

02;11;04

Влияние энергии ионов на морфологию поверхности пленки платины при высокочастотном ионно-плазменном распылении

© И.И. Амиров, В.В. Наумов, М.О. Изюмов, Р.С. Селюков

Ярославский филиал Физико-технологического института РАН,
Ярославль
E-mail: amirov@yandex.ru

Поступило в Редакцию 31 июля 2012 г.

Приведены результаты исследования влияния энергии ионов ($E_i = 45\text{--}220\text{ eV}$) на скорость распыления и морфологию поверхности поликристаллической пленки платины при ее обработке в плотной аргоновой плазме ВЧ индукционного разряда низкого давления ($P = 0.08\text{ Pa}$). Определены коэффициенты распыления Pt в зависимости от энергии ионов. Анализ данных сканирующей туннельной микроскопии показал сильное различие профилей поверхностей образцов, полученных при обработке их ионами с минимальной и максимальной энергией. Обсуждается механизм изменения морфологии поверхности Pt при ионно-плазменном распылении.

Платина широко используется в качестве катализатора многих химических процессов. Пленки Pt, каталитическая активность которых сильно зависит от морфологии ее поверхности, применяются также для изготовления топливных элементов и газовых сенсоров [1,2]. Для исследования влияния структуры поверхности Pt на ее каталитические свойства в развиваемом в настоящее время направлении — нанокатализе используются различные методы формирования наноструктур [3]. Создание разной формы наноструктур на поверхности материалов возможно также в процессах низкоэнергетического распыления как ионным пучком [4,5], так и в плазме инертных газов [6–8].

В данной работе приведены результаты исследования влияния энергии ионов на скорость распыления и морфологию поверхности пленки Pt при низкоэнергетическом (45–220 eV) ее распылении в аргоновой плазме ВЧ индукционного разряда низкого давления. Определены

коэффициенты распыления Pt в зависимости от энергии падающих ионов.

Нанокристаллическая пленка Pt толщиной 100 nm наносилась на пластину окисленного монокристаллического кремния методом магнетронного распыления в установке SCR 651 „Tetra“ (Alcatel) при остаточном давлении $5 \cdot 10^{-5}$ Pa и давлении аргоновой плазмы $2 \cdot 10^{-1}$ Pa. Скорость нанесения пленки Pt равнялась 0.7 nm/s. С помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М было установлено, что пленка платины имела аксиальную текстуру с ориентацией (111).

Исследование распыления металлов проводили в реакторе плотной плазмы ВЧ индукционного разряда, подробно описанном в [7]. Реактор состоит из разрядной и реакционной камер. Плазма ВЧ индукционного разряда (частота напряжения, подаваемого на индуктор, 13.56 MHz; мощность, сообщаемая индуктору, 1.0 kW) генерировалась в разрядной камере в магнитном поле, создаваемом катушкой, распространялась в реакционную камеру. В реакционной камере находился ВЧ-электрод (диаметр 160 mm), на котором устанавливался образец. Для управления энергией бомбардирующих поверхность образца ионов на электрод подавали ВЧ-мощность смещения W_b (частота 13.56 MHz), от величины которой на поверхности устанавливался потенциал самосмещения U_{sb} . Его величина определяла среднюю энергию падающих ионов E_i в соответствии с выражением [9]

$$E_i = e(U_p - U_{sp}), \quad (1)$$

где e — заряд электрона, U_p — потенциал плазмы, равный 20 V [8].

Плотность ионного потока J на подложку определялась из зависимости отрицательного потенциала самосмещения от подаваемой ВЧ-мощности смещения P_{sb} , которая была линейной. В предположении, что вся подаваемая ВЧ-мощность смещения затрачивалась на ускорение ионов в приэлектродном слое, плотность ионного тока рассчитывалась с помощью соотношения [8,9]

$$J = \frac{\Delta P_{sp}}{\Delta |U_{sb}| S}, \quad (2)$$

где S — площадь электрода (201 cm²).

