

Молекулярное распыление фуллерита низкоэнергетичными ионами висмута

© А.Н. Дроздов, А.С. Вус, В.Е. Пуха, Е.Н. Зубарев, А.Т. Пугачев

Национальный технический университет „Харьковский политехнический институт“, Харьков, Украина

E-mail: drozdov@kpi.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 29 апреля 2008 г.
В окончательной редакции 6 октября 2008 г.)

Экспериментально исследовано взаимодействие низкоэнергетичных ионов висмута с поверхностью фуллерита в интервалах энергии ионов 50–200 eV и температуры мишени 100–270°C. На основании изучения структуры конденсатов, сформированных из потока вещества эродирующей мишени, установлено, что испускаемый поток состоит из молекул C_{60} и атомов висмута. Процесс эрозии фуллерита объясняется суперпозицией трех основных процессов, доминирующих в различных температурных интервалах: термического испарения, радиационно-ускоренной сублимации и физического молекулярного распыления.

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы „Синтез, структура и свойства пленок C_{60} и композиций на их основе“.

PACS: 81.05.Tr, 61.80.-x

1. Введение

Ионная бомбардировка предоставляет широкие возможности модификации структуры и физико-химических свойств сформированных пленок фуллерита. Облучение пленки ускоренными частицами может сопровождаться целым рядом сложных процессов, интенсивность которых в различной степени зависит как от сорта бомбардирующих частиц и их энергии, так и от температуры мишени. К наиболее существенным процессам следует отнести допирование фуллерита первичными частицами и осколками разрушаемых молекул, активирование химического взаимодействия, образование эндодральных молекул, полимеризацию, формирование фаз аморфного углерода, а также распыление мишени в виде атомов, их кластеров и отдельных молекул C_{60} [1–5].

В большинстве работ, связанных с облучением материалов на основе C_{60} взаимодействие ускоренных ионов с поверхностью фуллерита исследовалось в интервалах энергий выше 100 eV [2–9]. Причем описание процессов в мишени при облучении быстрыми частицами проводилось в приближении парных столкновений. В работе [10] указывается, что при облучении твердого тела ионами с энергией ниже 100 eV могут иметь место сильные многочастичные эффекты. Теории, удовлетворительно описывающей коллективные взаимодействия частиц, в настоящее время не существует. Можно ожидать, что в случае низкоэнергетичного облучения фуллерита импульс налетающего иона молекула C_{60} будет воспринимать как целое. Таким образом взаимодействие иона и молекулы можно при этом рассматривать как аналогичное парному.

Известно, что молекула фуллерена, не разрушаясь, способна аккумулировать до 30 eV энергии за счет возбуждения колебательных степеней свободы [11]. Таким образом, в случае низкоэнергетичного облучения

энергия налетающей частицы может пойти на увеличение кинетической энергии движения молекул, а также их внутренней энергии. При этом возможен выход молекул C_{60} из фуллерена как за счет физического молекулярного распыления фуллерита, так и за счет радиационно-ускоренной сублимации молекул. Процессы распыления углерода, обусловленные совместным действием данных механизмов, описаны в работах по облучению графитовых мишеней [12,13].

Основное внимание в настоящей работе направлено на исследование процессов в пленочной мишени фуллерита, облучаемой потоком низкоэнергетичных ионов висмута, в зависимости от изменения кинетических (энергия ионов) и термодинамических (температура мишени) параметров воздействия.

2. Методика

В качестве мишеней использовались пленки фуллерита толщиной 3 μm , полученные конденсацией в вакууме парового потока C_{60} . Осаждение проводилось на пластины кремния, покрытые естественным аморфным окислом. Для нанесения пленок использовался фуллереновый порошок чистотой 99.9%. Непосредственно перед нанесением пленок фуллерен прогревался в камере при температуре 300°C в течение нескольких часов. Откачка камеры осуществлялась при помощи гетероионного насоса типа „Орбитрон“. Давление остаточных газов в процесс эксперимента не превышало $5 \cdot 10^{-4}$ Pa. Исходная толщина пленок задавалась при помощи откалиброванного кварцевого резонатора. Непосредственно после конденсации пленок производился нагрев подложек до необходимых температур, по достижении которых пленки фуллерита подвергались бомбардировке ускоренными ионами висмута. Источником ионов висмута служила

