

05;06;10;11

Особенности распыления фуллереновых пленок C_{60} при бомбардировке ионами и атомами аргона с энергией 0.1–1 keV

© И.П. Сошников,¹ А.В. Лунев,¹ М.Э. Гаевский,¹ Л.Г. Роткина,¹ В.Т. Барченко²¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет,
197376 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 28 сентября 1998 г. В окончательной редакции 21 декабря 1998 г.)

Исследовано явление распыления фуллереновых пленок C_{60} при облучении ионами Ar^+ . Обнаружено, что при небольших толщинах пленок наблюдаются эффекты блистеринга, связанные с диффузией имплантированных частиц аргона по интерфейсной границе слой/подложка. В области энергий ионов около 0.2 keV наблюдаются пороговые эффекты в распылении, что существенно выше, чем для графитов. Для зависимости выхода от энергии ионов показано, что она описывается в рамках приближения Зигмунда-Фальконе, учитывающего эффекты неізотропности в каскадах столкновений, с приближением Юдина для распыления простых материалов. Полученное значение поверхностной энергии связи для фуллеренов равно $U_s \cong 6.7 \text{ eV}$, что меньше, чем для графитов, $U_{s \text{ graph}} = 7.7 \text{ eV}$.

Введение

Одним из перспективнейших современных материалов являются фуллерены, которые могут быть использованы в микроэлектронике, ядерной и космической технике. Присутствие потоков быстрых атомных частиц в ядерной и космической технике, а также использование ионной (атомной) бомбардировки в микроэлектронной технологии и современных методах анализа структуры материалов делают актуальной задачу исследования распыления и модификации структуры, свойств и поверхностной морфологии фуллереновых пленок (фуллеридов) в результате облучения ионными (атомными) пучками.

Исследования взаимодействия ускоренных атомных частиц с фуллеренами немногочисленны и посвящены таким проблемам, как модификация структуры при облучении ионами Ar^+ с энергией $E = 2 \text{ keV}$ [1], процессы ионно-фотонной эмиссии при облучении ионами водорода и гелия [2], эмиссия многоатомных кластеров с поверхности фуллеридов при бомбардировке ионами Cs^+ с энергией $E = 16.5 \text{ keV}$ [3,4]. К сожалению, в работе Хоффмана и др. [1] исследования модификации структуры проводились методом характеристических потерь электронов (EELS), в котором используется электронный пучок. В то же время известно, что облучение фуллеридов электронами может приводить к их полимеризации [5–7]. Таким образом, важнейшие проблемы — распыление и модификация структуры и свойств фуллереновых пленок при облучении атомными частицами остаются малоисследованными.

В настоящей работе проводится исследование распыления и модификации структуры и поверхностной морфологии фуллереновых пленок C_{60} при бомбардировке монохроматическими, нормально падающими ионными пучками аргона с энергией от 0.1 до 1 keV.

Методика эксперимента

Исследования проводились на пленках C_{60} толщиной 100–2000 nm, нанесенных методом вакуумного термического напыления на установке ВУП-5М. Чистота фуллереновой сажи, используемой для напыления, была не хуже 99.98%. В качестве подложек использовались пластины GaAs и Si марок АГЧТ-4 и КЭФ-4.5 соответственно с ориентацией поверхности (100), которые предварительно обрабатывали химико-динамическими методами [8]. В [9–12] было показано, что получаемые в аналогичных условиях пленки C_{60} имеют поликристаллическую структуру.

Облучение образцов, площадь которых была в пределах 0.25–1.5 cm², осуществлялось на специализированной установке нейтрализованным пучком аргона с диаметром $\sim 60 \text{ mm}$ и плотностью потока $j \sim 10^{15} \text{ part} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ до флюенсов порядка $\Phi \sim 10^{19} \text{ part} \cdot \text{cm}^{-2}$. Энергия частиц варьировалась в пределах от 0.1 до 1 keV. Температура образцов при облучении не превышала $T \sim 75^\circ\text{C}$. Остаточное давление в рабочем объеме не превышало $P \sim 2 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$ и поднималось до $P \sim 3 \cdot 10^{-4} \text{ Torr}$ при работе источника ускоренных частиц. Детальное описание используемого источника ускоренных частиц приведено в [13–16]. Плотность потока ионов контролировалась с помощью цилиндра Фарадея.

