных источников [6], поскольку эти плёнки являются общепринятыми модельными структурами при исследовании гладких плёнок из токамака с большим атомным соотношением H(D)/C. Также применялась методика рентгеновской оже-электронной спектроскопии.

Используемый спектрометр VG Scientific ESCALAB МК II позволяет идентифицировать все элементы Периодической системы, кроме водорода и гелия. Источник излучения — Al-анод, K_α с энергией $h\omega = 1486,6$ эВ, падающий на мишень монохроматический рентгеновский пучок имеет диаметр 100 мкм, угол вылета фотоэлектронов по отношению к поверхности равен 75°. Это позволяет регистрировать фотоэлектроны от составных элементов плёнки с энергией связи $E_{св}$ от 0 (уровень Ферми) до $E_{св} \sim 1300$ эВ, где $E_{св} = h\omega - E_{кин}$, $E_{кин}$ — кинетическая энергия регистрируемых фотоэлектронов, по которой и определяют $E_{св}$. Кроме того, регистрируются также оже-электроны для элементов O и C. Информационная глубина метода определяется глубиной выхода рентгеновских фотоэлектронов, которая составляет в данном случае 3—4 нм, в зависимости от $E_{кин}$. Исследуемые состояния являются состояниями C1s, O1s, N1s, Si2p и др.

Обычно можно исследовать плёнки до толщины менее 10 нм, желательно, на проводящей подложке, как в данном случае — Si(100), из-за электризуемости поверхности плёнок в результате вылета фото-

электронов. Кроме того, в рассматриваемом случае гладких углеводородных плёнок с большим Н/С, обладающих большим удельным сопротивлением, измерения проводились с использованием нейтрализатора (для предотвращения зарядки плёнки), с калибровкой по пику C1s на 285,0 эВ.

Снимаемая информация из РФЭС и рентгеновской оже-спектроскопии позволяет определить следующие параметры:

- элементный состав плёнки;
- относительные концентрации элементов, вплоть до относительных величин $\sim 10^{-3}$ — 10^{-4} ;
- химическое состояние элементов, а также форму линий;
- соотношение состояний sp^2/sp^3 , т.е. графитоподобное/алмазоподобное. Отметим, что использование для этих целей рентгеновской оже-спектроскопии с кинетической энергией оже-электронов ~ 200 — 300 эВ в отличие от электронной оже-спектроскопии с энергией электронов 3 — 5 кэВ является более приемлемым методом исследования с точки зрения радиационной стойкости исследуемых материалов, в частности, в случае возможной радиационно стимулированной десорбции изотопов водорода;

— спектр валентной зоны (ВЗ) вместе с оценкой величины запрещённой зоны E_g дают информацию о металлическом—полупроводниковом—диэлектрическом характере плёнок, а также о наличии состояний внутри E_g . Последние могут быть примесными или дефектными, т.е. могут служить центрами адсорбции изотопов водорода и углеводородов. Далее, в области энергий связи от E_g до $E_{св} \approx 10$ — 50 эВ можно найти в ВЗ также примесные состояния и оценить их химическое состояние, как и в случае обзорных спектров РФЭС с энергией связи до ~ 1300 эВ. Это выполнимо для любых исследуемых материалов, включая также металлы С, Ве, Fe, W, WC и др. Данная методика была опробована также на смешанных плёнках С—Ме, полученных на квазистационарном сильноточном плазменном ускорителе КСПУ-Т и содержащих примеси ряда металлов (Fe, Cu, W, Mn, Zn, Cr) в соотношении Ме/С $\approx 0,1$ — 5% ат., о чём будет сообщено в отдельной статье;

— спектр валентной зоны (ВЗ) вместе с оценкой величины запрещённой зоны E_g дают информацию о металлическом—полупроводниковом—диэлектрическом характере плёнок, а также о наличии состояний внутри E_g . Последние могут быть примесными или дефектными, т.е. могут служить центрами адсорбции изотопов водорода и углеводородов. Далее, в области энергий связи от E_g до $E_{св} \approx 10$ — 50 эВ можно найти в ВЗ также примесные состояния и оценить их химическое состояние, как и в случае обзорных спектров РФЭС с энергией связи до ~ 1300 эВ. Это выполнимо для любых исследуемых материалов, включая также металлы С, Ве, Fe, W, WC и др. Данная методика была опробована также на смешанных плёнках С—Ме, полученных на квазистационарном сильноточном плазменном ускорителе КСПУ-Т и содержащих примеси ряда металлов (Fe, Cu, W, Mn, Zn, Cr) в соотношении Ме/С $\approx 0,1$ — 5% ат., о чём будет сообщено в отдельной статье;

- далее, определив величину E_g из спектров ВЗ (с точностью не хуже $\pm 2\%$), можно по литературным эмпирическим данным приближенно оценить величины Н/С и относительный вклад состояний sp^2 , sp^3 .

Отметим, что в данных экспериментах впервые проводились измерения ВЗ для углеводородных плёнок с определением величины запрещённой зоны E_g вместе с «традиционными» измерениями остовных уровней C1s, O1s, обзорных спектров, а также рентгеновской оже-спектроскопии.

Подобная процедура характеризации электронной структуры осадков на первой стенке может оказаться полезной для исследования других осаждаемых материалов, включая смешанные плёнки и металлы (Ве, W, Fe и др.) в рамках проектов ИТЭР и ДЕМО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Обзорные фотоэлектронные спектры плёнок и элементный состав. На рис. 1 и 2 представлены обзорные фотоэлектронные спектры плёнок из плазменных разрядов со срывом плазмы и из чистящих раз-

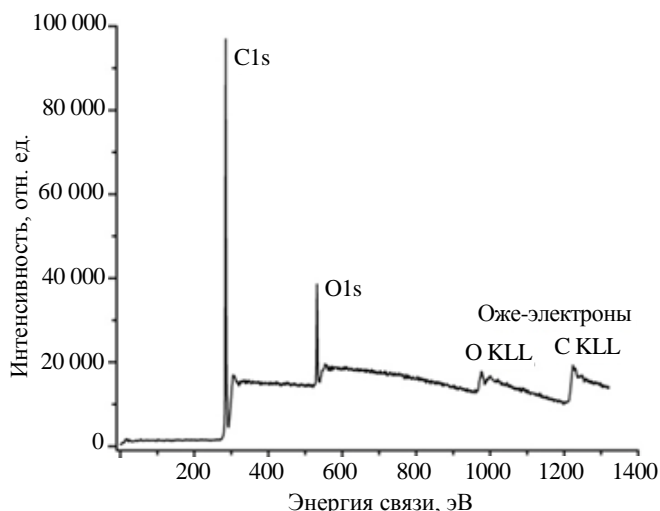


Рис. 1. Обзорный фотоэлектронный спектр плёнки ПЛАЗМ-СРЫВ, полученной из плазменных разрядов со срывом плазмы

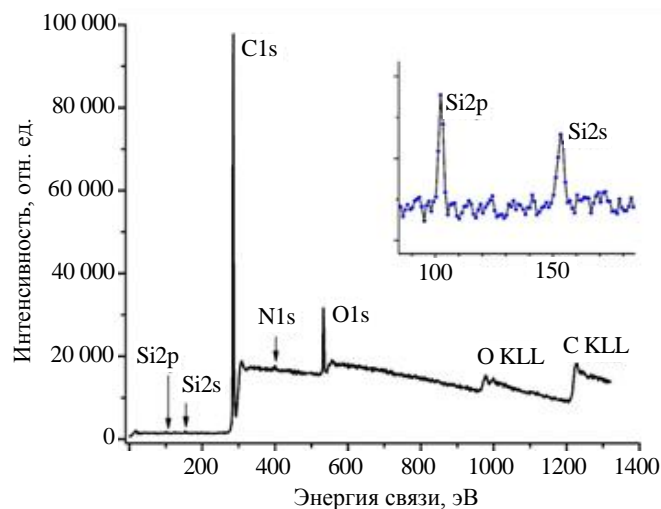


Рис. 2. Обзорный фотоэлектронный спектр пленки ЧИСТ. (из чистящих разрядов)

рядов соответственно. Основной элементный состав плёнки ПЛАЗМ-СРЫВ: C1s = 89% ат., O1s = 11% ат., для плёнки ЧИСТ. (см. рис. 2): C1s = 91,2% ат., O1s = 8% ат., N1s = 0,5% ат., Si2p = 0,2% ат., Si2s = 0,1% ат. (показаны на вставке рис. 2). На спектрах также видны оже-электроны кислорода и углерода.

Из спектров следует относительное превышение кислорода в плёнках ПЛАЗМ-СРЫВ над плёнками ЧИСТ., т.е. 11 и 8% ат. соответственно. Кроме того, в плёнках из плазменных разрядов отсутствует примесь азота N1s.

На рис. 1 и 2 не показаны слабые пики на уровне <0,1% ат., но в связи с важностью рассмотрения влияния разрядов на электронную структуру плёнок и демонстрации возможностей метода РФЭС эти слабые пики на уровне, достигающем предела регистрации ~0,01% ат., будут рассмотрены далее. Так, стоит отметить, что в плёнках со срывом плазмы были обнаружены следы кремния Si2p (102,9 эВ) и Si2s (153,0 эВ) на уровне <0,1% ат. Они относятся к соединениям O—Si—O—Si—... (силоксанам) или SiO_x. Напомним, что кремний входит в материал подложки. Однако он полностью отсутствовал в плёнке, полученной без срывов плазмы. Присутствие Si в плёнках со срывом плазмы может быть обусловлено эрозией подложки при срыве плазменного разряда, с последующим частичным окислением при десорбции кислорода из стенок камеры (что более вероятно) или при контакте с атмосферой.

