

## ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УСКОРЕННЫХ ИОНОВ $C_{60}$ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ИТО МИШЕНИ

**М. В. Малеев<sup>1</sup>, Е. Н. Зубарев<sup>1</sup>, В. Е. Пуха<sup>1</sup>, А. Н. Дроздов<sup>1</sup>, А. С. Вус<sup>1</sup>, А. В. Пеньков<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,  
(НТУ «ХПИ»), Харьков, Украина,

<sup>2</sup>Center for Nano-Wear, Yonsei University, Seoul, Republic of Korea

Поступила в редакцию 16.04.2015

В работе исследованы закономерности роста пленок и эрозии поверхности при облучении мишеней из оксида индия-олова (ИТО, 90 %  $In_2O_3$  + 10 %  $SnO_2$ ) пучком ускоренных ионов  $C_{60}$  с энергией в интервале 2,5–20 кэВ при температуре  $T_s$  мишеней 373–673 К. Определена зависимость коэффициента распыления ИТО от энергии бомбардирующих ионов. При энергии выше 3,75 кэВ  $T_s = 373$  К и происходит процесс травления поверхности мишени. Рост углеродных пленок на поверхности облучаемых мишеней из ИТО наблюдается в интервале энергий ионов 2,5–3,75 кэВ. Обнаружена зависимость коэффициента распыления от температуры. При энергии ионов  $C_{60}$  5 кэВ до температуры 423 К происходит травление мишени, а выше температуры 448 К до 673 К рост пленки и уменьшение коэффициента распыления углеродной пленки с повышением температуры.

**Ключевые слова:** распыление, фуллерен, эрозия, ИТО, ускоренный ион  $C_{60}$ , температурная зависимость.

## ОСОБЛИВОСТІ ВЗАЄМОДІЇ ПРИСКОРЕНИХ ІОНІВ, $C_{60}$ С ПОВЕРХНЕЮ ІТО МІШЕНІ

**М. В. Малєєв, Є. М. Зубарєв, В. Є. Пуха, А. М. Дроздов, О. С. Вус, О. В. Пеньков**

У роботі досліджено закономірності росту плівок і ерозії поверхні при опроміненні мішеней з оксиду індію-олова (ІТО, 90 %  $In_2O_3$  + 10 %  $SnO_2$ ) пучком прискорених іонів  $C_{60}$  з енергією в інтервалі 2,5–20 кэВ при температурі мішеней 373–673 К. Визначена залежність коефіцієнта розпилення ІТО від енергії бомбардують іонів. При енергії вище 3,75 кэВ відбувається процес травлення поверхні мішені. Зростання вуглецевих плівок на поверхні опромінених мішеней з ІТО спостерігається в інтервалі енергій іонів 2,5–3,75 кэВ. Виявлена залежність коефіцієнта розпилення від температури. При енергії іонів  $C_{60}$  5 кэВ до температури 423 К відбувається травлення мішені, а вище температури 448 К зростання плівки і зменшення коефіцієнта розпилення вуглецевої плівки з підвищенням температури.

**Ключові слова:** розпилення, фуллерен, ерозія, ІТО, прискорений іон  $C_{60}$ , температурна залежність.

## FEATURES OF INTERACTION OF ACCELERATED $C_{60}$ IONS WITH THE SURFACE OF ITO TARGET

**M. V. Maleyev, E. N. Zubarev, V. E. Pukha, A. N. Drozdov, A. S. Vus, O. V. Penkov**

Behaviors of film growth and surface during irradiation of the indium tin oxide targets (ITO, 90 %  $In_2O_3$  + 10 %  $SnO_2$ ) by accelerated  $C_{60}$  ion beam were investigated. The ion beam energy was in the range of 2.5–20 keV and target (substrate) temperature  $T_s$  was in the range of 373–673 K. The effects of the ion energy and temperature on the sputtering yield were assessed. It was found that surface etching occurred for ion energies above 3.75 keV and  $T_s = 373$  K. Growth of the carbon films on a surface of the ITO targets took place for ion energies below 3.75 keV. In the case of the ion energy of 5 keV, the target was sputtered when the temperature was below 423 K, and the growth of the carbon films was observed for higher temperatures. It was found that increasing the temperature reduced the sputtering yield.