Условия проведения эксперимента были следующими: давление аргона 0.08 Pa, мощность на индукторе 800 W, ток магнитной катушки

был 1 А. Расход Ag был равен 10 сссм. Плотность ионного тока при таких условиях равнялась 7.4 mA/cm^2 . При уменьшении тока магнита до 0.6 А плотность ионного тока была 2 mA/cm^2 . Неоднородность ионного потока на электрод не превышала 5%.

Анализ морфологии поверхности пленки Pt до и после обработки в плазме осуществлялся методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) с помощью комплекса, состоящего из нанозондовой системы GPI-Cryo-SEM и электронной системы управления. Сканирующая головка микроскопа вместе с закрепленным на ней образцом размещалась в вакуумной камере автоэмиссионного растрового электронного микроскопа Zeiss Supra-40. В качестве зонда использовалась платиновая игла. Измерения проводились при комнатной температуре, в камере микроскопа поддерживался вакуум около 10^{-4} Pa , во всех случаях сканирование проводилось при напряжении туннельного промежутка 130 мВ и туннельном токе 0.5 нА. Анализ полученных кадров проводился с помощью программы WSxM [10]. Шероховатость пленки определялась по величине ее среднеквадратичного значения. Шероховатость исходной пленки равнялась 1.1 nm.

Скорость распыления рассчитывали по времени распыления пленки Pt известной толщины, которое определялось по сигналу резкого изменения отраженного сигнала лазерного луча в момент окончания распыления пленки металла. Образцы размером $10 \times 6 \text{ mm}$ устанавливались на электроде на вакуумной смазке. В этом случае обеспечивался хороший тепловой контакт с электродом, и температура образца изменялась в процессе обработки не более чем на 30°C . Скорость распыления Pt при разной плотности ионного потока линейно увеличивалась с увеличением энергии ионов (рис. 1, прямые 1 и 3). При постоянной энергии ионов она увеличивалась прямо пропорционально увеличению плотности ионного тока. Коэффициент распыления Y , определяемый выражением

$$Y[\text{atom/ion}] = \frac{V\rho qN_A}{JM}, \quad (3)$$

где V — скорость распыления платины, ρ — плотность Pt, q — заряд электрона, N_A — число Авогадро, J — плотность ионного потока, M — атомная масса, — линейно увеличивался с увеличением энергии ионов (рис. 1, прямая 2). Коэффициенты распыления металла, определенные по формуле (2) при разной плотности ионного тока,

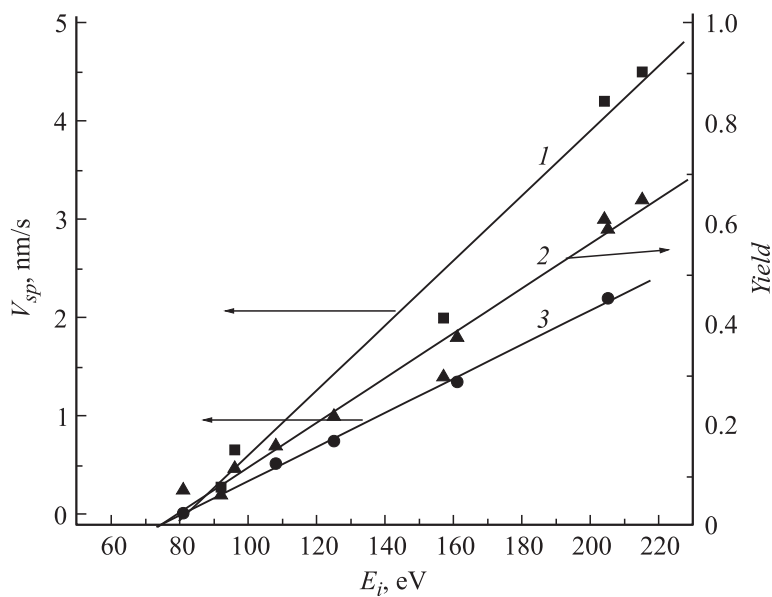


Рис. 1. Зависимость скорости распыления (прямые 1 и 3) и коэффициента распыления Pt (прямая 2) от энергии бомбардирующих ионов в плазме Ar.