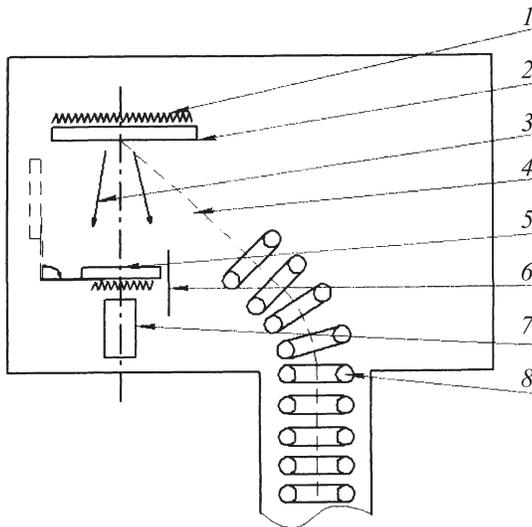


Рис. 1. Схема размещения основных элементов установки. 1 — резистивный нагреватель мишени, 2 — пленочная мишень фуллерита, 3 — поток распыляемого вещества, 4 — экран, 5 — подложка NaCl для сбора распыляемого вещества, 6 — экран, 7 — эффузионная ячейка, 8 — плазмод.

плазма вакуумной дуги, сепарированная от нейтральной компоненты (капли, микрочастицы, нейтральный пар) при помощи криволинейного плазмодода. При этом мишень располагалась вне прямой ее видимости с катода вакуумно-дугового устройства. Средняя энергия ионов в пучке составляла $E_0 = 18 \text{ eV}$, а полуширина распределения — около 12 eV [14]. Плотность потока висмута характеризовалась величиной ионного тока на подложку, которая составляла $I_i = 0.4 \text{ mA/cm}^2$, что соответствует плотности потока частиц $J_{\text{Bi}} = 2.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Средняя энергия ионов E_{Bi} , бомбардирующих подложку, варьировалась в интервале $50\text{--}200 \text{ eV}$ с помощью изменения ускоряющего потенциала подложки. Мишень, находящуюся в плазме дугового разряда, следует рассматривать как плоский зонд Ленгмюра, при подаче потенциала на который вблизи поверхности мишени возникает слой, в котором ускоряются ионы. Оценка толщины слоя ускорения [15] при потенциалах мишени несколько сот вольт дает значения доли миллиметров. Таким образом, во всех экспериментах условия транспортировки и сепарации плазмы не зависели от потенциала мишени.

После облучения пленку извлекали из вакуумной камеры и измеряли ее толщину при помощи интерферометра МИИ-4. Формально скорость эрозии мишени характеризовалась эффективным коэффициентом распыления молекул фуллерена $Y_{\text{C}_{60}} = N_{\text{C}_{60}}/N_{\text{Bi}} \text{ mol/ion}$. Величина $N_{\text{C}_{60}}$ определялась по разнице толщин пленок до и после бомбардировки. Количество ионов висмута, попавших на мишень (N_{Bi}), рассчитывалось по известным величинам ионного тока на подложку и времени горения вакуумной дуги.

Распыляемый материал осаждался на подложки NaCl при $T = 100^\circ\text{C}$, которые располагались параллельно мишени на расстоянии 50 mm вдоль перпендикуляра, восстановленного из ее центра (рис. 1). Структура конденсатов, полученных из распыленного потока, исследовалась методом электронной микроскопии высокого разрешения.

Оценка пороговой энергии распыления атомов углерода ионами висмута $E(\text{Th}_\text{C})$ производилась в приближении парных столкновений по формуле [16]

$$E(\text{Th}_\text{C}) = (4/3)^6 U_0(\text{C})/\gamma, \quad (1)$$

где $\gamma = 4M_1M_2/(M_1 + M_2)^2$ — коэффициент передачи энергии, $U_0(\text{C}) = 7.4 \text{ eV/at}$ — энергия связи атомов углерода в молекуле C_{60} [17], M_1, M_2 — массы налетающего иона и атома мишени соответственно.

Энергия ионов висмута, необходимая для удаления атомов углерода из молекулярного каркаса, вследствие чего молекула теряет стабильность, определялась по формуле

$$E(\text{Ed}_\text{C}) = \text{Ed}_\text{C}/\gamma, \quad (2)$$

где $\text{Ed}_\text{C} = 10\text{--}15 \text{ eV}$ — пороговая энергия смещения атома углерода из корзины C_{60} [18].