**Keywords:** yield sputtering, fullerene, erosion, ITO, accelerated ion  $C_{60}$ , temperature dependence of yield sputtering.

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время прозрачным проводящим оксидам таким как ITO ( $\text{ITO}$ , 90 %  $\text{In}_2\text{O}_3$  + 10 %  $\text{SnO}_2$ ), находят множество приложений. Их используют в качестве прозрачных электродов для производства плоских дисплеев, мониторов с сенсорным экраном, органических светодиодов (OLED), в электрохромных и энергосберегающих стеклах, а также используются для электродов в солнечных элементах и во многих других оптоэлектронных приборах [1–4].

Покрyтия ITO интересны тем, что кроме высокой прозрачности в видимой области спектра они обладают наиболее низким удельным электрическим сопротивлением и могут быть легко получены в виде тонкой пленки на многих классах подложек.

При использовании пленок ITO в качестве прозрачных электродов для ряда приборов возникает необходимость изготовления узких проводящих дорожек и рельефной поверхности [5, 6]. Использование традиционных методов фотолитографии в применении к ITO сопровождается на некоторых подложках рядом технологических проблем, связанных с химическим воздействием на поверхность подложек. Сухая фотолитография использующее ионное или плазменное травление более приемлема в этом случае. Одно из новых направлений ионно-размерной обработки — ионно-лучевые технологии с использованием кластеров и больших молекул [7, 8]. Кластерные ионные пучки дают возможности, реализация которых сложна или практически недостижима традиционными ионными технологиями. К ним относятся, например, формирование ультразвуковых стыков между границами структур, травление и полировка поверхности с высокой скоростью и минимальными повреждениями структуры, инфузионное легирование [8–13].

В частности использование ионных пучков фуллерена  $\text{C}_{60}$  для распыления и модификации поверхности интересно тем, что он легко переводится в газообразную фазу, состоит только из атомов углерода, имеет фиксированную массу и относительно простыми методами может быть ионизирован [14, 15]. Относительно легко реализуется травление поверхности и ее размерная обработка

[16–17]. Кроме того в зависимости от энергии пучка возможно получение пленок фуллерита [18], аморфных алмазоподобных пленок, а при повышении температуры осаждения — нанокompозитных и нанографитовых углеродных пленок [19–22]. В данный момент эти процессы для ITO практически не исследованы, что является серьезным препятствием для применения ионных пучков фуллерена для технологических целей.

Таким образом, целью данной работы стало определение закономерностей распыления и осаждения вещества при бомбардировке поверхности мишени ITO ускоренными ионами  $\text{C}_{60}$  в диапазоне энергий от 2,5 до 20 кэВ и температур от 373 до 673 К, при больших дозах облучения и нормальном падении пучка.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### Получение пленок ITO

Для получения пленочных мишеней оксида индия-олова мы использовали метод магнетронного распыления традиционно используемый для этих целей. Керамическая мишень (оксид индия-оксид олова в соотношении 10 к 1) распылялась в атмосфере аргона и кислорода при соотношении 100 к 1. В качестве подложки использовались пластиковые флотат-стекла толщиной 4 мм. Температур подложки во время нанесения ITO составляла 300 градусов Цельсия. Поверхностное сопротивление полученной пленки порядка 20 Ом/□, при толщине пленки 0,5 микрона.

### Измерение коэффициента распыления

Для экспериментального исследования процессов осаждения и распыления при взаимодействии ускоренных ионов  $\text{C}_{60}$  с поверхностью использовался модифицированный вакуумный пост ВУП-5М. Рабочее давление в камере во время эксперимента составляло  $\sim 10^{-4}$  Па. Ионный пучок генерировался при помощи ионного источника с седловидным электрическим полем [7] при ускоряющем напряжении в диапазоне от 3 до 6 кВ. В качестве рабочей среды для ионного источника использовались пары фуллерена  $\text{C}_{60}$ . Фуллереновый порошок ( $\text{C}_{60}$  чистотой 99,5 %, NeoTechProduct,

