

УДК 537.534.9

## Особенности распыления пленок олово-фуллерит ионами $\text{Ar}^+$ с энергией 3,5 кэВ

© 2007 Л.В.Баран

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь  
E-mail: brlv@mail.ru  
Поступила в редакцию 7 февраля 2007 г.

Методами растровой электронной микроскопии, оже-электронной спектроскопии и рентгеновской дифракции исследованы структура, фазовый и элементный состав пленок олово-фуллерит, а также морфология поверхности после распыления ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 3,5 кэВ. Выявлено, что при хранении на воздухе в пленках  $\text{Sn-C}_{60}$  образуются фуллеренсодержащие монокристаллы в виде лепестков толщиной 50-100 нм и длиной до 40 мкм. При распылении пленок ионами аргона лепестковые образования препятствуют эрозии поверхности.

Microstructure, phase and element composition as well as the surface morphology of tin-fullerite films under sputtering by  $\text{Ar}^+$  ions with energy 3,5 keV have been studied with the help of SEM, AES and X-ray diffraction techniques. It is established that after open-air storage of  $\text{Sn-C}_{60}$  films, fullerene-containing single-crystals formation in the form of the petals with thickness of 50-100 nm and length of 1-40  $\mu\text{m}$  are occurred. Formation of these petals under the films sputtering with Ar ions prevents from the surface erosion.

### Введение

Метод оже-электронной спектроскопии широко используется для определения изменения элементного состава по глубине тонких пленок и слоистых структур [1]. Оже-сигнал формируется в приповерхностном слое толщиной ~3 нм, а ионное распыление обеспечивает постоянное смещение анализируемой области по глубине образца. В работе [2] было установлено, что энергия оже-электронов молекулы  $\text{C}_{60}$  на 4 эВ меньше энергии оже-электронов графита, поэтому оже-электронная спектроскопия является эффективным методом исследования фуллеритовых слоев, так как позволяет различить аллотропные формы углерода.

Взаимодействие ускоренных заряженных частиц с новой аллотропной фазой углерода — фуллеритом — вызывает повышенный интерес. Перспективы использования фуллеренсодержащих материалов в

космической технике делает актуальной проблему изучения воздействия ионных и электронных пучков на такие материалы. В работах [3-5] было установлено, что распыление фуллерита и графита происходит сходным образом. В условиях бомбардировки ионами цезия с энергией 18,5 кэВ происходит деструкция молекул фуллерена и образуется приповерхностный слой, состоящий из молекул  $\text{C}_{60}$  и их осколков  $\text{C}_n$  ( $n < 60$ ). Эмиссия колебательно-возбужденных гомо- и гетероядерных молекулярных комплексов происходит именно из этой области, обогащенной имплантированными атомами цезия [3,4]. На этой стадии процесса различие между фуллеритом и графитом состоит в том, что крупные колебательно-возбужденные углеродные кластеры в приповерхностном слое фуллерита уже существуют.

В работе [5] было установлено, что при распылении пленок  $\text{C}_{60}$  ионами аргона с энергией 0,1-1 кэВ

пороговая энергия распыления фуллерита существенно выше, чем графита, что объясняется меньшей атомной плотностью  $C_{60}$  по сравнению с графитом и, как следствие, уменьшением эффективности торможения в приповерхностных слоях фуллерита, во многом определяющего распыление. Там же было показано, что зависимость выхода распыления от энергии ионов описывается в рамках приближения Зигмунда-Фальконе, учитывающего эффекты неанизотропии в каскадах столкновений, с приближением Юдина для коэффициентов распыления простых материалов.

В данной работе представлены результаты исследования структуры, элементного и фазового состава пленок олово-фуллерит, а также морфологии поверхности после распыления ионами аргона с энергией 3,5 кэВ.