были одинаковыми. Энергия ионов, определяемая по точке пересечения зависимости скорости травления с осью абсцисс, которую считают близкой к величине пороговой энергии распыления E_{th} [11], равнялась 70–75 eV. Наблюдаемая линейная зависимость коэффициента выхода атомов металла от энергии ионов $Y(E_i)$ при низких их значениях соответствует теории Зигмунда [12].

Особенностью ВЧ-распыления материалов в плазме является немонотонность функции распределения ионов $I(E_i)$ по энергиям, бомбардирующих поверхность ВЧ-электрода [13]. Поэтому полученные в эксперименте значения $Y(E_i)$ являются в действительности усредненными значениями $\langle Y(E_i) \rangle$. Они определяются выражением

$$\langle Y(E_i) \rangle = \int Y(E_i) I(E_i) dE_i / \int I(E_i) dE_i. \quad (4)$$

Однако ввиду симметричности $I(E)$ относительно средней энергии [14] полученные величины $\langle Y(E_i) \rangle$ не должны сильно отличаться от истинных значений $Y(E_i)$. Можно отметить, что полученные таким образом коэффициенты распыления PbTe, PbSe [8] находились в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными.

Анализ морфологии поверхности исходной пленки Pt методом СТМ показал, что все образцы пленок имели зернистую топологию поверхности. Зерно исходной пленки имело пирамидальную огранку, характерную для ориентации (111) со средним латеральным размером зерна около 30 nm (рис. 2, *a*). Очень слабо проявлялась зернистость со средним латеральным размером зерна около 5 nm (вставка на рис. 2, *a*). Однако после распыления пленки ионами аргона с энергией 220 eV в течение 10 s (рис. 2, *b*) мелкая зернистость стала более ярко выраженной (вставка на рис. 2, *b*), а выраженность зернистости с латеральным размером 30 nm, наоборот, уменьшилась. При этом проявилась крупномасштабная шероховатость с латеральным размером 60 nm. Это видно и на профилях поверхности вдоль выделенных линий.

Другой характер морфологии поверхности наблюдался после обработки поверхности ионами со средней энергией 60 eV. Мелкой зернистости не стало, поверхность стала крупнозернистой с характерным размером агрегатов 30–40 nm (рис. 2, *c*). При этом происходило также их скопление до размеров 150–200 nm. Измерения профиля поверхности, которые осуществлялись после распыления пленки Pt толщиной 50 nm, показали наличие на поверхности глубоких (10 nm) впадин. Аналогичный профиль поверхности наблюдался также после обработки поверхности с энергией 85 eV. Более сглаженная поверхность наблюдалась после бомбардировки ее ионами с энергией 45 eV (рис. 2, *d*), которая значительно ниже порога распыления. При такой энергии ионов после 300 s обработки поверхности на ней образовались гладкие крупные зерна размером до 100 nm. Но наблюдались и крупные впадины глубиной до 10 nm.

Уменьшение шероховатости поверхности при энергии бомбардирующих ионов вблизи порога распыления можно объяснить преимущественным распылением атомов металла с выступов, так как они обладают меньшей энергией связи. Такой механизм полирующего распыления был предложен ранее для объяснения сглаживания поверхности меди ионами Ag^+ низкой энергии (10 eV), которая была ниже величины ее порогового распыления [14]. С другой стороны, скорость распыления