Выход распыления фуллереновых пленок $Y_{C_{60}}$ и флюенс Φ определялись методом измерения толщин распыленных слоев, исследуемых пленок и контрольных мишеней GaAs $h_{C_{60}}$ и h_{GaAs} соответственно. Связь этих величин дается формулой

$$Y_{C_{60}} = \rho_{C_{60}} h_{C_{60}} / \Phi M_{C_{60}}, \quad \Phi = \rho_{GaAs} h_{GaAs} / M_{GaAs} Y_{GaAs}, \quad (1)$$

где Y_{GaAs} — выход распыления арсенида галлия, определяющийся по данным работ [14–19]; $\rho_{C_{60}}$, ρ_{GaAs} —

плотность пленок C_{60} и арсенида галлия, равные 1.7 и 5.32 g/cm^3 соответственно [9,20]; $M_{C_{60}}$, M_{GaAs} — средние атомные массы углерода и арсенида галлия, равные 12 и 72.4 соответственно.

Результаты и их обсуждение

В исследованиях поверхностной морфологии, образующейся при бомбардировке фуллереновых пленок, которые проводились методами растровой электронной микроскопии, наблюдались два типа рельефа: мелкая стохастически направленная рябь и блистеры (рис. 1). Характерные размеры "стохастической ряби" составляют 0.01 и $0.1 \mu\text{m}$ в вертикальном и горизонтальном к поверхности образца направлениях соответственно. Характер расположения "ряби", по-видимому, обусловлен локальными особенностями травления по краям микрокристаллитов. Характерный размер блистеров составляет величину порядка $1 \mu\text{m}$. Образование блистеров, вероятно, связано с накоплением в них имплантированного аргона. Анализ блистеров на образцах при различных дозах облучения показывает, что изменение плотности блистеров при увеличении флуенса происходит пороговым образом, а именно на образцах с исходной толщиной пленок C_{60} около $0.1 \mu\text{m}$ после экспозиции до $\Phi \sim 1 \cdot 10^{18} \text{ ion/cm}^2$ плотность блистеров составляет величину порядка $1.5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$. В то же время на образцах, облученных дозой $\Phi \sim 3 \cdot 10^{18} \text{ ion/cm}^2$, плотность блистеров увеличивается примерно вдвое — до величин $\sim 3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$.

Сопоставление морфологии поверхностей, формирующейся при идентичных условиях облучения на образцах с различной толщиной пленок C_{60} , показывает, что увеличение исходной толщины пленки приводит к снижению плотности блистеров. Анализ полученных результатов указывает на то, что процессы блистерообразования, по-видимому, определяются диффузией по интерфейсной границе C_{60} -подложка.

Известно, что воздействием различных облучений фуллерены могут полимеризоваться [9,21–23]. Для определения состояния пленок C_{60} после облучения проводились тесты на растворимость в толуоле. Тестирование показало, что фуллереновые пленки при распылении нейтральным пучком аргона полимеризуются. Детальные исследования этого эффекта будут представлены в дальнейшем.

Результаты измерений выхода распыления пленок C_{60} представлены на рис. 2, 3. Анализ полученных данных показывает, что при остаточной толщине пленок менее 40 nm наблюдается отклонение выхода распыления C_{60} от объемного (рис. 2). Такая зависимость, по-видимому, обусловлена влиянием подложки на процессы распространения каскадов столкновений, а именно при толщинах пленок фуллерида, сравнимых с размерами каскадов столкновений, часть столкновений будет происходить не