### Методика эксперимента

Двухслойные пленки олово-фуллерит были получены методом термического испарения в вакууме на установке ВУП-5М. На неподогреваемой подложке из окисленного монокристаллического кремния с ориентацией поверхности (111) конденсировалась пленка фуллерита толщиной 150 нм, а затем — слой олова толщиной 130 нм. В качестве исходных компонентов для получения пленок использовались фуллереновый порошок (99,98%  $C_{60}$ ) и химически чистое олово.

Рентгенофазовые исследования выполнялись в медном  $K_{\alpha}$ -излучении на дифрактометре ДРОН-3.0 с компьютерным управлением и компьютерной обработкой спектров. Структура пленок исследовалась на растровом электронном микроскопе LEO 1455 VP при ускоряющем напряжении 20 кВ, анализ элементного состава проводился с помощью рентгеноспектрального микроанализатора Rontec и сканирующего оже-электронного спектрометра РНИ-660.

Распыление пленок осуществлялось ионами  $Ar^{+}$  с энергией 3,5 кэВ.

### Результаты и обсуждение

Методом растровой электронной микроскопии установлено, что свежеприготовленные пленки олово-фуллерит имеют поликристаллическую структуру со средним размером зерен 1 мкм. На спектрах рентгеновской дифракции идентифицируется олово с тетрагональной решеткой ( $a=0,5830$  нм,  $c=0,3180$  нм) и фуллерит с гексагональной решеткой ( $a=1,002$  нм,  $c=1,638$  нм) (рис.1).

После хранения на воздухе на поверхности пленок обнаружены лепестковые образования толщиной 50-

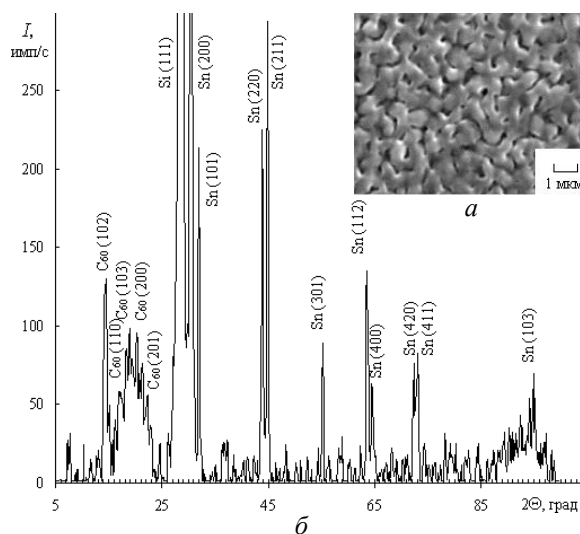


Рис.1. Структура (а) и дифрактограмма (б) свежеприготовленных пленок олово-фуллерит.

100 нм, вырастающие в длину до 40 мкм (рис.2). Методом рентгеноспектрального микроанализа было установлено, что эти лепестки состоят из углерода, при этом наличие других элементов методом РСА зафиксировать невозможно, так как размер области формирования сигнала (1-3 мкм) на порядок превышает толщину лепестка.

Метод оже-электронной спектроскопии с пошаговым распылением поверхности позволяет анализировать изменение элементного состава тонких слоев (3 нм) по глубине образца. На рис.3 представлены концентрационные профили распределения элементов по глубине в однородной области поверхности образца (рис.3а) и в лепестке (рис.3б).

В первом случае за 2,25 мин распыления пленок  $Sn-C_{60}$  ионами аргона концентрация олова уменьшается от 80% на поверхности до 0% в слое фуллерита. Во втором случае в течение первых трех минут распыления лепестка атомная доля углерода и олова не меняются и составляют 25 и 75% соответственно (рис.3б). При дальнейшем распылении наблюдается плавное изменение концентрации олова до 15% и углерода до 85%, которые далее в течение 20 мин распыления не меняются.

Исследования методом растровой электронной микроскопии морфологии поверхности пленок после облучения ионами аргона показали, что места, прикрытые лепестками, и сами лепестки практически не распыляются, хотя прилегающие области были вытравлены до монокристаллического кремния подложки (рис.4).