Saint Petersburg, Russia) загружался в две эффузионные ячейки, расположенные на противоположных боковых сторонах ионного источника. Для предотвращения конденсации  $C_{60}$  на внутренние стенки, корпус источника прогревался до температуры 673 К. Ионный пучок после выхода из источника фокусировался и ограничивался системой электростатических линз и щелей, а затем направлялся в магнитный сепаратор (индукция магнитного поля 0,6 Т). В магнитном сепараторе отсекались ионы малых масс и энергий, а также пространственно разделялись ионы  $C_{60}$  различного типа (димеры, одно- двух- и трехзарядные фуллереновые молекулы). Более подробно методика формирования и анализа пучков ионизированных молекул фуллерена описаны в работах [23–24]

В табл. 1 приведены соотношения между компонентами пучка. Для распыления использовались одно- и двухзарядные ионы фуллерена. Стеклопленочная подложка с пленкой ИТО (мишень) закреплялась прижимными контактами к держателю. С помощью шторки-зонда держатель выводился на пучок однозарядных либо двухзарядных ионов  $C_{60}$ , затем шторка открывалась, и подложка с пленкой обрабатывалась пучком ионов. Держатель заключался в полый цилиндрический заземленный корпус из нержавеющей стали с отверстием на торце цилиндра. В процессе распыления ток на мишень поддерживался постоянным за счет стабильности температуры испарителей фуллерена. Для получения высоких энергий пучка (20 кэВ) на мишень подавалось отрицательное смещение. Стенки цилиндра и мишень прогревались до температуры 373–673 К при помощи вольфрамового нагревателя. Тепловой контакт между держателем и мишенью осуществлялся через слой жидкого металлического сплава In-Ga эвтектического состава.

Для определения энергетического распределения пучка на место мишени устанавливался многосеточный зонд и энергетическое

распределение ионов рассчитывалось путем дифференцирования кривых задержки [25]. Энергетические распределения ионов  $C_{60}$  при ускоряющих потенциалах 3 кВ, 4 кВ, 5 кВ и 6 кВ приведены на рис. 1. Там же приведены энергетические распределения для двухзарядных ионов при ускоряющих потенциалах 4 кВ и 6 кВ. Значения средних энергий ионов в пучках, измеренные при различных ускоряющих потенциалах, приведены в табл. 2. Определение вторичной электронной эмиссии производилось по разнице полного тока пучка на коллектор зонда и тока с подачей потенциала на сетку,

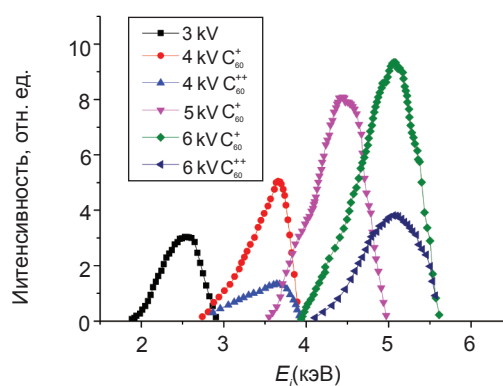


Рис. 1. Энергетические распределения одно- и двухзарядных ионов  $C_{60}$  при ускоряющих потенциалах 3 кВ, 4 кВ, 5 кВ и 6 кВ. Для двухзарядных ионов приведены энергетические распределения для 4 кВ и 6 кВ (значения нижней шкалы в этом случае необходимо удвоить)

задерживающей вторичные электроны. Для однозарядных ионов при ускоряющих напряжениях 3 кВ и 6 кВ коэффициент вторичной эмиссии составил 3 % и 10 %, соответственно, для двухзарядных ионов при ускоряющем напряжении 6 кВ коэффициент вторичной эмиссии составил около 20 %.

Коэффициенты распыления вещества мишени и поверхности углеродных пленок ( $Y$ ) определялись как отношение числа, испускаемых атомов мишенью, к числу бомбардирующих мишень ионов фуллерена.

