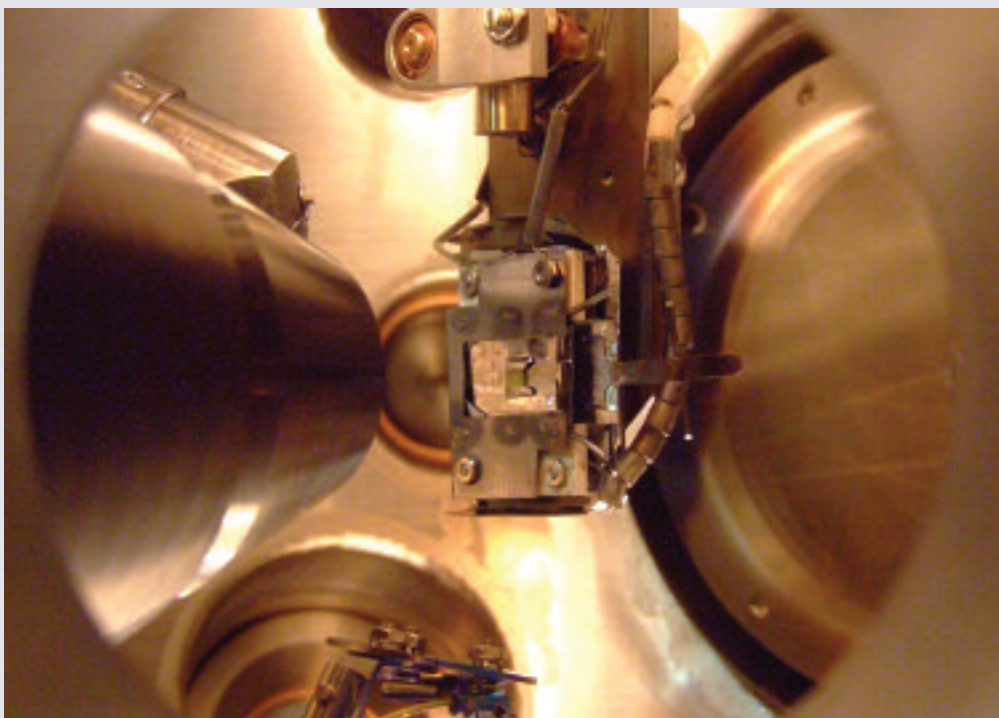




Maria Angela Nitti,
Francesco Rizzo,
Antonio Valentini
INFN Sezione di Bari
Università di Bari
Serafina Cotrone,
Nicoletta Ditaranto,
Nicola Cioffi,
Luigia Sabbatini,
Luisa Torsi
Dipartimento di Chimica
Università di Bari
ditaranto@chimica.uniba.it

ANALISI XPS DI FILM DIAMOND LIKE CARBON DEPOSITATI TRAMITE ION BEAM SPUTTERING

Film diamond-like-carbon depositati tramite sputtering da fasci ionici sono stati caratterizzati tramite spettroscopia fotoelettronica a raggi X. Tale tecnica ha permesso di valutare la qualità dei film in termini di abbondanza relativa di carbonio ibridato sp^2 e sp^3 . I film trovano impiego come strati sensibili in fotocatodi per la rivelazione di radiazione UV.

I diamante sintetico e i materiali simili rappresentano una grande sfida per la comunità scientifica internazionale, in considerazione delle importanti applicazioni nel panorama tecnologico ed industriale. La biocompatibilità del diamante lo rende, inoltre, un materiale molto adatto per applicazioni medicali, ad esempio come rivelatore per una dosimetria on-line [1-3]. In particolare, nel campo della rivelazione di radiazione elettromagnetica, questo materiale evidenzia una lista di eccellenti proprietà fisiche e chimiche. La sua ampia *gap* ottica (5,5 eV) assicura una corrente di *leakage* molto bassa, se usato come dispositivo fotoconduttore, ed un assorbimento selettivo di fotoni con lunghezza d'onda inferiore a 225 nm, facendone un candidato ideale per la rivelazione nella regione che va dall'UV ai raggi x *soft*. Inoltre, la trasparenza alla radiazione va dall'UV all'infrarosso (225 nm-2,5 μ m), lo rende adatto anche ad applicazioni di tipo "solar blind" sulla superficie terrestre [4-6]. Il diamante presenta anche un'elevata conducibilità termica (20 Wcm⁻¹K⁻¹ a 20 °C),