Этот экспериментальный результат можно объяснить различной скоростью распыления. Лепестки представляют собой кристаллиты фул-

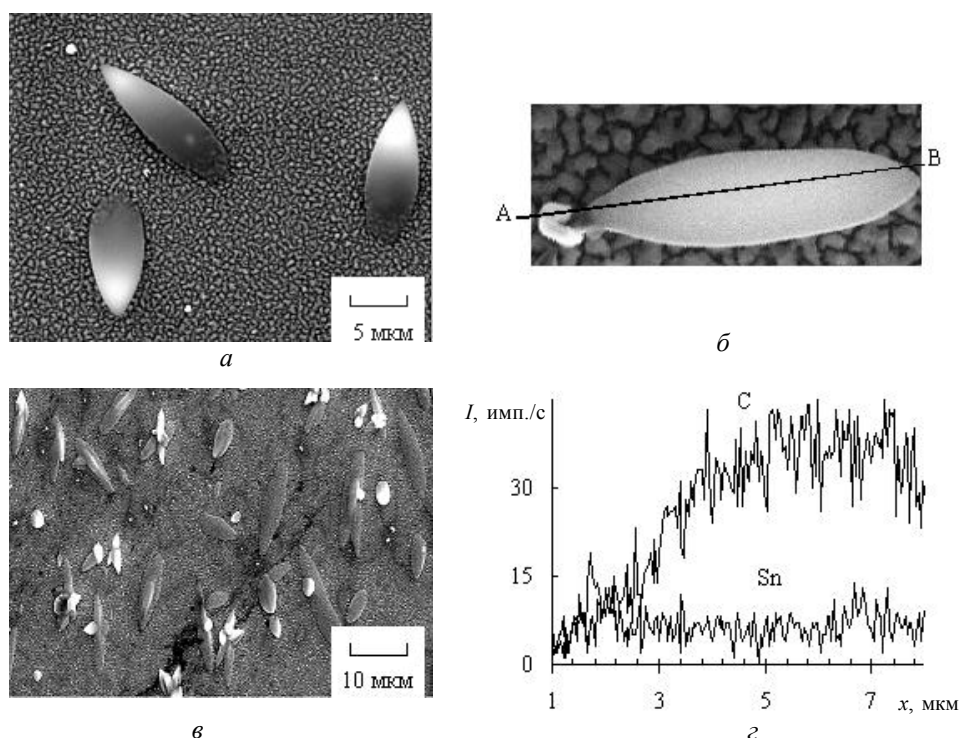


Рис.2. Структура пленок олово-фуллерит после хранения на воздухе (а-в) и распределение элементов вдоль выделенного направления АВ, полученное методом рентгеноспектрального микроанализа (г).

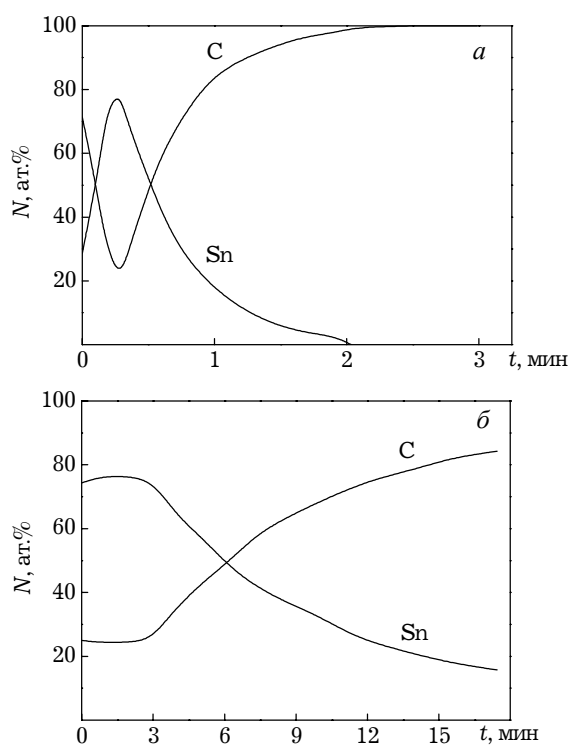


Рис.3. Распределение элементов в пленках олово-фуллерит по глубине, полученное методом оже-спектроскопии: в области без образований (а) и в области лепестка (б).