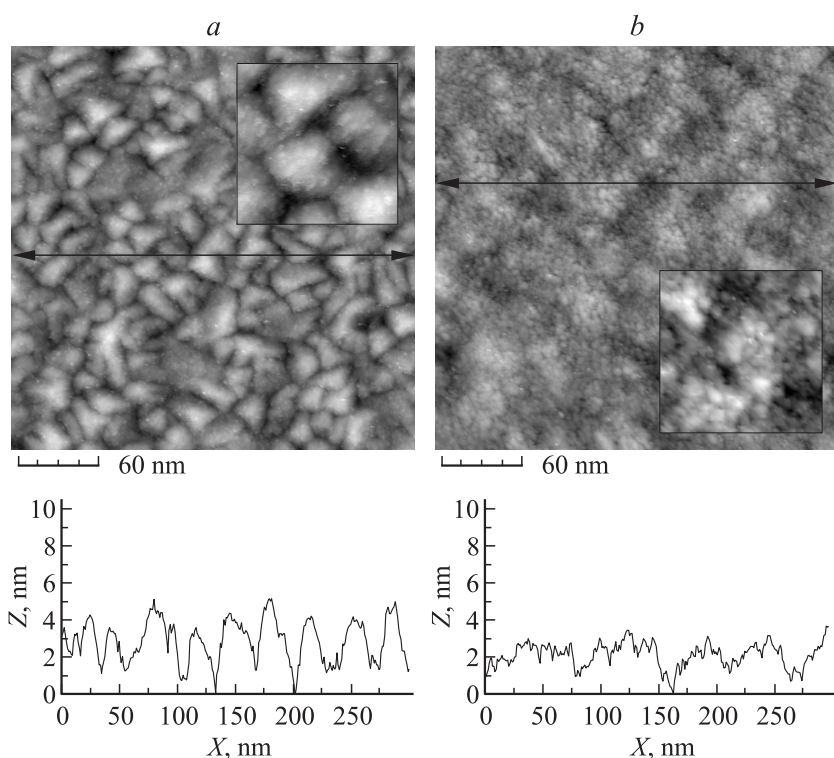


Рис. 2. СТМ-изображения поверхности пленки Pt и профиль поверхности, измеренный вдоль линии, проведенной на кадре: *a* — поверхность исходной пленки; *b* — поверхность пленки после ее распыления в плазме с энергией ионов 220 eV в течение 10 s; *c* — распыление при энергии ионов 60 eV, $t = 300$ s; *d* — распыление при $E_i = 45$ eV, $t = 300$ s. На вставках к рис. 2, *a* и *b* приведены изображения с большим увеличением размера 50×50 nm.

аморфной фазы межзеренных границ должна быть выше, чем скорость распыления самих зерен. В этом случае шероховатость, наоборот, должна увеличиваться. По-видимому, наблюдаемое в эксперименте уменьшение шероховатости и сглаживание зерен под действием длительной слабой ионной бомбардировкой объясняется коагуляцией 5 и 30 nm зерен в агломераты. Возникновение при этом крупных впадин