una buona stabilità chimica ed una significativa resistenza a danni da radiazioni. È inoltre possibile incrementare la fotoemissione del diamante tramite processi di attivazione della superficie (ad esempio con idrogeno), permettendo di ottenere dispositivi con affinità elettronica negativa. Uno dei dispositivi per la rivelazione di radiazione UV in cui il diamante trova maggiore applicazione è il fotocatodo, che permette di convertire la radiazione elettromagnetica incidente in un flusso di elettroni di proporzionale intensità. In Fig. 1 è schematizzata la tipica struttura di un fotocatodo, costituito da un substrato conduttivo ricoperto con un film di materiale fotosensibile. È inoltre visibile una griglia (anodo) che raccoglie gli elettroni foto-generati dalla superficie del film fotosensibile. La misura della fotocorrente è data dalla corrente di neutralizzazione che serve a compensare gli elettroni fotoemessi. In questo caso si parla di fotocatodo opaco, funzionante in riflessione, poiché i fotoelettroni sono emessi dalla stessa superficie su cui incide la radiazione da rivelare.

I film fotosensibili oggetto di questo studio sono film di tipo DLC (*Diamond-Like Carbon*), forma metastabile di carbonio amorfo, contenente una percentuale significativa di legami sp^3 [7]. I materiali sono stati depositati su substrati di Si (100) pre-trattati con polvere di diamante mediante *sputtering* da fasci ionici (*Ion Beam Sputtering*, IBS) di target di carbonio.

L'IBS è una tecnica versatile che si presta bene alla deposizione di film sottili con proprietà fisico-chimiche modulabili. Quando la superficie di un materiale solido (in questo caso un target di carbonio) viene bombardata da atomi neutri, o più comunemente da ioni, se l'energia cinetica delle particelle primarie è almeno superiore a quattro volte il calore di sublimazione del materiale che costituisce il target, le collisioni tra le particelle incidenti e gli atomi del target causano un'apprezzabile emissione di questi ultimi [8, 9]. Le tecniche di deposizione da fasci ionici presentano il grande vantaggio di poter controllare rigorosamente ed indipendentemente più parametri sperimentali, quali l'energia e la direzione del fascio ionico, la densità di corrente e la temperatura del substrato. Ognuno di questi influenza e determina le proprietà finali del materiale. In questo studio, la variazione sistematica di alcuni parametri sperimentali di crescita ha permesso la deposizione di film con diverso rapporto fra intorni chimici ibridizzati sp^2 e sp^3 . Tali campioni sono stati quindi sottoposti ad analisi mediante spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) [10] al fine di valutare l'abbondanza relativa dei due stati di ibridazione e migliorare l'abbondanza della frazione sp^3 . I risultati ottenuti sono stati confrontati con quelli provenienti dalla caratterizzazione di film di diamante cresciuti tramite Micro-Wave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (MWPECVD). Questi film sono stati presi come riferimento perché la MWPECVD è al momento la tecnica mag-

giormente utilizzata per la crescita di film di diamante sintetico, sebbene più costosa rispetto all'IBS. D'altro canto quest'ultima risulta particolarmente interessante in quanto, nello stesso impianto, in configurazione di *co-sputtering* da due bersagli di materiale diverso (e.g. carbone e B), è possibile produrre film di diamante con drogaggio di boro. In configurazione sequenziale, invece, lo *sputtering* permette di crescere film di diamante come strati protettivi di film di Csl, la cui fotoemissività senza ricopertura con diamante risulta essere limitata dall'elevata igroscopia.

Determinazione della composizione chimica di superficie

La spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) evidenzia come tutti i materiali DLC di questo studio, sia depositati tramite IBS, sia tramite MWPECVD, presentino una composizione chimica di superficie molto simile, almeno in termini di analisi elementare. Infatti si è riscontrata in tutti i casi la presenza di carbonio ed ossigeno in percentuali rispettivamente pari a $94\pm 2\%$ e $6\pm 2\%$. Lo studio è stato pertanto incentrato sulla quantificazione di un parametro maggiormente discriminante, ovvero l'abbondanza relativa di carbonio ibridizzato sp^2 e sp^3 nei film DLC. È noto, infatti, che il rapporto sp^2/sp^3 determina le proprietà macroscopiche dei film, come, ad esempio, la capacità fotoemissiva [11]. L'approccio scelto in questo lavoro si basa sullo studio del segnale fotoelettronico C1s e della regione spettrale relativa alle transizioni interbanda (*plasmon loss*). Le analisi sono state condotte irradiando i campioni per tempi brevi, al fine di evitare variazioni strutturali che inducono artefatti nei picchi fotoelettronici [12]. Sono state investigate sei tipologie di film DLC depositate tramite IBS e ottenute variando le condizioni sperimentali di