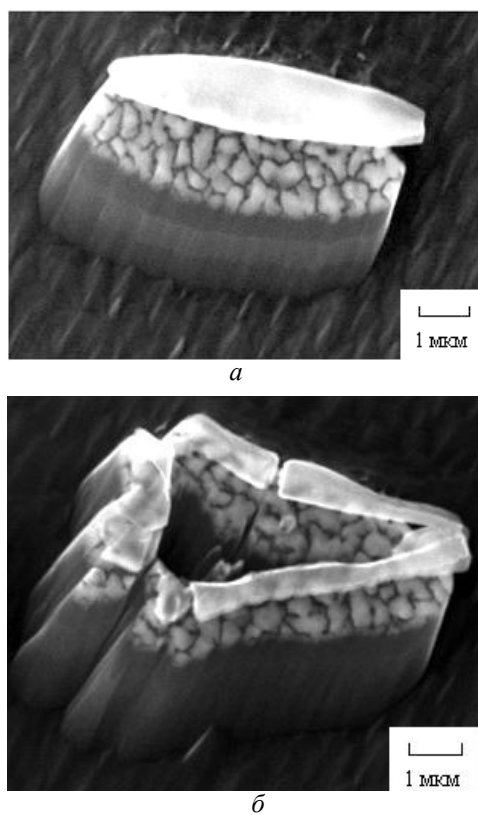


Рис.4. РЭМ-изображение пленок олово-фуллерит после распыления ионами аргона ( $E=3,5$  кэВ).

лерита и их рост обусловлен внутренними механическими напряжениями, возникающими в системе олово-фуллерит при конденсации на окисленный кремний вследствие несоответствия параметров кристаллических решеток контактирующих материалов, различием коэффициентов термического расширения пленки и подложки и структурными дефектами. Механизм роста кристаллитов описан в [6].

Распыление происходит в результате каскада атомных столкновений в поверхностных слоях твердого тела. Процессы, происходящие при этом, аналогичны процессам образования радиационных повреждений в объеме твердого тела. В кристаллических материалах вероятность выбивания атомов из равновесных положений и развитие каскадов столкновений зависит от структуры кристалла, что выражается в эффектах каналирования, блокировки, фокусировки и затенения [7].

В металлических мишенях наиболее существенный вклад в выбивание атомов из узлов кристаллической решетки вносят процессы упругих столкновений. В диэлектриках, в отличие от металлов, возможно выбивание атомов за счет передачи им энергии возбужденных электронов. Одним из таких каналов, например, может быть возбуждение молекулы из основного связанного состояния в состоянии антисвязывающего взаимодействия. Если время жизни этого состояния сравнимо с временем, требующимся для распределения ядер за счет их взаимного отталкивания, то происходит диссоциация.

Коэффициент распыления монокристаллических мишеней характеризуется анизотропией вследствие упорядоченного расположения атомов в рядах и плоскостях. При падении первичных частиц вдоль низкоиндексного кристаллографического направления коэффициент распыления уменьшается в результате каналирования, при котором ускоренные частицы, движущиеся почти параллельно плотноупакованному ряду или плоскости атомов в кристалле, претерпевают серию коррелированных скользящих столкновений, приводящих к постепенному их выходу из канала. Вероятность высокоугловых столкновений каналированных атомов с атомами решетки значительно меньше, чем для частиц со случайной траекторией. Эффекты каналирования проявляются в большом угловом диапазоне вокруг каждой оси или плоскости кристалла. Согласно модели Ондерделиндена [7], каналированные частицы не дают вклада в распыление поверхностных атомов.