Кроме того, на плёнке со срывом плазмы Si145 наблюдались очень слабые сигналы, на пределе регистрации ~0,01% ат., принадлежащие линиям хрома Cr2p (~577 эВ) и марганца Mn2p (~642, 649 эВ) в состоянии оксидов, которые могли появиться от эрозии стенок камеры в результате срыва плазмы. Эти следы отсутствовали на всех других плёнках из плазменных разрядов, а также на плёнках из чистящих разрядов.

Обнаружение азота, кремния и хлора в плёнках из чистящих разрядов. Вначале несколько слов о физических процессах в чистящих разрядах, из которых образуются плёнки ЧИСТ. Известно, что в чистящем «холодном» индукционном разряде Тейлоровского типа дейтериевой плазмы низкой плотности, зажигаемом во всём торе вакуумной камеры Т-10, химически активные атомы и ионы дейтерия низкой энергии ≤1 эВ реагируют с оксидами и гидроокисями, адсорбированными на подогреваемых до 200 °С стенках камеры с образованием и десорбцией H₂O, D₂O, а также с графитовым лимитером и кольцевой графитовой диафрагмой, способствуя их эрозии с образованием на поверхности камеры изотопов водорода и углеводородов типа CD_x, C₂D_y, C₃D_z, которые и входят в состав исследуемых плёнок. Наконец, использование гелия в чистящем разряде способствует выбиванию со стенок адсорбированных углерода, кислорода и водорода [7] (на Т-10 гелий не используется).

Для эффективной очистки образуемые летучие продукты очистки не должны быть диссоциированы или ионизированы, что может привести к их переосаждению на поверхностях вместо эффективной откачки из камеры. Поэтому используются низкие электронные температуры и низкая плотность плазмы, которые не вызывают эрозии металлических стенок камеры [8]. Кислород же появляется не только при контакте образуемых плёнок с атмосферой, но и присутствует во всех термоядерных установках и материалах стенок в виде оксидов и гидроокисей металлов, адсорбированных молекул воды и в других компонентах. Кислород также легко образует в вакуумной камере токамака газы CO, CO₂, H₂O, которые могут адсорбироваться на стенках и могут быть частично выведены оттуда при химической реакции с атомарным водородом (дейтерием) при тлеющем разряде. Известно, что основными откачиваемыми молекулами являются H₂O, CO, CH₄, C₂H_x, CO₂ [8].

Как видно на рис. 2, на плёнках, образованных в результате чистящих разрядов, помимо основных пиков C1s и O1s, имеются также пики N1s = 0,5% ат., Si2p = 0,2% ат., Si2s = 0,1% ат. Наличие этих пиков может быть связано с длительным воздействием чистящего разряда во всём объёме вакуумной камеры, в результате чего происходит более значительная эрозия кремниевой подложки, чем при односекундных рабочих разрядах, хотя и происходящих при намного большей плотности плазмы.

Остаётся непонятной причина появления пика азота N1s, которого нет в плёнках из плазменного разряда. В некоторых работах азот наряду с кислородом и углеродом упоминается в качестве одного из компонентов, от которых надо чистить камеру и который связан с наличием натекания в камеру токамака, например, как отмечено в работах [9, 10].

Найденная величина энергии связи для плёнок из Т-10 в области $E_{cb}(N1s) = 399,5—399,8$ эВ указывает на преимущественное присутствие химической связи азота N1s с тремя атомами С в состоянии sp³. Согласно данным работ [11, 12] азот может присутствовать в форме соединений —С—NH—С— или групп —С—NH₂.

Наличие связи C—N может быть обусловлено двумя возможными процессами. Во-первых, преимущественным насыщением образующихся при чистящем разряде свободных валентностей углерода (C—) атомами азота при объёмной чистке разрядом вакуумной камеры. При плазменном разряде свободные валентности были насыщены изотопами водорода в результате большей на 2—3 порядка плотности плазмы и большей энергии электронов и ионов. Во-вторых, присутствие малых примесей азота при чистящих разрядах можно попытаться объяснить более низкими энергиями связи для связей C—N (3,17 эВ), Si—N (2,82 эВ) по сравнению с Si—O (4,77 эВ) [13], которые (т.е. линии Si2p, Si2s) частично сохраняются при плазменных разрядах в отличие от пика N1s. В целом данный вопрос требует более детальной физико-химической проработки и дополнительных экспериментов. В заключение можно сослаться на литературные данные по токамаку DIII-D, согласно которым наличие высокой концентрации азота было обусловлено напуском сухого N₂ при ремонте порта, причём его присутствие в графитовых тайлах сохранялось и после прогрева до 330 °C в течение 8 ч и откачки, и только плазменные разряды привели к десорбции и откачке азота [14]. Предположение о связи азота с атмосферой делается и в работе [9]. Похоже, что наши экспериментальные данные по азоту коррелируют с этими ссылками.

Далее, намного большая величина сигналов кремниевой подложки Si2p, Si2s для плёнок из чистящих разрядов также указывает на более заметную эрозию плёнок при этих разрядах. Большая их толщина по сравнению с толщиной плёнок из плазменных разрядов обусловлена намного большей длительностью чистящих разрядов по сравнению с плазменными разрядами. Позиция линии Si2p (102,9 эВ) и наличие в спектре азота позволяют отнести этот пик к соединениям типа O—Si—O—Si — силосанам или SiO_x, а также типа Si—N (Si₃N₄) [15].

Наконец, в спектре одной из плёнок из чистящих разрядов (Si710) был замечен след пика Cl2p (200,3 эВ), близкий по интенсивности к шуму, в состоянии химической связи Cl—C, происхождение которого нам неизвестно. Отметим, что эти пики присутствуют также на толстых плёнках (флэйках) на уровне около 0,1% ат., а также хлор упоминается (без комментариев о происхождении) в работе [9]. При этом Cl2p отсутствует в плёнках из плазменных разрядов, как и линия N1s, что может быть связано с довольно близкими для C—Cl и C—N величинами энергии связи соответственно 3,42 и 3,17 эВ, которые, возможно, разрушаются при плазменных разрядах.

Исследование валентной зоны. На рис. 3, а представлены сравнительные спектры валентной зоны плёнок из плазменного разряда со срывом плазмы (ПЛАЗМ-СРЫВ) и без срыва плазмы (ПЛАЗМ.), снятые с параметрами съёмки спектра: шаг 0,05 эВ, энергия пропускания анализатора электронов (pass energy) 140 эВ, диапазон энергии связи от уровня Ферми до 50 эВ. Для удобства сравнения спектры нормированы на максимум интенсивности.

Спектры оказались близки, за исключением области около E_g (рис. 3, б). Там были найдены небольшие, но заметные отличия между их величинами запрещённой зоны: $E_g = 3,12 \pm 0,04$ эВ для плёнки

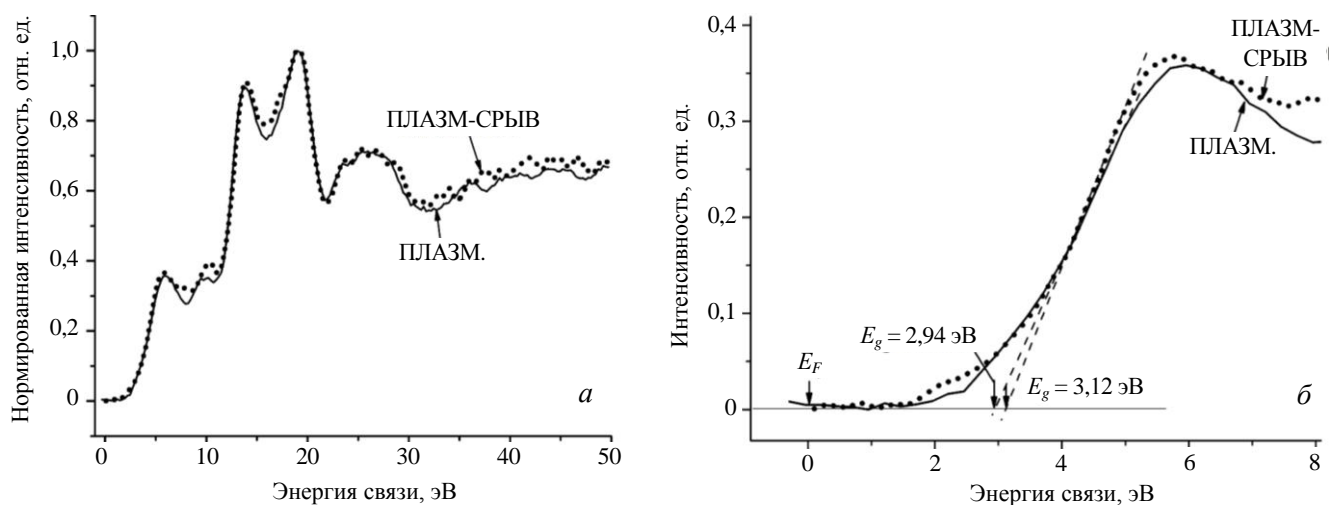


Рис. 3. Сравнительные спектры валентной зоны плёнок из плазменных разрядов: со срывом плазмы и без срыва плазмы (а). Фрагмент спектра валентной зоны на рис. 3, а вблизи запрещённой зоны E_g , показывающий внутрizonные состояния и величины запрещённой зоны (б): $E_g = 3,12 \pm 0,04$ эВ для плёнки со срывом плазмы, $E_g = 2,94 \pm 0,04$ эВ для плёнки без срыва плазмы

ПЛАЗМ-СРЫВ, $E_g = 2,94 \pm 0,04$ эВ для плёнки ПЛАЗМ. (величина E_g определялась по стандартной процедуре проведения касательной в точке перегиба на краю спада плотности электронных состояний ВЗ до пересечения с нулевым уровнем интенсивности).