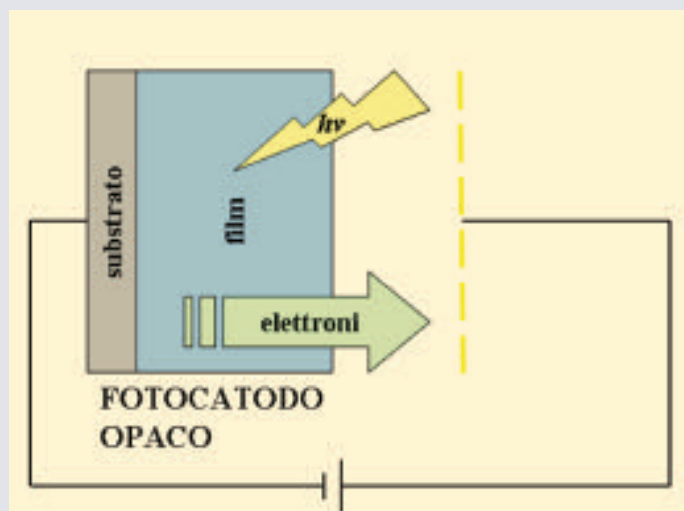


Fig. 1 - Schema e principio di funzionamento di un fotocatodo opaco

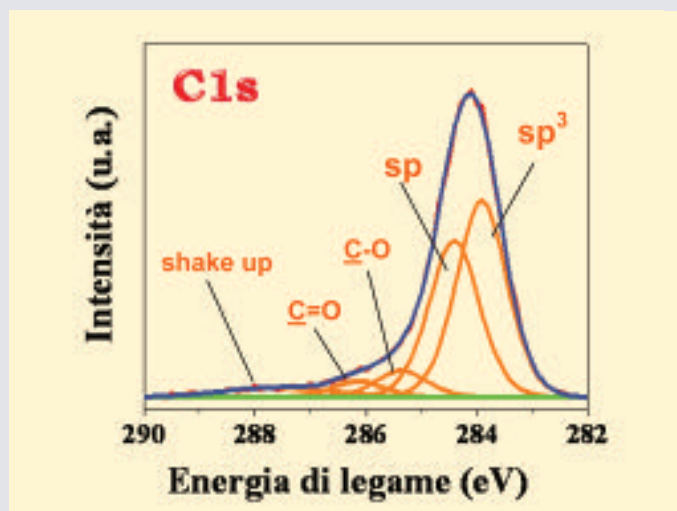


Fig. 2 - Regione ad alta risoluzione C1s del campione "d" depositato mediante IBS

Tab. 1 - Valori dell'energia di legame (in eV) e delle abbondanze relative per i vari intorni chimici identificati a seguito di "curve fitting" della regione C1s del campione "d" depositato mediante IBS

	B.E. $\pm 0,1$ eV	Abb. rel. $\pm 3\%$
Csp ²	284,4	38
Csp ³	283,9	47
C-OH	285,4	6
C=O, COOH	286,1	4
Shake-up	287,6	5

sputtering al fine di massimizzare il rapporto tra carbonio di tipo sp³ e sp². L'individuazione dei differenti stati di ibridazione del carbonio è stata possibile applicando alla regione C1s una rigorosa procedura di "curve fitting". In Fig. 2 è mostrato un tipico spettro C1s relativo ad uno dei campioni, in cui è possibile osservare la presenza di quattro intorni chimici ed un debole segnale di *shake up*. Per l'interpretazione di ciascun picco sono stati presi in considerazione i valori di energia di legame tipicamente riportati in letteratura per i segnali C1s di materiali di riferimento, quali grafite e diamante. Nel primo caso il valore più accreditato è 284,3 $\pm$ 0,2 eV, mentre nel caso di materiali *diamond-like* si osserva un intervallo di valori possibili decisamente più ampio (283,7 eV-289,2 eV), correlabile alla variabilità della struttura elettronica di questo materiale [13]. Contrariamente alla comune interpretazione che attribuisce al contributo sp³ il picco a valori di energia più alti rispetto al contributo sp², Speranza *et al.* [14] riportano che nel caso di film sottili di diamante depositati su substrati conduttori si osserva un comportamento opposto [15, 16 e riferimenti ivi citati]. Le componenti dello spettro riportato in Fig. 2 sono state interpretate sulla base di queste informazioni di letteratura ed i risultati (in termini di posizione, abbondanza relativa ed attribuzione dei diversi intorni chimici) sono riassunti in Tab. 1. In particolare, osservando lo spettro da destra verso sinistra, la prima componente è ascrivibile al carbonio di tipo sp³ in un intorno chimico *diamond-like*, la seconda al carbonio di tipo sp², le successive sono attribuite a specie