Если хорошо коллимированный пучок ионов с энергией в несколько кэВ направляется на монокристалл параллельно низкоиндексному кристал-

лографическому направлению или плоскости, то коэффициент распыления обычно оказывается меньше, чем для поликристаллического материала. При наличии упорядоченной атомной структуры атомы подповерхностных слоев оказываются "в тени" атомов поверхностного слоя, что уменьшает вероятность столкновения этих атомов с бомбардирующим ионом.

Каналирование уменьшает коэффициент распыления, причем для ГЦК металлов влияние каналирования ослабевает при переходе от грани (110) к грани (100) и далее к грани (111), что связано с более высокой энергией связи атомов на низкоиндексной грани монокристалла, чем на высокоиндексных.

В гексагональных кристаллах, к которым относятся и фуллерит, наиболее открытыми являются оси  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  и  $\langle 0001 \rangle$  и плоскости  $(10\bar{1}0)$  и  $(0001)$ . Моделирование методом Монте-Карло особенностей движения ионов  $H^+$  и  $He^+$  с энергией 230 кэВ в фуллеритовых кристаллах показало, что в упорядоченных фуллереновых пленках возможно каналирование быстрых ионов [8].

Можно предположить, что эффект каналирования возможен и в нашем случае при распылении лепестковых монокристаллов фуллерита ионами аргона.

Вторым фактором, замедляющим распыление пленки олово-фуллерит, является зарядка лепесткового кристалла. При облучении пленок ионами аргона в фуллеритовом лепестке, который является диэлектриком, накапливается заряд, так как электрический контакт между лепестком и оловянной пленкой практически отсутствует.

## Выводы

1. В пленках олово-фуллерит формируется поликристаллическая структура тетрагонального  $\beta$ -олова и гексагонального фуллерита.

2. При хранении на воздухе в пленках олово-фуллерит образуются лепестковые кристаллиты фуллерита длиной до 40 мкм и толщиной 50-100 нм.

3. При распылении пленок  $Sn-C_{60}$  ионами аргона с энергией 3,5 кэВ лепестковые кристаллиты препятствуют эрозии поверхности в результате каналирования ионов и низкой проводимости фуллеритовых лепестков.

*Автор выражает благодарность Г.П.Окатовой за помощь в проведении рентгенофазовых исследований образцов и В.А.Ухову за элементный анализ пленок методом оже-спектроскопии.*

**Литература**

1. Фелдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок. М.: Мир, 1989, 344 с.
2. Микушкин В.М., Шнитов В.В. Трансформация структуры фуллерита под действием электронных пучков. ФТТ, 1997, т.39, №1, с.187-190.
3. Беккерман А.Д., Веревкин И.В., Верхотуров С.В., Гулямова О.В., Джемилев Н.Х., Максимов С.Е., Соломко В.В. Распыление фуллерита ионами цезия. Эксперимент и модельные представления. Изв.РАН, сер. Физическая, 1996, т.60, №7, с.121-127.
4. Bekkerman A.D., Dzhemilev N.K., Maksimov S.E., Solomko V.V., Verkhoturov S.V., Veryovkin I.V.  $C_n^-$  and  $C_s C_n^-$  clusters sputtered from fullerite compared with those from graphite. Vacuum, 1996, v.47, No.9, p.1073-1075.
5. Сошников И.П., Лунев А.В., Гаевский М.Э., Роткина Л.Г., Барченко В.Т. Особенности распыления фуллереновых пленок  $C_{60}$  при бомбардировке ионами и атомами аргона с энергией 0,1-1 кэВ. ЖТФ, 2000, т.70, №6, с.98-101.
6. Baran L.V. Spontaneous growth of single crystals of various shapes in tin-fullerite films. Crystallography Reports, 2006, v.51, No.4, p.690-695.
7. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Физическое распыление одноэлементных твердых тел. Ред Р.Бериш. М.: Мир, 1984, 336 с.
8. Афросимов В.В., Ильин Р.Н., Сахаров В.И., Серенков И.Т. Каналирование быстрых ионов в фуллереновых кристаллах. ФТТ, 2002, т.44, №4, с.612-615.