На рис. 4, а представлены сравнительные спектры валентной зоны плёнок из плазменных разрядов со срывами и из чистящих разрядов, снятые с параметрами съёмки спектра: шаг 0,05 эВ, энергия пропускания анализатора электронов 140 эВ, диапазон энергии связи от уровня Ферми до 50 эВ. Для удобства сравнения спектры нормированы на максимум интенсивности.

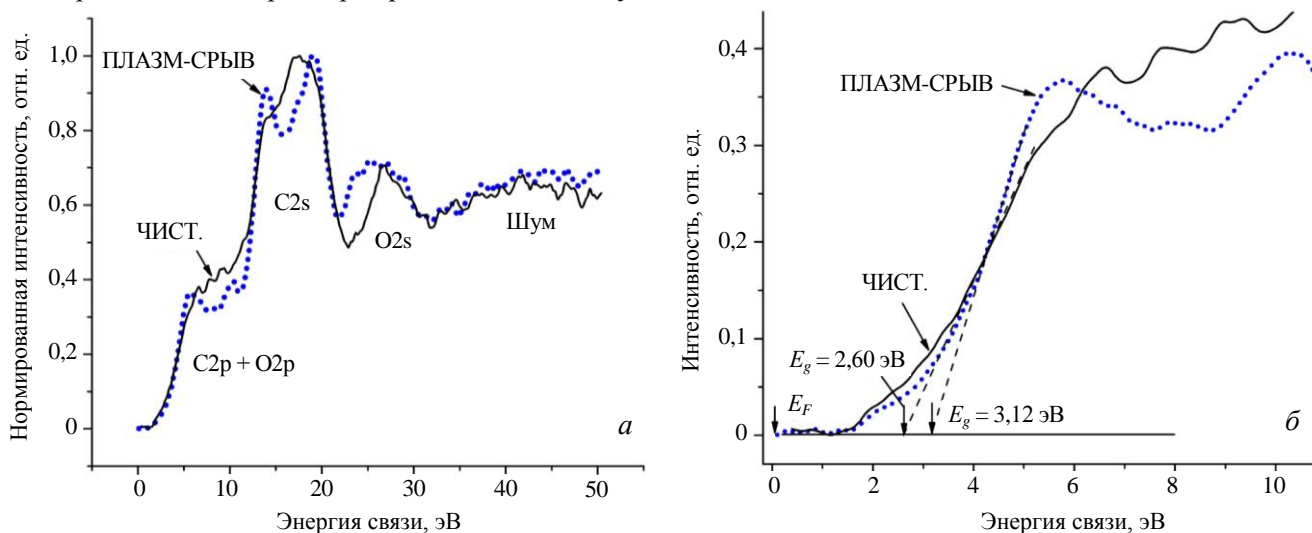


Рис. 4. Сравнительные спектры валентной зоны плёнок со срывом плазмы и из чистящих разрядов (а) и фрагмент спектра валентной зоны из рис. 4, а вблизи запрещённой зоны E_g и до уровня Ферми E_F (б)

На рис. 4, а видны основные зоны C2p + O2p, C2s, O2s. Интересно, что область C2s для плёнки ПЛАЗМ-СРЫВ напоминает соответствующую полосу валентной зоны полиэтилена с его 100%-ным состоянием sp^3 и заметно отличается от C2s для плёнки ЧИСТ. Кроме того, полоса O2s имеет несколько большую площадь у плёнки ПЛАЗМ-СРЫВ, что является отражением большего относительного содержания кислорода, по сравнению с ЧИСТ., как показано на рис. 1 и 2.

На рис. 4, б показан фрагмент спектра валентной зоны из рис. 4, а вблизи запрещённой зоны E_g и до уровня Ферми E_F . Касательные дают величины запрещённой зоны $E_g = 3,12 \pm 0,04$ эВ для плёнки ПЛАЗМ-СРЫВ и $E_g = 2,60 \pm 0,04$ эВ для плёнки ЧИСТ. В области $E < E_g$ заметен большой вклад внутризонных состояний, более заметный для плёнки ЧИСТ.

Прокомментируем вкратце рис. 3, б и 4, б. Известно, что благодаря беспорядку в структуре аморфных плёнок а-С:Н электронные состояния валентной зоны и зоны проводимости заходят внутрь запрещённой зоны и образуют так называемые локализованные состояния, которые формируют «хвосты» плотности состояний внутри запрещённой зоны (band tail states, in-gap states, называемые в спектроскопии оптического поглощения урбаховскими хвостами состояний), хорошо видные на рис. 3, б и 4, б между E_g и уровнем Ферми. Эти состояния являются электронными состояниями искажённых связей в углеродной сетке, а их ширина является мерой беспорядка аморфной углеводородной структуры [16]. Кроме того, к хвостам плотности зонных состояний добавляются разрешённые электронные состояния, вызванные дефектами — свободными валентностями (С—), образующимися при формировании плёнок в разряде и расположенными между валентной зоной и зоной проводимости [17].

Помимо демонстрации внутризонных состояний, спектры валентной зоны позволяют оценить ширину запрещённой зоны E_g . Кроме того, зная величину E_g и используя эмпирическую линейную зависимость между E_g и $N/(N+C) = N$ (% ат.) для углеводородных плёнок а-С:Н без примесей и пор в пределах величин соотношения N (% ат.) = 20—50, с помощью следующего выражения можно с точностью не лучше $\pm(5—10)\%$ оценить величины $N/(N+C)$ [18]:

$$E_g = -0,9 + 0,09(N \% \text{ ат.}). \quad (1)$$

Кроме того, из найденной величины E_g можно приближенно оценить относительный вклад состояний sp^2 , sp^3 согласно работе [19] по плёнкам а-С:Н.

В табл. 2 приведены измеренные в данной работе величины E_g , $sp^3/(sp^2+sp^3)$ — из оже-спектров для трёх типов исследуемых плёнок, значения Н (% ат.), полученные пересчётом из экспериментальных величин E_g по указанному эмпирическому соотношению (1), а также величины $sp^3/(sp^2 + sp^3)$, соответствующие данным значениям E_g , взятые из работы [19].

Т а б л и ц а 2. Измеренные величины E_g , sp^3 , оценка Н (% ат.) для трёх типов исследуемых плёнок и сравнение с литературной зависимостью между E_g и sp^3 для плёнок а-С:Н из работы [19]

Параметры/плёнки	ПЛАЗМ-СРЫВ	ПЛАЗМ.	ЧИСТ.
E_g , эВ, эксперимент	$3,12 \pm 0,04$	$2,94 \pm 0,04$	$2,60 \pm 0,04$
$sp^3/(sp^2+sp^3)$, % (оже-эксперимент)	86 ± 2	83 ± 2	77 ± 2
$sp^3/(sp^2 + sp^3)$, %, для плёнок а-С:Н [19]	82	78	72
Н, % ат., для плёнок а-С:Н [19]	44,7	42,7	38,9

Как видно из табл. 2, наблюдается корреляция между данными $sp^3/(sp^2 + sp^3)$ из эксперимента и соответствующими величинами $sp^3/(sp^2 + sp^3)$ из литературы, что служит качественной проверкой независимо определяемых экспериментальных величин E_g и sp^2 , sp^3 .

Конечно, оценки отношения Н/С ядерно-физическими методами по реакции $^1\text{H} (^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ с точностью $\pm 2\%$ [20] превышают настоящие оценки как по точности, так и по области применимости соотношения Н/С. Однако использование ядерных реакций для плёнок с большим содержанием водорода, как в данном случае, способствует заметной десорбции (в десятки процентов) изотопов водорода в процессе измерения [21].

Состояние углерода в плёнках разных типов по линии C1s. Эксперименты показали отличие спектров линии C1s для плёнок разных типов. Так, на рис. 5 показана линия C1s плёнки из плазменного разряда со срывами плазмы, снятая при энергии пропускания анализатора 26 эВ. Пунктирами показано её разложение на три Гауссиана (с помощью программы MultiPak™), центры которых и полуширины линий (ПШПМ) указаны в табл. 3 вместе с упрощённым указанием химических состояний полос. При этом основная линия C1s на 285,0 эВ может быть разложена на состояния sp^2 и sp^3 (см. далее).

В табл. 4, составленной по данным РФЭС полимеров типа СНО [12], показано возможное химическое окружение атомов С для плёнки из плазменных разрядов, близкое по энергии связи к полосам спектра C1s из табл. 3. Левый столбец означает химическое окружение атома С, дающее основную полосу $C(0) = 285,03$ эВ (1-я строка в табл. 3). Правый столбец — окружение, дающее также дополнительные полосы со сдвигом 0,8 и 3,9 эВ (указанные во 2-й и 3-й строках табл. 3).