Таблица 1

Состав ионного пучка  $C_{60}$  после масс-спектрометра

Частицы	$2C_{60+}$	$C_{60+}$	$C_{60++}$	$C_{60+++}$
%	4,7	71,8	22	1,5

**Зависимость средних энергий ионов в пучке от величины ускоряющего потенциала**  
 ( $U_a$  — ускоряющее напряжение на электродах ионного источника,  
 $E_i$  — средняя энергия ионов)

$U_a$ , кВ	3	4	5	6
$E_i$ , кэВ	2,5	3,6	4,4	5

Для этого измерялся ионный ток на мишень с учетом вторичной электронной эмиссии и определялась глубина травления мишени либо толщина пленки, нарастающей на ее поверхности. На мишень в качестве маски накладывалась никелевая сетка, покрытая проводящим углеродным покрытием. Покрытие предотвращало загрязнение никелем поверхности мишени. Размер ячейки сетки  $0,35 \times 0,35$  мм, шаг 0,4 мм. Ступенька на границе затенения измерялась при помощи двухлучевого интерферометра МИИ-4. Результаты измерений в каждой ячейки сетки усреднялись по всей облучаемой поверхности мишени. Количество бомбардирующих мишень ионов определялось из величины тока одно- либо двухзарядных ионов  $C_{60}$ , приходящих на мишень. Расчет коэффициента распыления облучаемой поверхности производился по формуле:

$$Y = \frac{\frac{I \cdot t \cdot 60}{q \cdot S} \pm \frac{h \cdot \rho \cdot N_A \cdot n}{M}}{\frac{I \cdot t}{q \cdot S}}, \quad (1)$$

где:  $I$  — ток на мишень,  $S$  — облучаемая площадь,  $t$  — время облучения ионами,  $q$  — заряд иона,  $N_A$  — число Авогадро,  $n$  — количество атомов в молекуле. При травлении мишени суммируется количество атомов вытравленного вещества мишени и количество атомов углерода, приходящих на мишень в виде ионов фуллерена, которые тоже удаляются при распылении (знак плюс в числителе). В этом случае,  $h$  — глубина травления поверхности,  $\rho$  и  $M$  — плотность и молекулярная масса вещества мишени. Количество атомов распыленного вещества в случае конденсации равна разнице количество атомов углерода, приходящих

на мишень в виде ионов фуллерена и атомов, остающихся на поверхности мишени в виде пленки (знак минус в числителе,  $\rho$  и  $\mu$  относятся к веществу пленки  $h$  — ее толщина). В знаменателе в обоих случаях количество ионов фуллерена, пришедших на мишень.

Плотность пленок определялась по углу полного внешнего отражения рентгеновских лучей по методике описанной в [23]. Плотность пленок определялась для энергий ионов 2,5; 5; 7,5; 10; 11,5 кэВ (рис. 2). Подложкой в этом случае служила кремневая шайба, на которую предварительно при ускоряющем потенциале 6 кВ (энергия ионов 5 кэВ) была нанесена углеродная пленка толщиной 2 нм. Углеродная пленка защищала поверхность кремния от распыления [23]. Данные по плотности углеродных пленок для промежуточных значений и более высоких энергий определялись путем линейной интерполяции и экстраполяции графика зависимости плотности пленок от энергии. Когда рост углеродной пленки отсутствовал, то есть происходило травление мишени, для

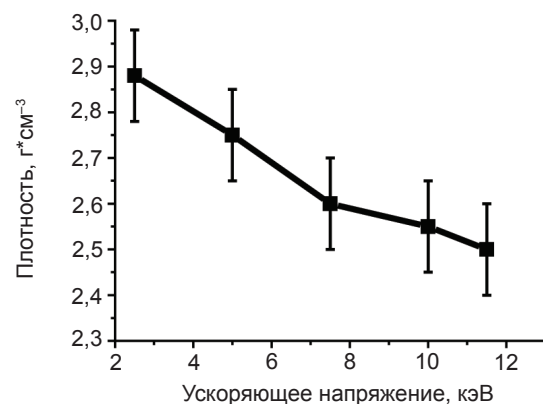


Рис. 2. График изменения плотности пленок в зависимости от энергии ионов для образцов, полученных при температуре 373 К



расчетов использовалась плотность ИТО, измеренная также по углу полного внешнего отражения рентгеновских лучей.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Зависимость коэффициента распыления от энергии ионов