ossigenate. A valori elevati di energia di legame è possibile distinguere un debole segnale di *shake-up*, tipicamente associato a legami insaturi, che conferma la presenza di carbonio insaturo di tipo sp². In Tab. 2 sono riportati, in ordine decrescente di rapporto sp³/sp², i risultati ottenuti nell'analisi XPS dell'intera serie di campioni, in termini di abbondanza relativa dei due intorni chimici principali del carbonio. Si è inoltre studiata la regione spettrale associata alle transizioni interbanda, ovvero l'intervallo di energie di legame da 290 a 320 eV. Questa regione risulta di notevole interesse diagnostico nella discriminazione dell'ibridazione del carbonio, in quanto presenta caratteristiche spettrali che possono essere univocamente attribuite ad ibridazioni del carbonio di tipo sp² o sp³ [14]. In Fig. 3 si riporta il confronto fra la regione delle transizioni interbanda relativa ad un tipico campione depositato nei laboratori degli autori (spettro in basso) e l'omologa regione relativa ad un campione di film di diamante depositato tramite MWPECVD [17] ed avente solo la componente sp³ (spettro in alto). È da notare che nel caso di campioni di grafite, aventi solo l'intorno chimico ibridizzato sp², lo spettro delle transizioni interbanda (dati non mostrati) non presenta la componente 1 di Fig. 3 [14].

Rapportando quindi l'area del picco 1, caratteristico della componente sp³, all'area del fotoelettronico corrispondente (picco sp³ di Fig. 2), è stato possibile calcolare una figura di merito in grado di stimare con maggiore accuratezza l'abbondanza relativa di carbonio sp² e sp³ nei campioni oggetto di questo studio. Tale rapporto risulta essere, nei campioni depositati per IBS, intermedio tra quello della grafite (uguale a zero) e quello dei campioni MWPECVD (20 $\pm$ 1%). In particolare, per i campioni c e d il rapporto risulta pari a 15 $\pm$ 4%.

Conclusioni e prospettive

La spettroscopia XPS è stata applicata alla caratterizzazione di materiali *diamond-like* depositati tramite sputtering da fasci

Tab. 2 - Riepilogo della variazione delle abbondanze relative percentuali di intorni chimici di tipo sp² e sp³ in funzione delle condizioni di deposizione per campioni depositati mediante IBS

Abb. Rel. %C sp ² -err $\pm 3\%$	Abb. Rel. %C sp ³ -err $\pm 3\%$	%	sp ³ /sp ²	Condizioni sperimentali di sputtering
a	20	73	3,7	I=60 mA, V=800 V, Ar flow=2 sccm, CH ₄ =2 sccm, t=amb
b	22	70	3,2	I=60 mA, V=800 V, Ar flow=2,5 sccm, t=300 °C
c	41	53	1,3	I=25 mA, V=300 V, Ar flow=2,5 sccm, t=300 °C
d	39	50	1,3	I=25 mA, V=300 V, Ar flow=2,5 sccm, t=300 °C
e	41	49	1,2	I=60 mA, V=800 V, Ar flow=2 sccm, CH ₄ =2 sccm, t=300 °C
f	55	28	0,5	I=60 mA, V=800 V, Ar flow=2,5 sccm, t=900 °C

ionici. I risultati, seppur preliminari, mostrano che la tecnica di deposizione consente di realizzare film DLC alternativi a quelli ottenibili con altre tecniche. Lo studio combinato del segnale fotoelettronico C1s e della regione relativa alle transizioni interbanda si è rivelato diagnostico ai fini della quantificazione delle abbondanze relative dei carboni di tipo sp^2 e sp^3 . I rapporti sp^3/sp^2 sono risultati compresi tra 2 e 4, in funzione delle condizioni sperimentali di deposizione. Lo studio proseguirà attraverso un'ulteriore ottimizzazione dei parametri di crescita IBS, al fine di ottenere film con incrementato valore del rapporto sp^3/sp^2 , con basse concentrazioni di difetti ed opportuna morfologia, da utilizzare come rivelatori per radiazione ultravioletta.