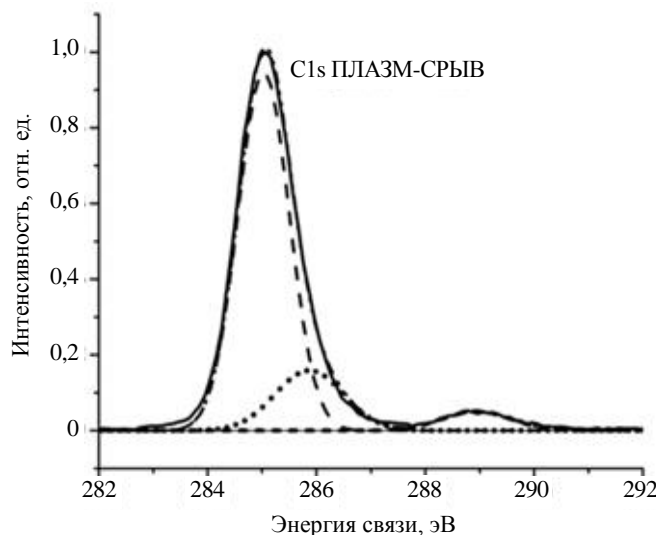


Рис. 5. Линия C1s плёнки из плазменного разряда со срывами плазмы и её разложение на три Гауссиана

Т а б л и ц а 3. Химическое состояние атомов углерода (атом С с указанной энергией связи выделен полужирным шрифтом, в скобках указан сдвиг данной полосы C1s) в спектре C1s плёнки из плазменных разрядов со срывами плазмы (рис. 5)

Химическое состояние	Энергия связи, эВ	Сдвиг полос, эВ	ПШПМ, эВ	Относительный вклад, % суммарной площади под пиками
C—C(0), Н	285,03	0	1,18	84,06
C(0,8)—C=O	285,87	0,84	1,57	10,63
C(3,9)=O	288,94	3,91	1,57	5,31

Относительно табл. 4 отметим, что приведённые в ней элементы структуры из монографии по РФЭС полимеров, которые состоят из повторяющихся мономеров, не могут полностью описать сложную аморфную структуру гладких плёнок из токамака, обычно описываемых модельной структурой аморфных плёнок а-С:Н(D), т.е. не имеющей повторяющихся мономеров в пространстве 3D.

Т а б л и ц а 4. Возможное химическое окружение атомов С для плёнки из плазменных разрядов элементами химической структуры СНО, близкими по энергии связи к полосам спектра C1s из табл. 3 (согласно литературным данным по энергиям связи спектров РФЭС полимеров типа СНО [12])

C(0) = 285,0 эВ	C(0,8) = 285,87 эВ; C(3,9) = 288,94 эВ; O1s = 531,8 эВ
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}-\text{C}(0)-\text{C}- \\ \\ \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}(0)\text{H}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{Ароматическое кольцо} \end{array} \quad -\text{C}(0)\text{H}_2-\text{C}(0)\text{H}_2-$	$\begin{array}{c} \text{C}(0)\text{H}_3 \\ \\ \text{C}(0)\text{H}_2-\text{C}(0,8)-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}(3,9)=\text{O} \\ \\ \text{Ароматическое кольцо} \end{array}$

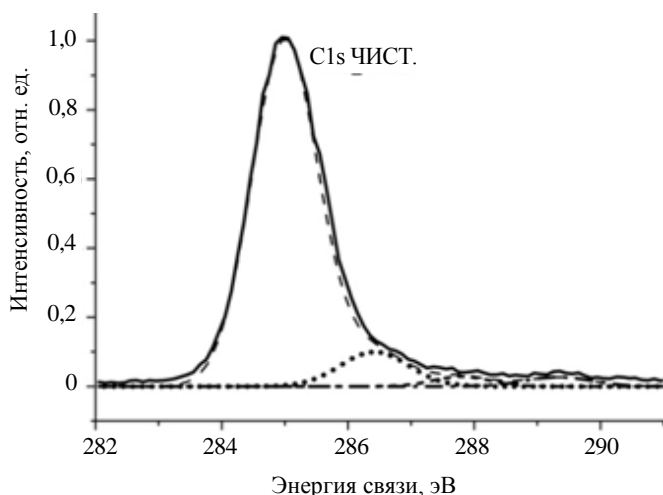


Рис. 6. Линия C1s плёнки из чистящих разрядов и её разложение на четыре Гауссиана

На рис. 6 показан спектр C1s плёнки из чистящих разрядов и соответствующая табл. 5 для состояний атомов С с полосами разложения линии C1s на четыре Гауссиана вместе с их позициями и полуширинами линий.

Картина со сдвигом полос относительно основного компонента C1s на 285,0 эВ указывает на заметные различия в химическом окружении атомов углерода для плёнок из чистящих и плазменных разрядов, как это видно по позициям и интенсивностям дополнительных полос. В табл. 6, составленной по данным РФЭС по полимерам типа СНО [12], показано возможное химическое окружение атомов С для плёнки из чистящих разрядов, близкое по энергии связи к полосам спектра C1s из табл. 5, которое оказалось более разнообразным для плёнок из чистящих разрядов.

Т а б л и ц а 5. Химическое состояние атомов углерода (атом С с указанной энергией связи выделен полужирным шрифтом, в скобках указан сдвиг данной полосы C1s) в спектре C1s плёнки из чистящих разрядов (см. рис. 6)

Химическое состояние	Энергия связи, эВ	Сдвиг полос, эВ	ПШПМ, эВ	Относительный вклад, % суммарной площади под пиками
C—C(0), Н	285,02	0	1,28	88,18
C(1,4)—O, C(1,4)—OH	286,42	1,41	1,35	8,06
C(2,8)=O	287,80	2,78	1,12	1,82
O—C—C(4,3)=O	289,33	4,31	1,34	1,94

Т а б л и ц а 6. Возможное химическое окружение атомов С для плёнки из плазменных разрядов элементами структуры СНО, близкими по энергии связи к полосам спектра C1s из табл. 5 (согласно литературным данным по энергиям связи спектров РФЭС полимеров типа СНО [12])

C(0) = 285,02 эВ, C(1,4) = 286,42 эВ O = 532,6 эВ	C(2,8) = 287,80 эВ O = 532,6 эВ	C(4,3) = 289,33 эВ O = 532,6 эВ
$\begin{array}{c} \text{C}(0)\text{H}_2-\text{C}(1,4)\text{H}_2- \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}(1,4)\text{H}_2 \\ \\ \text{C}(0)\text{H}_3 \\ \\ \text{C}(0)\text{H}_2-\text{C}(1,4)\text{H}_2- \\ \\ \text{OH} \\ \text{Аром. кольцо C}(1,4)-\text{O}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}(0)\text{H}_3 \\ \\ \text{C}(0)\text{H}_2-\text{C}(1,4)-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}(2,8)=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \\ \text{C}(0)\text{H}_2-\text{C}(0)-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}(2,8)=\text{O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}(0)\text{H}_2-\text{аром.}-\text{C}(4,3)-\text{C}(1,4)\text{H}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}(0)\text{H}_2-\text{O}-\text{C}(4,3)-\text{C}(1,4)\text{H}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$

Левый столбец табл. 6 — окружение атома С, дающее основную полосу $C(0) = 285,0$ эВ (1-я строка в табл. 5) и полосу со сдвигом 1,4 эВ (2-я строка табл. 5). Средний столбец — окружение, дающее (кроме основной полосы $C(0)$ и полосы 1,4 эВ) полосу со сдвигом 2,8 эВ (указанную в 3-й строке). Правый столбец — окружение, дающее полосу со сдвигом 4,3 эВ (4-я строка табл. 5). Позиция $O1s$ составляет 532,6 эВ.

Кроме того, различие в спектрах $C1s$ на рис. 5 и 6, отражённых в табл. 3 и 5, заключается также в относительном содержании кислорода в полосах на 285—290 эВ. Суммарная доля последних по отношению к основной линии $C1s$ на 285 эВ даёт соотношение $11,8\%/88\% \approx 0,13$ для плёнок из чистящих разрядов и в 1,5 раза больше — $16\%/(84-82)\% \approx 0,19$ — для плёнок из плазменных разрядов.

Далее, основной компонент линии $C1s$ можно разложить на компоненты $sp^2 + sp^3$, т.е. на два Гауссиана согласно общепринятым методам и исходя из полученной полуширины основной линии ПШПМ = 1,18 эВ (см. табл. 3). При этом разложение на компоненты sp^2 и sp^3 проводят, начиная с позиции графитоподобного компонента sp^2 на 284,5 эВ и алмазоподобного sp^3 на 285,0 эВ, а также подбирают более узкую линию графитоподобного компонента sp^2 , чем у sp^3 . А для полимерных структур компонент sp^2 часто помещают на 284,7 эВ, т.е. со сдвигом на 0,3 эВ относительно алифатического компонента $C-C$ [22].

Разложение на компоненты sp^2 и sp^3 основного компонента линии $C1s$ (285,03 эВ) плёнки из плазменных разрядов со срывом (рис. 7) дало следующие параметры: позиция $sp^2 = 284,65$ эВ, ПШПМ(sp^2) = 1,05 эВ; $sp^3 = 285,08$ эВ, ПШПМ = 1,14 эВ, т.е. разница в позициях $sp^3-sp^2 = 0,43$ эВ, разница в ПШПМ(sp^3-sp^2) = 0,09 эВ. При этом получилась доля $sp^2 = 12 \pm 2\%$, определяемая как площадь под кривой sp^2 по отношению к сумме $sp^2 + sp^3$. Это довольно близко к величине $sp^2 = 14 \pm 2\%$, полученной из рентгеновской оже-спектроскопии для данной плёнки.