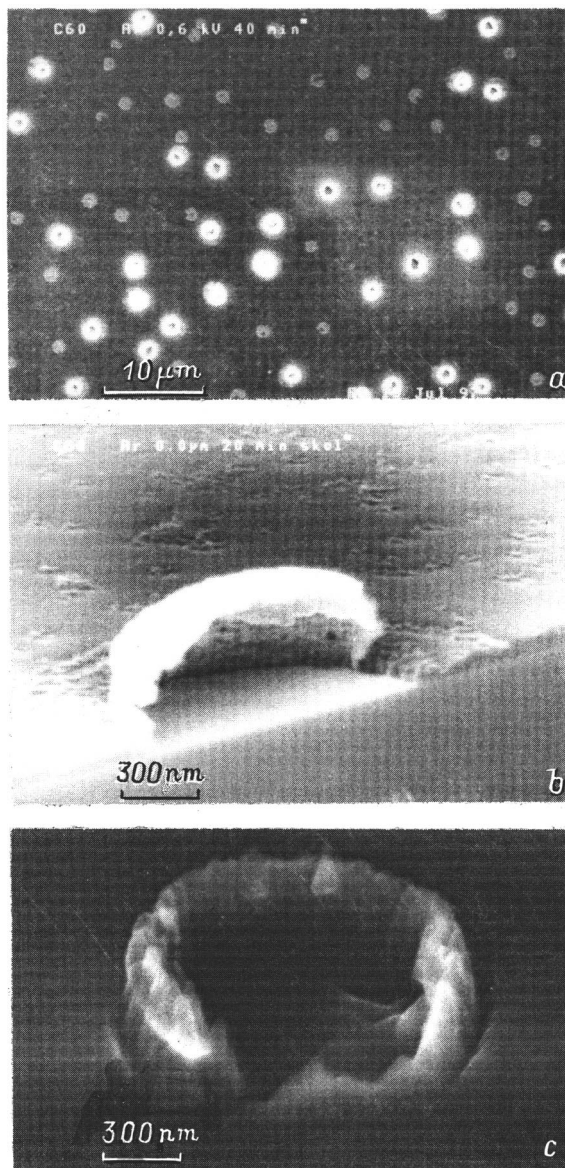


Рис. 1. Поверхностная морфология пленки C_{60} исходной толщиной $d \sim 0.2 \mu\text{m}$ после облучения нейтральным пучком аргона с энергией $E = 0.6 \text{ keV}$ при плотности потока $j \sim 10^{14} \text{ part./s} \cdot \text{cm}^2$ и экспозиции $\Phi \sim 3 \cdot 10^{18} \text{ part./cm}^2$: *a* — общий план, *b* — срез закрытой полости, *c* — срез вскрывшегося блистера.

атомами углерода, а атомами подложки. Так как соотношение масс первичных частиц и атомов подложки ближе к 1 , чем соотношение масс первичных частиц и атомов углерода, то эффективность рассеяния энергии будет выше в материале подложки. Поэтому следует ожидать снижение выхода распыления при толщинах пленок фуллерида, сравнимых с размерами каскада столкновений, что и наблюдается в эксперименте.

Сравнение выхода распыления предварительно полимеризованных и поликристаллических пленок показало, что наблюдается отсутствие его зависимости от исходно-

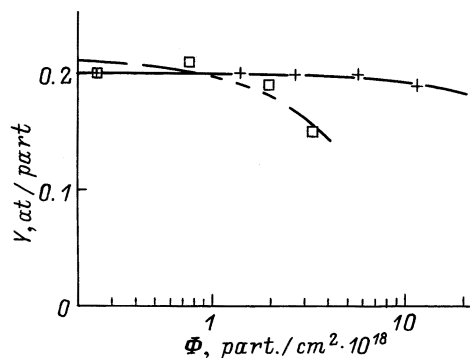


Рис. 2. Зависимость выхода распыления от толщины пленки C_{60} при облучении нейтрализованным пучком аргона с энергией $E = 0.6$ keV.

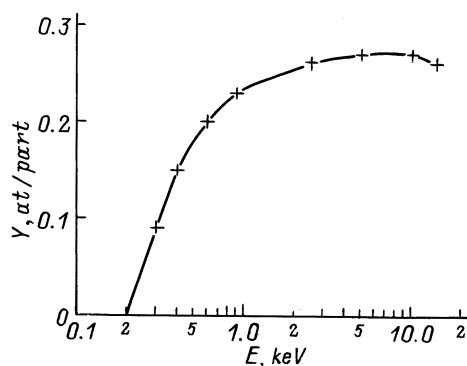


Рис. 3. Зависимость выхода распыления толстых пленок C_{60} ($> 0.05 \mu\text{m}$) от энергии частиц аргона при нормальном падении.

го состояния пленки. Это, по-видимому, является следствием большей скорости полимеризации пленок под ионным пучком по сравнению со скоростью распыления.