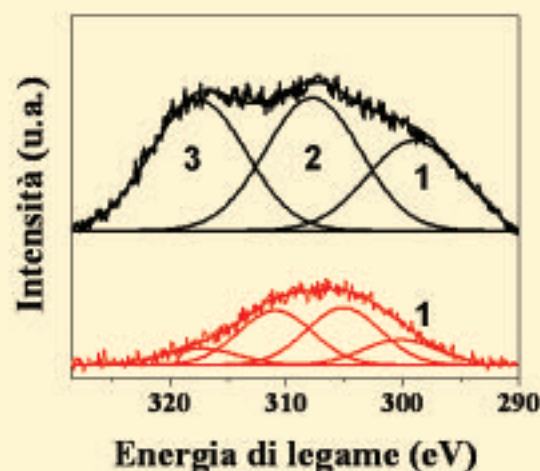


Fig. 3 - Spettri XPS relativi alla regione delle transizioni interbanda di un campione depositato tramite MWPECVD (spettro in alto) ed uno tramite IBS (spettro in basso)

Bibliografia e note

- [1] S. Pini *et al.*, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A*, 2003, **514**, 135.
- [2] M.J. Guerrero *et al.*, *Diam. and Rel. Mat.*, 2004, **13**, 2046.
- [3] C. Descamps *et al.*, *Rad. Meas.*, 2008, **43**, 933.
- [4] P. Bergonzo *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*, 2000, **154-155**, 179.
- [5] P. Bergonzo *et al.*, *Diam. and Rel. Mat.*, 2001, **10**, 631.
- [6] P. Bergonzo *et al.*, *Semicond. Sci. Technol.*, 2003, **18**, S105.
- [7] J. Robertson, *W. Milne*, *J. Non Cryst. Sol.*, 1998, **227-230**, 558.
- [8] N. Cioffi *et al.*, *Trattamenti e Finiture*, 2007, **7**, 50.
- [9] I. Farella *et al.*, *Applied Physics A: Mat. Sci. & Proc.*, 2005, **80**, 791.
- [10] Le analisi sono state condotte con lo spettrometro Theta-Probe VG Scientific, provvisto di sorgente monocromatica a raggi X *microspot* (AlK_{α} =1486,6 eV e $spot=400\ \mu m$) e di un *flood gun* per la corretta compensazione della carica, operante con un flusso di elettroni a bassa energia (-1 eV). Tutti gli spettri sono stati registrati utilizzando la modalità *constant analyzer energy* (CAE), con energia di passo (E_0) di 150 eV per il *wide scan* e $E_0=50$ eV per le regioni ad alta risoluzione (C1s, O1s).
- [11] N. Nitti *et al.*, *Nuclear Instruments and Methods*, 2005, **A553**, 157.
- [12] G. Speranza, N. Laidani, *Diamond Relat. Mater.*, 2004, **13**, 451.
- [13] W.M. Lau *et al.*, *Journal of applied physics*, 1994, **75**, 2353.
- [14] G. Speranza, N. Laidani, *Diamond Relat. Mater.*, 2004, **13**, 445.
- [15] P. Reinke *et al.*, *Physical Review B*, 1996, **54**, 7067.
- [16] S. Dieckhoff *et al.*, *Surface Science*, 1999, **423**, 53.
- [17] Film di diamante cresciuti tramite Micro-Wave Plasma Chemical Vapor Deposition (MW-PCVD), nei laboratori LIMPH di Parigi. Questa tecnica è la più accreditata per la deposizione di film di diamante sintetico, e permette di ottenere film del tutto privi della componente grafica del carbonio. Per questa ragione i picchi fotoelettronici e le transizioni interbanda di tali campioni sono stati presi come riferimento per la valutazione delle abbondanze relative del carbonio sp^2 e sp^3 nei campioni d'interesse nel presente lavoro.

ABSTRACT

XPS Characterization of Ion Beam Sputtering Deposited Diamond-Like Carbon Film

Diamond-like carbon films (DLC) have been deposited by means of ion beam sputtering and have been characterized by X-ray photoelectron spectroscopy. The surface analysis provided useful information on the abundance of sp^2 and sp^3 chemical environments. DLC films can be used as active layers in photocathode devices employed for UV radiation detection.