Аналогичное разложение основного компонента линии $C1s$ (285,02 эВ, ПШПМ = 1,28 эВ) для плёнки из чистящих разрядов (ЧИСТ.) дало следующие результаты: позиция $sp^2 = 284,7$ эВ, ПШПМ(sp^2) = 1,13 эВ, $sp^3 = 285,1$ эВ, ПШПМ(sp^3) = 1,20 эВ, т.е. разница в позициях $sp^3-sp^2 = 0,40$ эВ, разница в ПШПМ(sp^3-sp^2) = 0,07 эВ. Разность $\Delta = C1s - (sp^2 + sp^3) = 0,4\%$ от площади $C1s$. Относительный вклад $sp^2/(sp^2 + sp^3) = 19 \pm 2\%$. Это довольно близко к величине $23 \pm 2\%$, полученной из рентгеновской оже-спектроскопии для данной плёнки.

Прямое сравнение нормированных спектров $C1s$ для плёнки из плазменных разрядов и плёнки из чистящих разрядов показано на рис. 8. Видна основная линия $C1s$, которую можно разложить на состояния $sp^2 + sp^3$, а также другие полосы, обусловленные разным химическим окружением атомов С для обоих типов плёнок. Ширина линии $C1s$ на 0,1 эВ меньше для ПЛАЗМ-СРЫВ (спектры нормированы на максимум интенсивности).

Прямое сравнение нормированных спектров $C1s$ для плёнки из плазменных разрядов со срывом плазмы и плёнки без срыва плазмы представлено

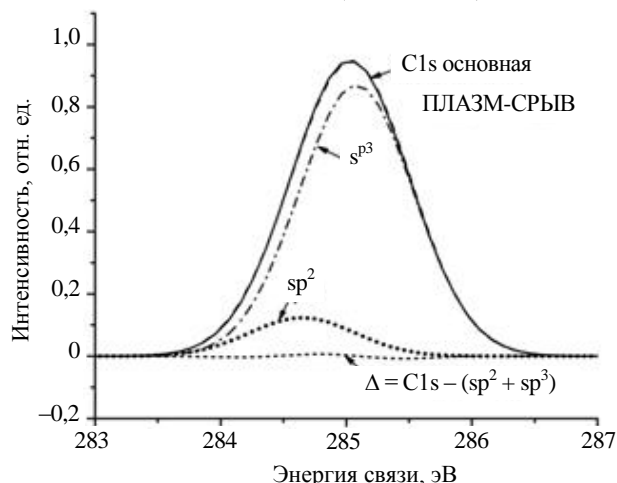


Рис. 7. Разложение основного компонента линии $C1s$ (285,03 эВ, ПШПМ = 1,18 эВ), отвечающего за химические связи CCH , на составляющие sp^2 и sp^3 с указанием их сумм (эта кривая почти сливается с экспериментальной кривой $C1s$, плёнка ПЛАЗМ-СРЫВ). Показана также разность $\Delta = C1s - (sp^2 + sp^3)$, площадь под которой составляет около 0,3% относительно площади под кривой $C1s$

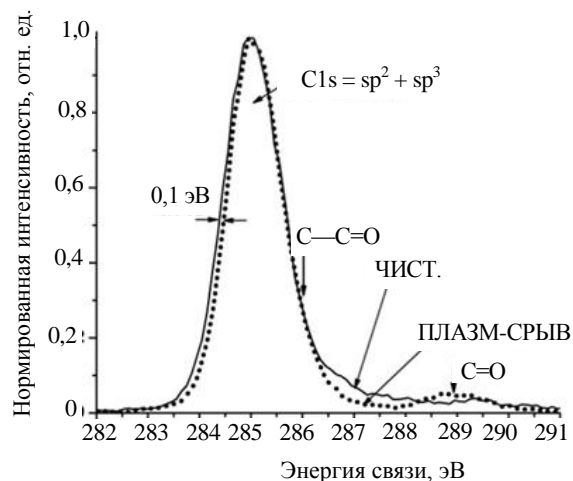


Рис. 8. Сравнение нормированных спектров линии $C1s$ для плёнки ПЛАЗМ-СРЫВ (с указанием позиций центров полос $C-C=O$, $C=O$) и $C1s$ плёнки ЧИСТ.

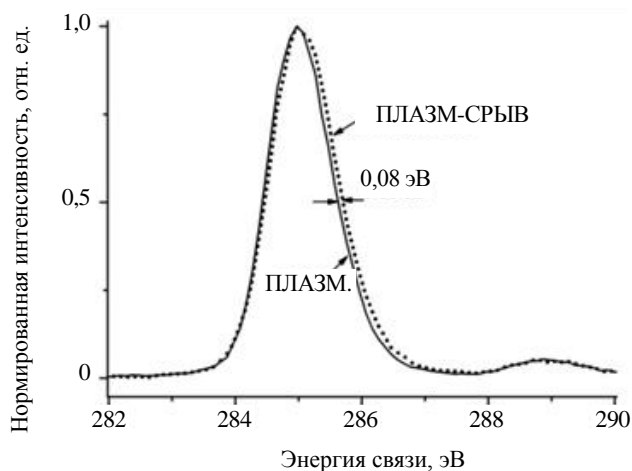


Рис. 9. Сравнение нормированных на максимум интенсивности спектров линии C1s для плёнок ПЛАЗМ-СРЫВ (....) и ПЛАЗМ. (—).

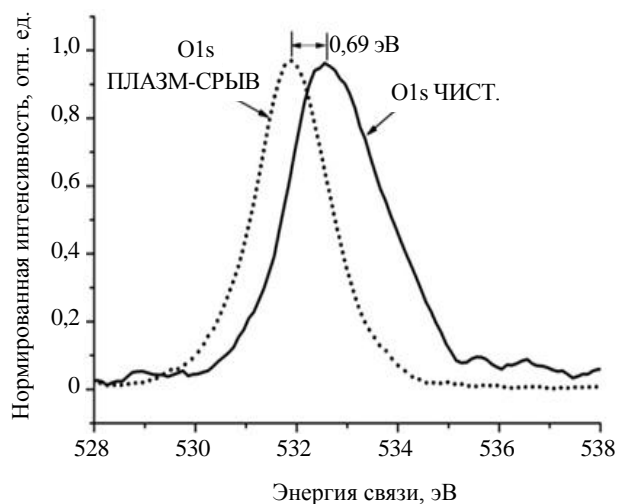


Рис. 10. Нормированные спектры линии O1s для плёнки из плазменных разрядов со срывом плазмы (O1s = 531,86 эВ, ПШПМ = 1,67 эВ) и плёнки из чистящих разрядов (O1s = 532,55 эВ, ПШПМ = 2,19 эВ)

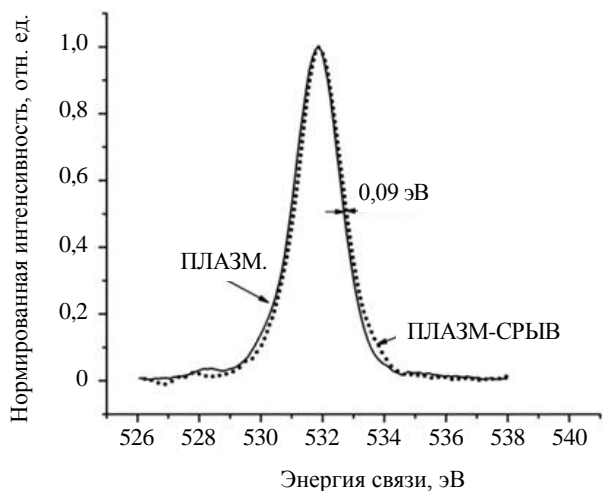


Рис. 11. Сравнение нормированных спектров линии O1s для плёнки ПЛАЗМ-СРЫВ (...., Гауссиан: 531,90 эВ, ПШПМ = 1,80 эВ) и ПЛАЗМ.

на рис. 9. Небольшое отличие заключается в сдвиге кривой ПЛАЗМ-СРЫВ на 0,08 эВ в область более высоких энергий связи, что указывает на относительно бóльший вклад состояния sp^3 . Действительно, как будет показано, для ПЛАЗМ. относительная доля $sp^2 = 17\%$ согласно данным по рентгеновской оже-спектроскопии по сравнению с $sp^2 = 14\%$ для ПЛАЗМ-СРЫВ.

Состояние кислорода в плёнках разных типов по линии O1s. Состояние кислорода на спектрах O1s представлено на рис. 10 для плёнки из плазменных разрядов со срывом плазмы (O1s = 531,86 эВ) и плёнки из чистящих разрядов (O1s = 532,55 эВ). Заметны большой сдвиг линий и различия в их полуширинах. Судя по энергии связи, кислород в плёнках плазменного разряда находится преимущественно в состояниях C=O в боковых цепочках от «основной» углеродной сетки [12]. Кислород в плёнках чистящего разряда сильнее связан с углеродной сеткой, в среднем на 0,69 эВ, поскольку кислород встроен в неё через связи C—O, C—OH, O—C—C=O, и ширина линии у него больше на 0,52 эВ (т.е. 2,19 эВ вместо 1,67 эВ), т.е. он менее упорядочен и имеет бóльшее число типов связей, чем кислород из плёнки с плазменными разрядами. Это проявляется не только в различиях спектров O1s обеих плёнок на рис. 10, но и в различиях спектров дополнительных полос C1s на рис. 5, 6 и в табл. 3, 5. Возможно, данное отличие происходит в результате длительного воздействия чистящих разрядов, при которых относительно более слабосвязанный кислород в результате химического воздействия химически активного атомарного водорода (дейтерия) вступает с ним в реакции присоединения с разрушением связи C=O и образованием связей C—O, O—H, а также кислород образует другие более сильные химические связи, в том числе с образованием летучих продуктов откачки. Похоже, что этот процесс приводит также к уменьшению количества кислорода в этих плёнках до величины O/C \approx 8% ат. по сравнению с 11% ат. в плёнках из плазменных разрядов, как было упомянуто.