Пороговая энергия распыления молекул фуллерена ионами висмута оценивалась в приближении парного характера взаимодействия иона и молекулы по формуле [15]

$$E(\text{Th}_{\text{C}_{60}}) = U_0(\text{C}_{60})/\gamma(1 - \gamma), \quad (3)$$

где $U_0(\text{C}_{60}) = 1.86 \text{ eV/mol}$ — энергия сублимации фуллерена [11].

3. Результаты и их обсуждение

Как указывалось выше, существует предел применимости приближения парных столкновений. В работе [10] приводится метод оценки критических значений энергии ионов, ниже которых приобретают важное значение многочастичные эффекты. Согласно данному методу, в качестве критерия многочастичного взаимодействия можно выбрать значение энергии налетающей частицы, при котором ее скорость не будет превышать скорости звука в материале мишени. Если принять, что акустические колебания в каркасе молекулы C_{60} распространяются со скоростью звука в алмазе, то критическое значение энергии ионов висмута составит $E_{\text{cr}} \approx 365 \text{ eV}$, ниже которого спектр процессов, протекающих в фуллеритовой мишени, и механизмы их возникновения в основном должны определяться коллективными взаимодействиями между налетающим ионом и атомами углерода в пределах молекулы C_{60} .

Расчетные значения пороговых энергий распыления молекул C_{60} , энергии ионов висмута, необходимой для разрушения молекулярного каркаса, и пороговой энергии распыления атомов углерода ионами висмута оставили соответственно $E(\text{Th}_{\text{C}_{60}}) = 8.8 \text{ eV}$,

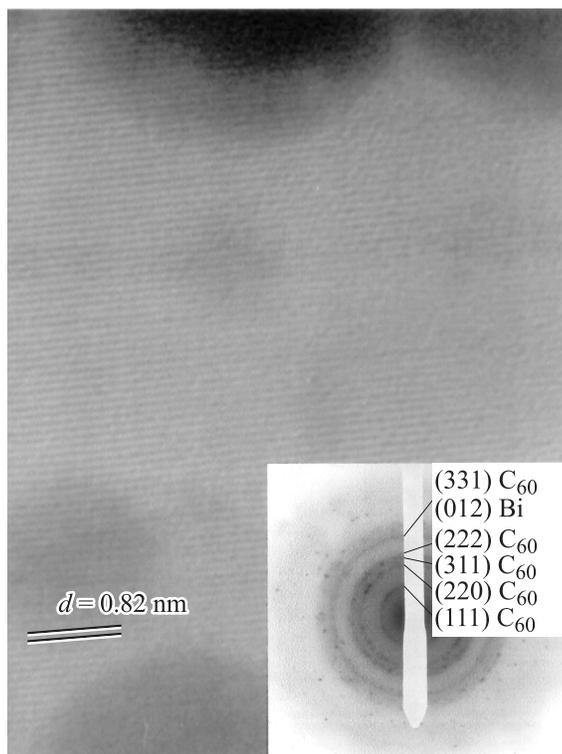


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение и дифракционная картина пленки системы C_{60} – Bi , сформированной из распыленного потока.

$E(Ed_C) = 50\text{--}75\text{ eV}$, $E(Th_C) = 200\text{ eV}$. Как видно из приведенных значений, их величины лежат ниже критической энергии $E_{cr} = 365\text{ eV}$.

Поскольку процессы фрагментации углеродного каркаса и распыления атомов углерода предполагают наличие парного характера взаимодействия между налетающим ионом и атомом углерода, при энергии ионов висмута $E < E_{cr}$ протекание этих процессов маловероятно. В то же время в интервале энергий ионов висмута $E(Th_{C_{60}}) < E < E_{cr}$ достаточно высока вероятность физического молекулярного распыления фуллерита.

При бомбардировке фуллерита ионами висмута было обнаружено существенное уменьшение толщины облучаемых мишеней. Так, например, при бомбардировке мишени, нагретой до 260°C ионами висмута с энергией 100 eV в течение 180 s , толщина пленки фуллерита уменьшилась на $1.5\text{ }\mu\text{m}$. В ряде экспериментов при увеличении времени облучения наблюдалось полное удаление фуллеритовой пленки в поверхности кремния.