Зависимость выхода распыления толстых пленок C_{60} от энергии частиц представлена на рис. 3. Полученная зависимость характеризуется высоким значением пороговой энергии распыления $E_{th} \sim 0.2$ keV и быстрым изменением выхода распыления в области энергий до 1 keV. В диапазоне энергий от 1 до 15 keV выход распыления слабо изменяется и достигает максимума $Y \sim 0.3$ at/ion при $E = 9.5$ keV. Сопоставление выхода распыления фуллереновых пленок, графитов и углеродных пленок показывает, что величины выхода распыления фуллеренов лежат между значениями для указанных материалов. Такое рассогласование данных может свидетельствовать о влиянии пористости структуры на получаемые результаты, т.е. нанесенные углеродные пленки могут иметь сильно пористую структуру и вследствие этого получаемые значения выхода распыления оказываются завышенными по сравнению с данными для объемного графита. Фуллереновые пленки, вероятно, имеют меньшую пористость и, как результат, выход распыления меньше отличается от данных для объемного графита.

Сравнение выхода распыления фуллеридов с данными для наиболее важных в микроэлектронике полупроводниковых материалов Si, SiO_2 , GaAs [14–19,21,22] показывает, что эффективность распыления фуллеридов ионами аргона с энергией 0.3–1 keV ниже в 3–10 раз (в зависимости от материала мишени и условий облучения). Кроме того, в распылении фуллеренов обнаруживаются пороговые эффекты при энергиях частиц $E \sim 200$ eV, которые широко используются для плазмохимического травления, что существенно выше, чем для графита, Si, SiO_2 , GaAs [14–19,21,22].

Сопоставление полученной зависимости с различными приближениями показало, что наилучшее согласие достигается при использовании модели Зигмунда–Фальконе [23], учитывающей эффекты неизотропности в распылении,

$$Y = Y_i [1 - (E_{th}/E)^2], \quad (2)$$

где E_{th} — пороговая энергия распыления, определяемая из экспериментального графика и приблизительно равная 200 eV, что существенно выше; Y_{is} — выход распыления без учета эффектов неизотропности, который рассчитывался в приближении Юдина [24],

$$Y_i = \frac{2Y_{max}(E/E_{max})^{1/2}}{1 + E/E_{max}}, \quad (3)$$

где E_{max} — энергия бомбардирующих частиц, при которой достигается максимальное значение выхода распыления Y_{max} .

Величины E_{max} и Y_{max} определяются в соответствии с формулами

$$E_{max} = 0.3E_{rf} = \frac{0.3Z_1Z_2(1 + M_i/M_t)}{6.92 \cdot 10^6 a}, \quad (4a)$$

$$Y_{max} = \Lambda(Z_1, Z_2) \frac{n\pi a^2 E_{rf}}{U_s}, \quad (4b)$$

где E_{rf} — энергия Томаса–Ферми; a — радиус экранирования потенциала взаимодействия; Λ — материальная константа, определяемая по формуле

$$\Lambda(Z_1, Z_2) = \Lambda(Z_2) - 4.65 \cdot 10^{-12}(Z_1 - 18), \quad (4c)$$

$$\Lambda(Z_2) = 1.3 \cdot 10^{-10} Z_2^{1/2} \times \left[1 + 0.25 \sin \left(2\pi \frac{Z_2 + Z + Z_0/4}{Z_0} \right) \right], \quad (4d)$$

где $Z_0 = 8$ и $Z = 0$ при $Z_2 \leq 18$ и $Z_0 = 18$, $Z = 2$ при $Z_0 = 18$.

Поверхностная энергия связи U_s , которая определялась из условия наилучшего согласия теории и эксперимента, равна 6.7 eV, что несколько меньше, чем для графита ($U_s = 7.7$ eV [21,24]).

Величина пороговой энергии распыления E_{th} , определенная из экспериментального графика (рис. 3), приблизительно равна 200 eV, что существенно выше, чем для графита [17,21]. Такое увеличение порога распыления,

по-видимому, связано с тем, что фуллерены имеют меньшую атомную плотность по сравнению с графитом, и, как следствие, эффективность торможения в приповерхностных слоях фуллеренов, во многом определяющая распыление, также меньше.