Тенденция к росту количества кислорода в результате плазменных разрядов в токамаке TEXTOR, а также для облучённых образцов в других зарубежных плазменных экспериментах, наблюдалась в работе [9]. Авторы предполагают, что это может быть связано с десорбцией водорода при воздействии энергетических частиц плазмы и образованием свободных валентностей, которые заполняются кислородом при доступе атмосферы.

На рис. 11 показано сравнение нормированных спектров линии O1s для плёнки из плазменных разрядов со срывом плазмы (...., Гауссиан — 531,90 эВ,

ПШПМ = 1,80 эВ) и плёнки из плазменных разрядов без срыва. Тривиальное отличие заключается в сдвиге кривой ПЛАЗМ. на 0,09 эВ в область более низких энергий связи. Дальнейший анализ показывает, что это обусловлено присутствием заметной доли Li1s (рис. 12) около 5% ат. в плёнке ПЛАЗМ., для которой спектр O1s можно разложить на два Гауссиана (рис. 13).

Обнаружение лития в плёнках из плазменного разряда. Во всех углеводородных плёнках из плазменного разряда были обнаружены следы лития по линии Li1s. Причём наибольшая относительная концентрация лития Li1s = 5,2% ат. была найдена в плёнке без срыва плазмы (см. рис. 12), имеющей следующий элементный состав: C1s = 84% ат., O1s = 10,8% ат., Li1s = 5,2% ат. согласно обзорному спектру РФЭС.

Позиция Li1s (55,3 эВ, ПШПМ = 1,80 эВ) соответствует химическому состоянию Li₂CO₃/LiOH, а спектр неплохо аппроксимируется Гауссианом. Данная позиция пика совпадает с величиной 55,4 ± 0,6 эВ из работы [23]. Известно, что окисленный литий Li₂O (54 эВ) легко реагирует на атмосфере с парами воды или с CO₂, с образованием на его поверхности слоя из LiOH или Li₂CO₃ [24].

Небольшие следы Li1s были найдены также в плёнках из плазменных разрядов со срывами плазмы Si145, Si150 (<0,1% ат.). Химическое состояние лития для плёнки Si145 ($E_{св} \approx 54,8$ эВ) было, по видимому, LiOH. При этом следы лития отсутствуют в плёнках из чистящих разрядов.

Обнаружение лития в плёнках из плазменных разрядов, находящихся вблизи лимитера и кольцевой диафрагмы, связано с проводимыми на Т-10 экспериментами по отработке техники литиизации графитового лимитера при мощном СВЧ-нагреве плазмы токамака Т-10 [25]. При этом срывы плазмы, как мы полагаем, способствовали более эффективной десорбции лития с уменьшением его концентрации до мизерных величин Li < 0,1% ат. в плёнках Si145, Si150.

Известно, что литий имеет большое химическое сродство с водородом, и поэтому содержание водорода в литии может достигать соотношения 1:1 при сильных ионных связях в LiH, LiD. Кроме того, лабораторные эксперименты и эксперименты на токамаках показали сильное снижение химического и физического распыления графита, покрытого литием, а также уменьшение загрязнения стенок камеры углеродом и кислородом [26]. Это происходит при облучении энергетичным дейтерием покрытого литием графита с образованием комплексов Li—O—D и Li—C—D [23]. Имеются также указания на подавление ЭЛМ-ов в H-моде плазмы и уменьшение рециклинга дейтерия после литиизации. В жидком виде литий взаимодействует с высокоэнергетичным дейтерием с образованием непосредственно LiD [23].

Присутствие лития в составе Li1s = 5,2% ат., показанное на рис. 12, нашло свое отражение и в спектре O1s этой плёнки из плазменных разрядов без срыва, как видно на рис. 13.

На рис. 13 виден основной пик O1s (кривая 1) с пиком 2 от окисления лития. Фитирование с помощью Гауссианов дало следующие параметры кривых: 2 — 530,07 эВ, ПШПМ = 1,77 эВ; 3 — 531,87 эВ, ПШПМ = 1,72 эВ,

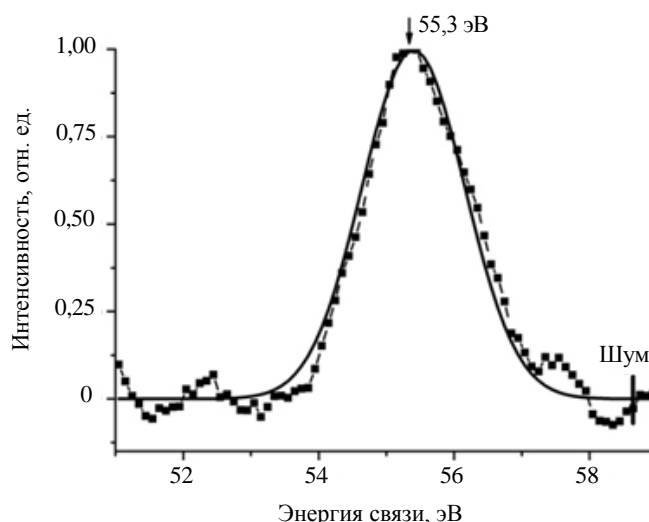


Рис. 12. Спектр линии Li1s для плёнки ПЛАЗМ. с максимумом на 55,3 эВ и его аппроксимация Гауссианом

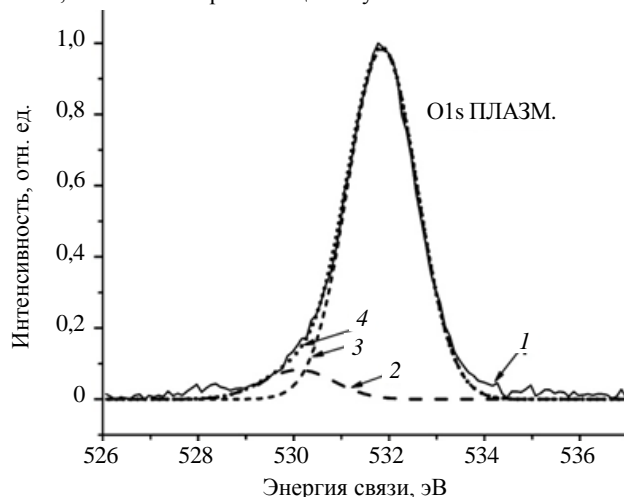


Рис. 13. Спектр O1s плёнки из плазменных разрядов без срыва (кривая 1), у которой заметная доля Li = 5,2% ат. даёт дополнительный пик 2 от окисления лития: Гауссианы 2 и 3 — компоненты разложения экспериментальной кривой 1; 4 — сумма кривых 2 + 3; параметры фитирования: 2 — 530,07 эВ, ПШПМ = 1,77 эВ; 3 — 531,87 эВ, ПШПМ = 1,72 эВ

ПШПМ = 1,72 эВ. Доля окисленной части лития, т.е. отношение площадей под кривой 2 к сумме 2 + 3, составляет 7,9%.

Пик на 530,07 эВ относится к окисленному литию в виде пероксида лития Li_2O_2 , который обусловлен осаждением лития при плазменных разрядах в вакууме и его окислением присутствующим там кислородным загрязнением, как полагают авторы работы по изучению литиизации графита АТJ в токамаке NSTX [27], где признаётся важным понимание химического состояния лития во время разрядов дейтериевой плазмы. При облучении графита дейтерием с осаждённым литием авторы наблюдали *in situ* в спектре O1s пики на 530 (Li—O) и 533 эВ, связанный с появлением состояния Li—O—D [23, 26]. Кроме того, воздействие дейтерия на осаждённый в графите литий приводит к появлению пика 291,2 эВ от состояния Li—C—D согласно [23]. Однако на наших спектрах нет таких состояний, как Li—O—D и Li—C—D, а присутствие лития проявляется только на двух спектрах по небольшому пикам O1s = 530,07 эВ (см. рис. 13, кривая 2) и Li1s = 55,3 эВ (см. рис. 12).

Известно [27], что после пребывания на атмосфере пик пероксида лития исчезает, но появляется на графите пик карбоната лития на 532 эВ (на графите C1s = 283,6 эВ), что довольно близко к нашему пику на 531,87 эВ. Что касается оксида лития Li_2O , то после пребывания лития на атмосфере этот пик появляется на 528,5 эВ только в результате чистки пучком Ne^+ , как отмечено в [26]. Известные состояния окисленного лития в спектре O1s Li_2CO_3 и LiOH находятся соответственно на 531,2 и 531,6 эВ, как указано в работе [24], а согласно данным [23] — на 531,5 эВ.

В области C1s состояние $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{LiOH}$ находится на 290,2 эВ согласно работе [28]. Однако полоса в спектре C1s с центром на 290,2 эВ и простирающаяся до 292 эВ у нас на рис. 9 отсутствует. Строго говоря, полоса на 288,94 эВ (ПШПМ = 1,57 эВ, см. табл. 2) на рис. 9 кончается на 290,3 эВ, как и для плёнки со срывом плазмы, имеющей долю лития менее 0,1% ат. Кроме того, если отбросить влияние лития на спектр O1s плёнки ПЛАЗМ., т.е. сравнить только кривую 3 на рис. 13 и спектр O1s плёнки ПЛАЗМ-СРЫВ на рис. 11, то отличия этих кривых отсутствуют. Таким образом, основной пик O1s на 531,87 эВ на рис. 13 относится, в основном, к связи C=O согласно сказанному ранее.

Присутствие пика от пероксида лития на рис. 13, по-видимому, связано с тем, что пероксид лития покрыт слоем адсорбата C=O, дающим основной вклад в спектр O1s.