Облучение поверхности ИТО пленочной мишени ускоренными ионами  $C_{60}$  приводит, в зависимости от их энергии, к росту углеродных пленок либо к травлению поверхности. Для энергий ионов 2,5 и 3,75 кэВ наблюдался рост углеродной пленки. С другой стороны, реальная толщина  $h$  углеродной пленки измеренная при помощи интерферометра меньше чем, толщина  $h_i$  рассчитанная из количества вещества приносимого ионами  $C_{60}$  на поверхность:

$$h_i = I \cdot t \cdot M \cdot 60 / S \cdot \rho \cdot q \cdot N_A,$$

где  $M$  и  $\rho$  — молекулярная масса углерода, и измеренная плотность углеродной пленки. Обозначения остальных величин такие же, как в (1). Очевидно, что при разрушении молекулы, в момент удара и после него часть атомов углерода может покинуть поверхность мишени, то есть распыляется, а часть остается на поверхности. Под распылением, в данной статье, подразумевается ряд процессов (физическое, химическое распыление, отражение, термическое испарение и др.) происходящих после удара ускоренной молекулы с поверхностью мишени, в результате которых возникает поток вещества с поверхности мишени [26]. Для описания поверхностных процессов во всем интервале энергий используется интегральный коэффициент распыления  $Y$ , который показывает количество атомов, удаленных одним ионом фуллерепа с поверхности мишени, независимо от их природы, происхождения (вещество мишени и распыляющих ионов) и состояния.

Измерение толщины углеродной пленки и подстановка в формулу (1) экспериментальных значений с учетом вторичных эффектов показало, что даже при энергии ионов  $C_{60}$  2,5 кэВ, каждый удар иона приводит к распылению в среднем 22 атома углерода (коэффициент распыления углерода  $Y_C = 22$  at/ion) (рис. 3). Если рассматривать этот процесс в терминах осаждения углеродной

пленки, когда из 60 атомов иона фуллерепа осаждается на поверхности в среднем  $60 - 22 = 38$  атомов, то можно заключить, что коэффициент осаждения не превышает 0,63. С увеличением энергии ионов  $C_{60}$  коэффициент осаждения углерода уменьшается и при энергии 3,75 кэВ составляет 0,37.

При повышении энергии бомбардирующих ионов до 4,4 кэВ рост пленки прекращается и начинается ионное травление поверхности ИТО. Коэффициент распыления в интервале средних энергий ионов 3,75–4,4 кэВ возрастает по углероду с 38 до 60 в 1,6 раза, а учитывая все удаленные поверхностные атомы мишени до 336 атомов на ион, то есть почти в 9 раз. Внутри этого интервала возможен как рост углеродной

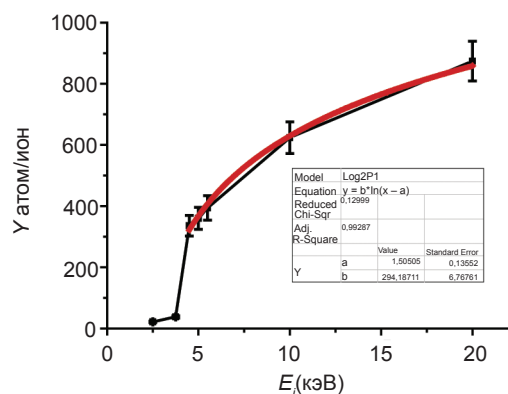


Рис. 3. Интегральный коэффициент распыления ИТО пленочной мишени в зависимости от энергии ионов (температура мишени 373 К)

пленки, так и распыление поверхности. Преобладание того или иного процесса на поверхности мишени, по-видимому, связано с небольшими флуктуациями энергии частиц в пучке.

Дальнейший рост энергии ионов (более 4,4 кэВ) приводит к плавному росту интегрального коэффициента распыления (рис. 4). При энергии 10 кэВ коэффициент распыления достигает 624, то есть один ион  $C_{60}$  выбивает с поверхности, кроме 60 атомов углерода, в среднем 223 атома металлов (In и Sn) и 341 атом кислорода, а при 20 кэВ интегральный коэффициент распыления равен 874 атома на ион. Закон возрастания интегрального коэффициента распыления близок к логарифмическому:

$$Y = 294 \cdot \ln(E_i - 1,5),$$

где  $Y$  — интегральный коэффициент распыления в атомах на ион,  $E_i$  — средняя энергия ионов в кэВ.