Выводы

Таким образом, в работе проведены исследования распыления пленок C₆₀ нейтрализованным пучком аргона. Показано, что в исследуемых условиях пленки фуллеренов полимеризуются. При распылении наблюдается постадийное образование блистеров, по-видимому обусловленное диффузионными процессами на интерфейсной границе слой–подложка. Увеличение толщины пленок приводит к снижению блистерообразования. На зависимости выхода распыления от энергии частиц в области $E \sim 0.2 \text{ keV}$ наблюдается пороговый эффект. Сравнение экспериментальной и рассчитанных зависимостей выхода распыления показывает, что наблюдается удовлетворительное согласие с теорией Зигмунда–Фальконе [23], учитывающей эффекты неизотропности в движении атомов мишени и ионов, и приближением Юдина [24] для коэффициентов распыления простых мишеней.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность А. Пономареву и фирме ЗАО "Астрин" за предоставленный образец фуллереновой сажи.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 02-98-18117).

Список литературы

- [1] Hoffman A., Paterson P.J.K., Johnson S.T. et al. // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 53. P. 1573.
- [2] Бажин А.И., Дружинин Г.М., Рыжов В.Н. // Материалы XIII Междунар. конф. "Взаимодействие ионов с поверхностью". М., 1997. Т. 2. С. 26.
- [3] Джемилев Н.Х., Веревкин И.В., Максимов С.Е. и др. // Материалы Междунар. конф. "Эмиссионная электроника". Ташкент, 1997. С. 135.
- [4] Джемилев Н.Х., Веревкин И.В., Максимов С.Е. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 1996. Т. 60. Вып. 7. С. 121.
- [5] Tada T., Kanayama T. // Jap. J. Appl. Phys. 1996. Vol. 80. P. L63.
- [6] Zhao Y.B., Poirer D.M., Pechman R.J., Weaver J.H. // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 64. P. 577.
- [7] Matus M., Winter J., Kuzmany H. // Solid State Science / Ed. J. Fink, H. Kuzmany, M. Mehrgig, R. Roth. Springer Ser. 1993. Vol. 117.
- [8] Сангвал С. Травление кристаллов. М. Мир, 1992.
- [9] Козырев С.В., Роткин В.В. // ФТП. 1993. Т. 27. Вып. 9. С. 1409.
- [10] Akselrod L., Byrne H.J., Sutto T.E., Roth S. // Chem. Phys. Lett. 1995. Vol. 233. P. 436.
- [11] Krakow W., Rivera N.M., Roy R.A. et al. // Appl. Phys. A. 1993. Vol. 56. P. 185.
- [12] Chen D.M., Xu H., Creager W.N., Burnet P. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1994. Vol. 12. P. 1910.
- [13] Барченко В.Т., Соколовский А.Ю. // Изв. ЛЭТИ. Л., 1982. Т. 303. С. 42.
- [14] Берт Н.А., Сошников И.П. // ФТТ. 1993. Т. 35. Вып. 9. С. 2501.
- [15] Сошников И.П., Берт Н.А., Кудрявцев Ю.А., Лунев А.В. // Поверхность. 1997. Вып. 3. С. 83.
- [16] Soshnikov I.P., Bert N.A., Kudrjavitsev Yu.A., Lunev A.V. // Nucl. Instr. Meth. B. 1997. Vol. 127/128. P. 115.
- [17] Malherbe J.B. // Sol. St. and Mater. Sci. 1994. Vol. 19. P. 55.
- [18] Comas J., Cooper C.B. // J. Appl. Phys. 1967. Vol. 38. P. 2956.
- [19] Бетц Г., Венер Г. // Распыление твердых тел ионной бомбардировкой / Под ред. Р. Бернша. М.: Мир, 1986. Т. 2. С. 24.
- [20] Физико-химические свойства полупроводниковых веществ / Под ред. А.В. Новоселовой. М.: Наука, 1978.
- [21] Itoh I., Yamamura Y. et al. // Atom. Data & Nucl. Data Tabl. 1984. Vol. 80. P. 3.
- [22] Bach H., Kitzmann I., Schroeder H. // Radiat. Eff. 1974. Vol. 21. P. 31.
- [23] Фальконе Дж. // УФН. 1993. Т. 162. Вып. 4. С. 71.
- [24] Юдин В.В. // Электронная техника. Сер. Полупроводниковые приборы. 1984. Вып. 6(172). С. 3.