Результаты рентгеновской оже-спектроскопии плёнок. Спектры оже-электронов углерода SKLL, заметные на обзорных спектрах на рис. 1 и 2 в области энергий связи 1200—1280 эВ, снимались более детально при энергии пропускания 140 эВ и шаге 0,2 эВ. Наиболее информативной для определения вклада состояний sp^2 и sp^3 является первая производная этих спектров по кинетической энергии электронов. В спектре производной определяется расстояние D между максимумом (около $E_{\text{кин}} = 255$ эВ) и минимумом производной оже-спектра. При этом в качестве реперных материалов используются полиэтилен, алмаз ($sp^3 \approx 100\%$) и графит НОРG, фуллерен C_{60} ($sp^2 \approx 100\%$). Исследуемый материал с долей $sp^2(x)$ оценивается из линейной интерполяции

$$sp^2(x) = [D(x) - D(sp^3 = 100\%)] / [D(sp^2 = 100\%) - D(sp^3 = 100\%)] \text{ согласно [6].}$$

Для используемых в данной работе реперов из полиэтилена и фуллерена были получены следующие величины: соответственно $D(sp^3 = 100\%) = 13,10$ эВ, $D(sp^2 = 100\%) = 19,10$ эВ. Известно, что для полимерных плёнок а-С:Н с большим содержанием водорода Н/С = 0,1—0,6, как и для исследуемых гладких углеводородных плёнок, сумма $sp^2 + sp^3 = 100\%$.

Ошибка подобных измерений обусловлена вкладом вторичных электронов, составляющим определённый фон в спектре оже-электронов, который может быть различным для разных материалов. Однако другие известные способы оценки вклада состояний sp^2 , sp^3 , связанные с методами Рамановского рассеяния, ЯМР-спектроскопии, спектроскопии характеристических потерь электронов и спектроскопии рентгеновского поглощения NEXAFS, также имеют свои недостатки.

На рис. 14 показаны производные оже-спектры полиэтилена, фуллерена и исследуемых плёнок ПЛАЗМ-СРЫВ и ЧИСТ. с измеренными параметрами D , равными 13,85 и 14,48 эВ соответственно.

Результаты измерений вклада состояний sp^2 , sp^3 плёнок ПЛАЗМ-СРЫВ и ЧИСТ. на рис. 14 показаны в табл. 1. Напомним, что они составляют величины $sp^2 = 14 \pm 2\%$ (плазменные разряды со срывом плазмы), $17 \pm 2\%$ (плазменные разряды без срывов плазмы), $23 \pm 2\%$ (чистящие разряды).

Основные отличия в электронной структуре и химическом составе между углеводородными гладкими плёнками из токамака Т-10, полученными из плазменных и чистящих разрядов, следующие.

1. Отличие спектров линии C1s для плёнок разных типов обусловлено разным химическим окружением атомов углерода. Так, линия C1s плёнки из плазменного разряда со срывами плазмы состояла из трёх полос 285,03 эВ (основной, C—C, H) и двух со сдвигом 0,84 эВ (C—C=O) и 3,91 эВ (C=O). Химическое окружение атомов углерода C1s плёнки из чистящих разрядов состояло из четырех полос 285,02 эВ (основной, C—C, H) и трёх со сдвигом 1,41 эВ (C—O, C—OH), 2,78 эВ (C=O), 4,31 эВ (O—C—C=O). При этом суммарная доля этих состояний по отношению к основному на 285 эВ составляет величину около 0,13 для плёнок из чистящих разрядов, и в 1,5 раза больше, т.е. 0,19 — для плёнок из плазменных разрядов.

Химическое окружение атомов С для плёнки из чистящих разрядов оказалось состоящим из большего числа возможных элементов СНО, чем для плёнок из плазменных разрядов, как следует из сравнения с литературными данными по величине энергии связи полимеров типа СНО.

2. Кислород в плёнках из чистящих разрядов сильнее связан с углеродной сеткой, чем в плёнках из плазменных разрядов, в среднем на 0,69 эВ. Это обусловлено тем, что кислород в этих плёнках встроен через большее число разных связей типа C—O, C—OH, O—C—C=O и ширина линии у него больше на 0,52 эВ, т.е. он менее упорядочен, чем кислород из плёнки с плазменными разрядами. Мы полагаем, что уменьшение количества кислорода в плёнках из чистящих разрядов до величины $O \approx 8\%$ ат. по сравнению с 11% ат. в плёнках из плазменных разрядов связано с химическим воздействием низкоэнергетичного атомарного водорода (дейтерия) из чистящих разрядов.

3. При исследовании валентной зоны на всех плёнках были найдены внутризонные состояния ($0 < E_{св} < E_g$). Благодаря беспорядку в структуре аморфных углеводородных плёнок электронные состояния валентной зоны и зоны проводимости заходят внутрь запрещённой зоны и образуют локализованные состояния с «хвостами» плотности состояний внутри запрещённой зоны, к которым добавляются дефектные состояния от наличия свободных валентностей, что и образует совокупность наблюдаемых внутризонных состояний. Для плёнок из чистящего разряда по сравнению с плёнками из плазменных разрядов заметна тенденция небольшого превышения вклада внутризонных состояний в диапазоне $E_{св} \approx 1,5—3,0$ эВ.

Плёнки из плазменного разряда имеют большую величину запрещённой зоны (более диэлектричны), $E_g = 3,12 \pm 0,04$ эВ, чем плёнки из чистящих разрядов с $E_g = 2,60 \pm 0,04$ эВ.

4. Проведена оценка отношения H/(H+C) по измеренным величинам запрещённой зоны E_g (для интервала H/(H+C) = 20—50% ат.), а также сделаны оценки для величин sp^3 по E_g из литературных эмпирических данных. Выполнено сравнение между измеренными величинами sp^3 и приведёнными в литературе. Полученные экспериментальные результаты коррелируют с литературными зависимостями между E_g и sp^3 .

5. Согласно результатам по оже-спектроскопии плёнки из плазменных разрядов более алмазоподобные, поскольку доля состояний углерода $sp^2 = 14 \pm 2\%$ (т.е. $sp^3 = 86\%$) и больше ширина запрещённой зоны по сравнению с плёнками из чистящих разрядов с $sp^2 = 23 \pm 2\%$. Разложение линий

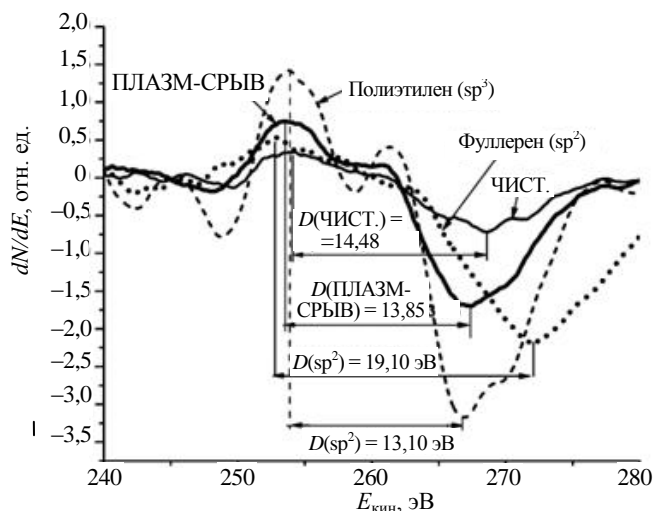


Рис. 14. Первая производная рентгеновских оже-спектров плёнок ПЛАЗМ-СРЬВ и ЧИСТ., а также реперных спектров полиэтилена ($sp^3 \approx 100\%$) и фуллерена C_{60} ($sp^2 \approx 100\%$). По оси X отложена кинетическая энергия оже-электронов СКЛЛ, т.е. $E_{кин}$ (эВ) = $1486,6 - E_{св}$

C1s на составляющие sp^2 и sp^3 даёт довольно близкие этому результаты, соответственно $sp^2 = 12 \pm 2\%$ и $19 \pm 2\%$.

6. Плёнки из плазменного разряда имеют несколько бóльшую относительную концентрацию изотопов водорода $H/(H+C) = 45\%$ (точность $\pm(5-10\%)$), чем плёнки из чистящего разряда с $H/(H+C) = 39\%$ ат.

7. В плёнках из чистящих разрядов присутствуют примеси азота N1s (0,5% ат.). Азот может присутствовать в форме соединений $-C-NH-C-$ или $-C-NH_2$ (в состоянии $N-Csp^3$). Также имеются кремний Si2p, Si2s ($<0,5\%$ ат. от эрозии подложки Si(100)) в состоянии Si—O, Si—N и даже следы хлора в виде Cl2p—C. Данные компоненты были обнаружены также в некоторых зарубежных токамаках при воздействии схожих чистящих разрядов.

В плёнках из плазменных разрядов нет примесей азота, хотя присутствуют примеси кремния в состояниях Si2p, Si2s в ничтожных количествах $<0,1\%$ ат. Отсутствие следов азота и хлора в плёнках из плазменных разрядов может быть связано с более низкими энергиями связей C—N, C—Cl по сравнению с Si—O, которые разрушаются при воздействии плазменных разрядов, что наблюдалось также в зарубежных токамаках.

8. В некоторых плёнках из плазменного разряда со срывом присутствуют микропримеси металлов в виде Mn2p, Cr2p, оксидов, но на уровне предела регистрации $10^{-3}-10^{-4}$, которые могли появиться при эрозии стенок камеры в результате срыва плазмы.