На электронно-микроскопическом изображении пленок, осажденных из распыленного потока, видны кристаллические фазы с межплоскостным расстоянием, характерным для ГЦК фуллерита, и области сегрегированного висмута. Дифракционная картина содержит отражения от решеток висмута и фуллерита C_{60} (рис. 2). Таким образом, исследуемые объекты представляют собой двухфазные конденсаты, состоящие из висмута и фуллерита.

Зависимость эффективного коэффициента распыления C_{60} от энергии бомбардирующих ионов была изучена в интервале $50\text{--}200\text{ eV}$ при фиксированном значении температуры мишени $T = 200^\circ\text{C}$. Результаты измерений приведены на рис. 3. Из рисунка видно, что данная зависимость имеет немонотонный характер и проходит через узкий максимум при энергии налетающих частиц $E_{Bi} \approx 100\text{ eV}$. В интервале энергий ионов $50\text{--}100\text{ eV}$ эффективный коэффициент распыления фуллерена возрастает и достигает своего максимального значения $Y_{C_{60}} = 0.14\text{ mol/ion}$. На участке, соответствующем повышению энергии от 100 до 120 eV , коэффициент распыления понижается до $Y_{C_{60}} = 0.04\text{ mol/ion}$. При дальнейшем увеличении энергии ионов до $E = 200\text{ eV}$ эффективный коэффициент распыления имеет постоянное значение $Y_{C_{60}} = 0.04\text{ mol/ion}$.

Температурная зависимость скорости эрозии мишени была получена при фиксированной средней энергии $E_{Bi} = 100\text{ eV}$ (рис. 4). Как видно из рис. 4, при тем-

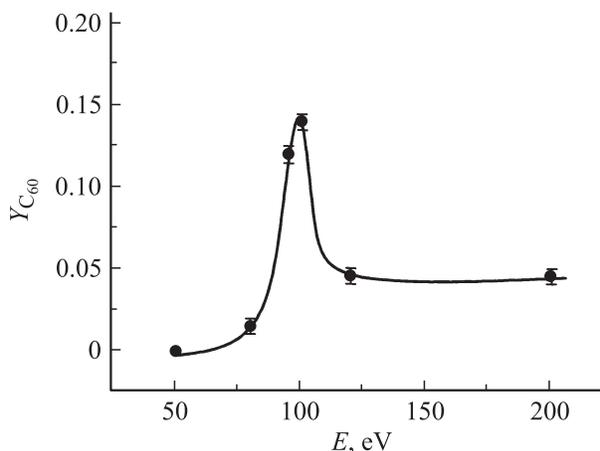


Рис. 3. Зависимость эффективного молекулярного коэффициента распыления фуллерита от энергии бомбардирующих ионов висмута при температуре мишени $T = 200^\circ\text{C}$.

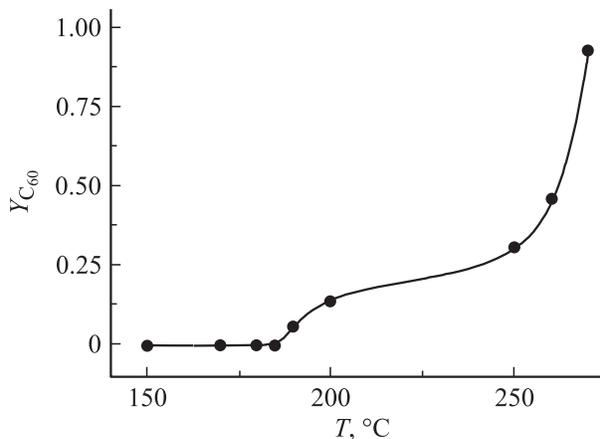


Рис. 4. Температурная зависимость эффективного коэффициента молекулярного распыления фуллеритовой мишени при фиксированной средней энергии бомбардирующих ионов $E_{Bi} = 100\text{ eV}$.