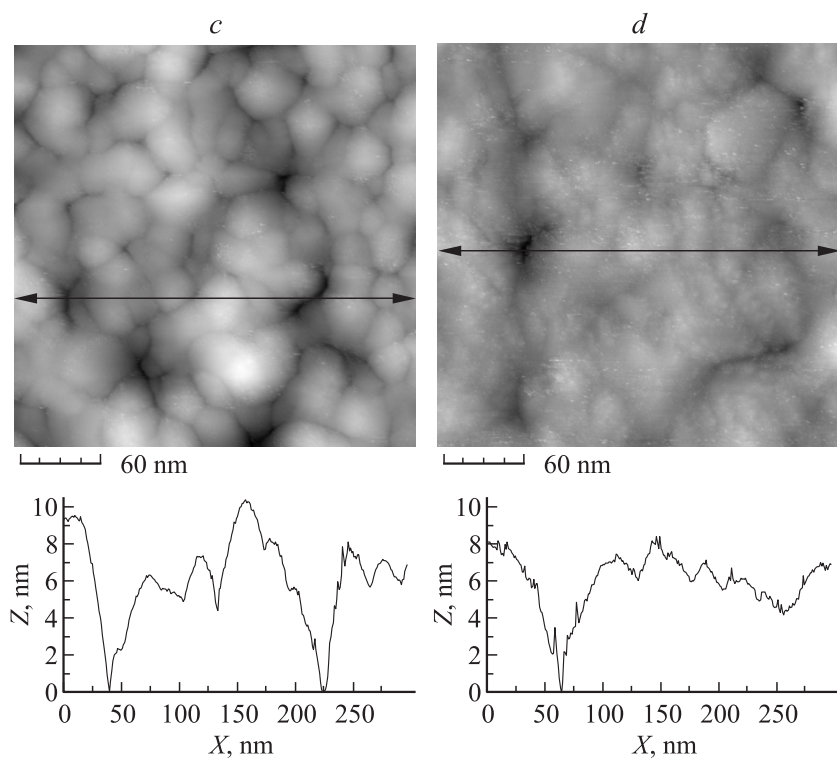


Рис. 2 (продолжение).

глубиной до 10 nm свидетельствует, что в результате протекания на поверхности процессов коагуляции и распыления суммарный процесс является неустойчивым.

Ясно выраженное проявление мелкомасштабной (5 nm) зернистости пленки Pt после обработки поверхности ионами с энергией 220 eV (рис. 2, b) можно объяснить селективным их распылением. Такой энергии ионов, по-видимому, достаточно для распыления межзеренных границ в структуре с размером зерна 30 nm, но недостаточно для распыления границ зерен в структуре с размером 5 nm. Появление при этом крупномасштабной шероховатости с латеральным размером 60 nm

свидетельствует о протекании на поверхности процесса коагуляции нанокластеров в крупные агломераты.

Таким образом, показано, что в результате ионно-плазменной обработки нанокристаллической пленки Pt в зависимости от энергии ионов на ее поверхности развивается как мелкомасштабная, так и крупная шероховатость.

Работа выполнялась с использованием оборудования ЦКП „Диагностика микро- и наноструктур“ при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

Список литературы

- [1] Bruce P, Scrosati B, Tarasconi J-M, van Scholkwijk W. // Nature Mater. 2005. V. 4. P. 366.
- [2] Caillard A, Charles C, Boswell R, Brault P. // Nanotechnology. 2007. V. 18. P. 305 603.
- [3] Wickman B, Fredriksson H, Gustafsson S, Olsson E, Kasemo B. // Nanotechnology. 2011. V. 22. P. 345 302.
- [4] Bharathi M.S., Ramanarayan H, Zhang Y.W. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. P. 083 103.
- [5] Majumder S, Paramanik D, Solanki V, Bag B.P, Varma S. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. P. 053 105.
- [6] Zimin S.P., Amirov I.I., Gorlachev E.S., Zogg H. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42 (16). P. 165 205.
- [7] Lin J.J., Roshan M.V., Pan Z.Y., Verma R., Lee P., Springham S.V., Tan T.L., Rawat R.S. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. P. 135 213.
- [8] Zimin S.P., Gorlachev E.S., Amirov I.I. // Semicond. Sci. Technol. 2011. V. 26 (5). P. 055 018.
- [9] Cooke M.J., Hassall G. // Plasma Sources Sci. Technol. 2002. V. 11. P. A74.
- [10] Horcas I, Fernandez R, Gomes-Rodriguez J.M., Colchero J, Gomez-Herrero J, Baro A.M. // Rev. Sci. Instrum. 2007. V. 78. P. 013 705.
- [11] Ikuse K., Yoshimura S., Hine K., Kiuchi M., Hamaguchi S. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. P. 135 203.
- [12] Sigmund P. // Phys. Rev. 1969. V. 184. P. 384.
- [13] Kawamura E., Vahedi V., Lieberman M.A., Birdsall C.K. // Plasma Sources Sci. Technol. 1999. V. 8. P. R45.
- [14] Беграббеков Л.Б. // Итоги науки и техники. Сер. Пучки заряженных частиц. ВИНТИ. 1993. Т. 7. С. 4–57.