9. Во всех плёнках из плазменного разряда были обнаружены следы лития по линии Li1s. Наибольшая относительная концентрация лития Li1s = 5,2% ат. была найдена в плёнке без срыва плазмы. Следы Li1s были найдены также в плёнках с плазменными разрядами со срывами плазмы, но в малом количестве $<0,1\%$ ат. Следы лития отсутствуют в плёнках из чистящих разрядов.

Основные отличия между плёнками T-10 из плазменных разрядов со срывом и без срыва плазмы следующие.

Срыв плазмы является стохастическим процессом, поэтому в плёнках со срывом плазмы присутствует заметный вклад и от разрядов без срыва плазмы. В связи с этим различие между ними не столь большое, как между плёнками из плазменных и чистящих разрядов.

Небольшое отличие в величинах запрещённой зоны: $E_g = 3,12 \pm 0,04$ эВ для плёнки со срывом плазмы, $E_g = 2,94 \pm 0,04$ эВ для плёнки без срыва плазмы.

Небольшое отличие в спектрах C1s заключается в сдвиге кривой для плёнки из плазменных разрядов со срывом на 0,08 эВ в область более высоких энергий связи, что указывает на относительно бóльший вклад состояния sp^3 . Это согласуется с тем, что для плёнки со срывом плазмы относительная доля $sp^2 = 14\%$ по сравнению с величиной $sp^2 = 17\%$ для плёнок без срыва плазмы.

Относительная доля лития на порядок меньше в плёнках со срывом плазмы, чем без срыва плазмы, где она составляет Li1s = 5,2% ат. Присутствие лития в плёнке без срыва плазмы приводит к появлению второго небольшого пика в спектре O1s на 530,07 эВ — пероксида лития, который обусловлен осаждением лития при плазменных разрядах в вакууме с относительной долей вклада окисленного лития 7,9%, при наличии основного пика O1s на 531,87 эВ от связей C=O.

ВЫВОДЫ

Обнаружены отличия в электронной структуре гладких углеводородных плёнок с большим относительным содержанием D/C, полученных в трёх типах контролируемых плазменных условий токамака T-10: в плазменных разрядах со срывом плазмы, без срыва плазмы и в чистящих разрядах.

Метод исследования оказался информативным для изучения разных типов плёнок и может быть полезным для исследования других осаждаемых материалов, включая смешанные плёнки и металлы (Be, W, Fe и др.), в рамках проектов ИТЭР и ДЕМО.

Предлагаемый анализ электронной структуры даёт представление обо всех процессах, приводящих к образованию плёнок в токамаках, поскольку углеродородные гладкие плёнки, по существу, являются паспортом этих процессов.

Необходим детальный анализ всех процессов и механизмов образования плёнок с целью выработки рекомендации по снижению или увеличению концентрации изотопов водорода в углеродной матрице.

Работа поддержана государственными контрактами с Роснаукой № 16.518.11.7004 и Росатомом № Н.4х.45.90.12.1023.

REFERENCES

1. **Svechnikov N.Yu., Stankevich V.G., Lebedev A.M., Menshikov K.A., Kolbasov B.N., Guseva M.I., Khimchenko L.N., Kocherginsky N.M., Dharmarajan R., Kostetski Yu.Yu.** — VANT. Ser. Termoyadernyi sintez (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion), 2004, issue 3, pp. 3—24 (in Russian).
2. **Stankevich V.G., Svechnikov N.Yu., Zubavichus Ya.V., Veligzhanin A.A., Somenkov V.A., Sukhanov L.P., Menshikov K.A., Lebedev A.M., Kolbasov B.N., Vukolov K.Yu., Khimchenko L.N., Rajarathnam D.** — VANT. Ser. Termoyadernyi sintez (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion), 2011, issue 1, pp. 3—12 (in Russian).
3. **Arkhipov I.I., Klimov N.C., Budaev V.P., Vukolov K.Yu., Grashin S.A., Zhitlukhin A.M., Kovalenko D.V., Maslakov K.I., Podkovyrov V.L., Svechnikov N.Yu., Stankevich V.G.** Experimental simulation of processes of the first mirrors pollution of ITER optical diagnostics on installations T-10 and XPU-T. — In proc: XXXIX International (Zvenigorod) Conf. on Plasma Physics and CTF. Zvenigorod, 6—10 Feb. 2012, p. 301 (in Russian).
4. **De Temmerman G., Doerner R.P., John P., Lisgo S., Litnovsky A., Marot L., Porro S., Petersson P., Rubel M., Rudakov D.L., Van Rooij G., Westerhout J., Wilson J.I.B.** — Phys. Scripta, 2009, vol. T138, p. 014013.
5. **Skinner C.H., Allain J.P., Bell M.G., Friesen F.Q.L., Heim B., Jaworski M.A., Kugel H., Maingi R., Rais B., Taylor C.N.** — Phys. Scripta, 2011, vol. T145, p. 014020.
6. **Lascovich J.C., Scaglione S.** — Appl. Surf. Science, 1994, vol. 78, pp. 17—23.
7. **Winter J.** — Plasma Phys. Control. Fusion, 1996, vol. 38, pp. 1503—1542.
8. **Philipps V.** — Fusion Science and Technology, 2005, vol. 47, pp. 119—125.
9. **Wintwer J.** — J. Nucl. Mater., 1989, vol. 161, pp. 265—330.
10. **Miller K.E.** — Glow Discharge Cleaning; <http://depts.washington.edu/rppl/presentations/INTERNAL/2007%20Internal%20Glow%20Discharge%20Cleaning%20Presentation.pdf>.
11. **Bertoti I., Szörenyi T., Antoni F., Fogarassy E.** — Diamond & Related Materials, 2002, vol. 11, pp. 1157—1160.
12. **The XPS of Polymers. Database. High Resolution XPS of Organic Polymers.** — In: The Scienta ESCA300 Database, Wiley Editors G. Beamson & D. Briggs. (Chichester, UK), 1992.
13. **Kerr J.A.** — In: CRC Handbook of Chemistry and Physics 1999—2000: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data. Ed. by D.R. Lide, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 81st edition, 2000; <http://www.webelements.com>.
14. **Holtrop K.L., Jackson G.L., Kellman A.G., Lee R.L., West W.P., Wood R.D., Whyte D.G.** — J. Vac. Sci. Technol. A, 1997, vol. 15, pp. 678—682.
15. **Kondo H., Tomie T., Shimizu H.** — Appl. Phys. Lett., 1998, vol. 72, pp. 2668—2670.
16. **Robertson J.** — Philosophical Magazine B, 1997, vol. 76, pp. 335—350.
17. **Robertson J.** — Diamond & Related Materials, 1997, vol. 6, pp. 212—218.
18. **Casiraghi C., Piazza F., Ferrari A.C., Grambole D., Robertson J.** — Diamond & Related Materials, 2005, vol. 14, pp. 1098—1102.

19. **Ferrari A.C., Robertson J.** — *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 2004, vol. 362, pp. 2477—2512.
20. **Weiler M., Sattel S., Giessen T., Jung K., Ehrhardt H., Veerasamy V.S., Robertson J.** — *Phys. Review B*, 1996, vol. 53, pp. 1594—1608.
21. **Jacob W., Möller W.** — *Appl. Phys. Lett.*, 1993, vol. 63, pp. 1771—1773.
22. **Polymer Surface Analysis by XPS and Static SIMS.** Ed. by D. Briggs, Cambridge University Press, 1998.
23. **Taylor C.N., Heim B., Allain J.P.** — *J. Appl. Phys.*, 2011, vol. 109, p. 053306.
24. **Tanaka S., Taniguchi M., Tanigawa H.** — *J. Nucl. Mater.*, 2000, vol. 283—287, Part 2, pp. 1405—1408.
25. **Results** of the activities in the scientific field of «nuclear fusion and plasma technologies» in RRC «Kurchatov Institute» in 2009. Report. — VANT. Ser. Termoyadernyi sintez (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion), 2010, issue 2, pp. 3—18 (in Russian).
26. **Skinner C.H., Allain J.P., Blanchard W., Kugel H.W., Maingi R., Roquemore L., Soukhanovskii V., Taylor C.N.** — *J. Nucl. Mater.*, 2011, vol. 415, pp. S773—S776.
27. **Allain J.P., Rokusek D.L., Harilal S.S., Nieto-Perez M., Skinner C.H., Kugel H.W., Heim B., Kaita R., Majeski R.** — *J. Nucl. Mater.*, 2009, vol. 390—391, pp. 942—946.
28. **Ismail I., Noda A., Nishimoto A., Watanabe M.** — *Electrochimica Acta*, 2001, vol. 46, pp. 1595—1603.

AUTHORS

Svechnikov N.Yu. NRC “Kurchatov Institute”, pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; svechl@km.ru

Stankevich V.G. NRC “Kurchatov Institute”, pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia;
Stankevich_VG@nrcki.ru

Arhipov I.I. NRC “Kurchatov Institute”, pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; arhipov@ipc.rssi.ru

Grashin S.A. NRC “Kurchatov Institute”, pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; GrashinSA@nrcki.ru

Maslakov K.I. NRC “Kurchatov Institute”, pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; Maslakov_KI@nrcki.ru

Lebedev A.M. NRC “Kurchatov Institute”, pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; Lebedev_AM@nrcki.ru

Sukhanov L.P. NRC “Kurchatov Institute”, pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; Sukhanov_LP@nrcki.ru

Menshikov K.A. NRC “Kurchatov Institute”, pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia;
Menshikov_KA@nrcki.ru

Received 29 march 2012
Problems of Atomic Science and Technology
Ser. Thermonuclear Fusion, 2012, issue 3, pp. 3—18.