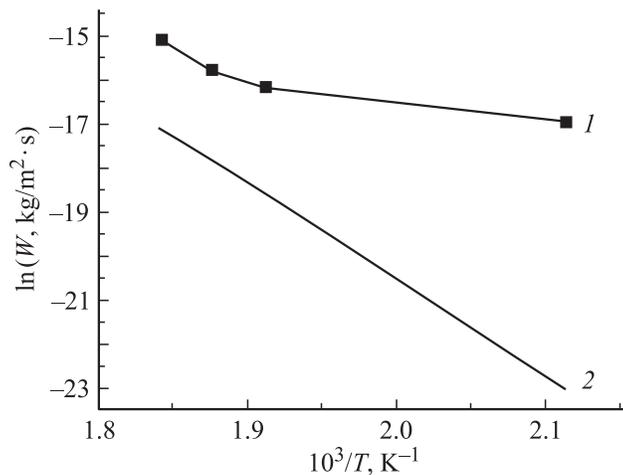


Рис. 5. Зависимости логарифма скорости эрозии фуллерита от обратной температуры. 1 — пленочная мишень в условиях ионного облучения, 2 — пленка фуллерита при термическом испарении.

пературе мишени $T = 190^\circ\text{C}$ резко возрастает выход вещества из пленки, и при повышении температуры от 200 до 270°C эффективный коэффициент распыления фуллерена растет от 0.14 до 0.93 mol/ion .

Исходя из температурной зависимости скорости эрозии мишени, была построена зависимость Аррениуса $\ln W(1/T)$ (рис. 5), на которой можно выделить два участка со средними значениями энергии активации $E_a \approx 0.3 \pm 0.1 \text{ eV}$ в интервале температур $200\text{--}250^\circ\text{C}$ и $E_a \approx 1.9 \pm 0.5 \text{ eV}$ при $T > 260^\circ\text{C}$. Из рисунка видно, что скорость выхода молекул при ионной бомбардировке значительно выше, чем при термической сублимации [19].

Формирование ГЦК-решетки фуллерита в полученных конденсатах и высокая скорость эрозии мишени свидетельствуют о выходе углерода из облучаемого образца в виде целых молекул C_{60} .

Вид зависимостей, приведенных на рис. 3–5, свидетельствует о смене доминирующих процессов в фуллерите при изменении энергии ионов и температуры мишени.

Наличие целого ряда сложных явлений, протекание которых может носить нестационарный характер, затрудняет даже качественное описание характера полученных зависимостей. Однако для некоторых интервалов температур и энергий можно указать предполагаемые доминирующие процессы, протекающие в фуллерите.

Следует отметить, что при бомбардировке фуллерита ускоренными ионами висмута однокомпонентная мишень трансформируется в двухкомпонентную. При этом концентрации компонентов в измененном слое зависят как от энергии бомбардирующих частиц, так и от температуры мишени.

Рост температуры активирует диффузию висмута в кристаллическую решетку и уменьшает его коэффициент конденсации, изменяя при этом скорость накопления висмута в приповерхностном слое. Кроме того,

повышение температуры должно приводить к смещению динамического равновесия между радиационно-активируемыми процессами полимеризации и деполимеризации [20,21], соотношение интенсивностей которых определяет свойства измененного слоя, препятствующего как проникновению висмута в объем мишени, так и выходу из нее молекул C_{60} . В целом, при повышении температуры должна увеличиваться интегральная скорость эрозии мишени.

Резкий спад коэффициента молекулярного распыления при повышении энергии ионов в интервале $100\text{--}120 \text{ eV}$ может быть объяснен фрагментацией молекул [22] и (или) протеканием процессов радиационно-активированной полимеризации и коалесценции молекул C_{60} , образующих термоустойчивые „peanut-shaped“ комплексы [23,24] вследствие достижения критического уровня возбужденного состояния молекул [9,11].

Характер зависимости $\ln W(1/T)$ при ионном облучении указывает на наличие термически активируемых процессов выхода молекул C_{60} . Изменение угла наклона зависимости свидетельствует о смене доминирующего механизма эрозии мишени при изменении ее температуры. Так, среднее значение энергии активации в интервале температур свыше 250°C ($E_a = 1.9 \pm 0.5 \text{ eV}$) близко к энергии активации сублимации фуллерита ($E_a = 1.8 \pm 0.4 \text{ eV}$), что свидетельствует о преобладании процесса термического испарения фуллерита. В интервале температур $200\text{--}250^\circ\text{C}$ значение энергии активации ($E_a = 0.3 \pm 0.1 \text{ eV}$) существенно ниже, чем при термическом испарении, что указывает на выход молекул фуллерена из мишени преимущественно за счет радиационно-ускоренной сублимации.

При этом отметим, что физическое молекулярное распыление не является термически активируемым процессом, поэтому его вклад в эрозию мишени является аддитивным во всем исследуемом температурном интервале. Очевидно, что при понижении температуры относительный вклад физического молекулярного распыления в интегральный выход молекул C_{60} должен возрастать.

4. Заключение

На основании расчетных оценок указан интервал энергий ионов висмута ($8.8 < E < 365 \text{ eV}$), в котором распыление фуллерита должно происходить преимущественно в молекулярном виде.

Экспериментально обнаружено, что в условиях облучения фуллеритовой мишени ионами висмута в интервалах энергии ионов $50\text{--}200 \text{ eV}$ при температурах $100\text{--}270^\circ\text{C}$ выход вещества происходит в виде молекул C_{60} . При этом эрозия фуллерита является суперпозицией процессов термического испарения, радиационно-ускоренной сублимации и физического молекулярного распыления. Выявлено изменение соотношения вкладов термически активируемых процессов в эрозию мишени при изменении ее температуры.

Список литературы

- [1] М.Э. Шпилевский, Э.М. Шпилевский, В.Ф. Стельмах. Инж.-физ. журн. **74**, 6, 106 (2001).
- [2] S. Latha, A. Ingale, D.K. Avasthi, V.K. Mittal, S. Mishra, K.C. Rustagi, A. Gupta, V.N. Kulkarni, D.T. Khathing. Solid State Commun. **111**, 55 (1999).
- [3] C. Stanciu, R. Ehlich, I.V. Hertel. Appl. Phys. A **79**, 515 (2004).
- [4] T. Braun, H. Rausch. Chem. Phys. Lett. **237**, 443 (1995).
- [5] V.A. Dudkin, V.E. Pukha, A.S. Vus. Vacuum **68**, 251 (2003).
- [6] И.П. Сошников, А.В. Лунев, М.Э. Гаевский, Л.Г. Роткина, В.Т. Барченко. ЖТФ **70**, 6, 98 (2000).
- [7] A. Yogo, T. Majima, A. Itoh. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **193**, 299 (2002).
- [8] A.P.G. Robinson, R.E. Palmer, T. Tada, T. Kanayama, J.A. Preece, D. Philp, U. Jonas, F. Deiderich. Chem. Phys. Lett. **289**, 586 (1998).
- [9] P. Reinke, P. Oelhafen. J. Chem. Phys. **116**, 22, 9850 (2002).
- [10] Физическое распыление одноэлементных твердых тел / Под ред. Р. Бернша. Мир, М. (1984). 336 с.
- [11] Л.Н. Сидоров, М.А. Юровская, А.Я. Боршевский, И.В. Трушков, И.Н. Иоффе. Фуллерены. Экзамен, М. (2005). 688 с.
- [12] J. Roth, J. Bohdabsky, K.L. Wilson. J. Nucl. Mater. **111–112**, 775 (1982).
- [13] F.C. Zawislak, M. Behar, D. Fink, P.L. Grande, J.A.H. da Jornada, J.R. Kashny. Phys. Lett. A **226**, 217 (1997).
- [14] В.Е. Пуха, И.Ф. Михайлов, А.Н. Дроздов, Л.П. Фомина. ФТТ **47**, 572 (2005).
- [15] М.Д. Габович, Н.А. Плешивцев, И.Н. Семашко. Пучки ионов и атомов для управляемого термоядерного синтеза и технологических целей. Энергоатомиздат, М. (1986). 248 с.
- [16] Y. Yamamura, J. Bohdabsky. Vacuum **35**, 12, 561 (1985).
- [17] F.C. Zawislak, D.L. Baptista, M. Behar, D. Fink, P.L. Grande, J.A.H. da Jornada. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **149**, 336 (1999).
- [18] Florian Banhart. Rep. Prog. Phys. **62**, 1181 (1999).
- [19] А.Н. Дроздов, А.С. Вус, В.Е. Пуха, А.Т. Пугачев. ФТТ **50**, 1, 188 (2008).
- [20] Т.Л. Макарова. ФТП **35**, 3, 257 (2001).
- [21] M. Sakai, M. Ichida, A. Nakamura. Chem. Phys. Lett. **335**, 559 (2001).
- [22] K. Narumi, H. Naramoto. Surf. Coat. Technol. **158–159**, 364 (2002).
- [23] J. Onoe, T. Nakayama, N. Aono, T. Hara. J. Phys. Chem. Solids **65**, 343 (2004).
- [24] R. Maruyama. J. Molecular Struct. **831**, 10 (2007).