### Температурная зависимость интегрального коэффициента распыления

При распылении оксидной мишени ионами  $C_{60}$  существенную роль может играть химическое взаимодействие углерода с кислородом мишени с образованием летучих продуктов реакций ( $CO$ ,  $CO_2$ ), которое активируется при повышении температуры мишени. Подобные реакции наиболее критично могут влиять на интегральный коэффициент распыления  $Y$  вблизи так называемого «скачка» коэффициента распыления. Экспериментальные данные по зависимости  $Y$  от энергии ионов, полученные при температуре мишени 373 К, показывают (рис. 3), что стабильный рост  $Y$  после «скачка» наблюдается уже при энергиях 4,4–5 кэВ. Исходя из этих соображений эксперименты для определения температурной зависимости коэффициента распыления были проведены при средней энергии ионов  $C_{60}$  5 кэВ.

На рис. 4 представлены результаты расчета интегрального коэффициента распыления по формуле (1) с использованием экспериментальных данных в интервале температур мишени от 373 до 673 К. Повышение температуры мишени всего лишь на 50 К (от 373 до 423 К) уменьшает  $Y$  в 1,2 раза. Дальнейшее повышение температуры мишени на 25 К

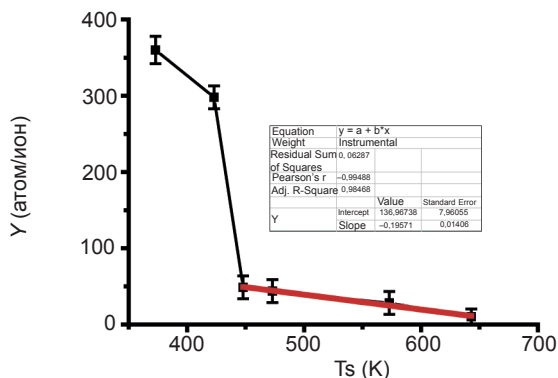


Рис. 4. Интегральный коэффициент распыления ИТО пленочной мишени в зависимости от температуры мишени (энергия ионов 5 кэВ)

приводит к падению  $Y$  более чем в 6 раз и при температуре 448 К на поверхности мишени растёт углеродная пленка. В температурном интервале 448–673 К происходит уменьшение коэффициента распыления от 48,6 до 10,2 ат/ион по линейному закону с коэффициентом пропорциональности (–0,196 атома на ион на Кельвин). Следует обратить внимание на то, что и при распылении ИТО поверхности мишени (температурный интервал от 373 до 423 К) так и при распылении растущей из ионов углеродной пленки (температурный интервал от 448 до 673 К) при повышении температуры происходит падение интегрального коэффициента распыления.

### Обсуждение полученных результатов

Ряд явлений, наблюдаемых при распылении ионами  $C_{60}$  пленочной ИТО мишени (скачки коэффициента распыления в зависимости от температуры мишени и энергии ионов, аномальная зависимость коэффициента распыления от температуры), позволяют говорить о новых процессах, задействованных в распылении при применении в качестве распыляющего вещества углеродных кластеров и молекул. Эти процессы могут не только оказывать определяющее влияние на коэффициент распыления, но и приводить к смене механизма распыления, что в свою очередь может привести к скачкообразному росту  $Y$  в определенных областях энергий ионов и температур мишени. Основные отличия при распылении ионами  $C_{60}$  от газовых элементарных ионов связаны, как с высокой концентрацией энергии при ударе, так и с осаждением части углеродных атомов входящих в молекулу на распыляемую поверхность. Высокая концентрация энергии реализуется в прохождении ударной волны после удара иона и возникновении области перегретого вещества в виде «теплового пика» [19]. Вследствие осаждения углерода на распыляемой поверхности появляются отдельные атомы углерода и островки — фрагменты молекул, происходит их поверхностная диффузия и формирование углеродной пленки. Кроме того происходят также структурные и химические изменения поверхностных слоев мишени.

Общепринятым механизмом распыления при бомбардировке поверхности тяжелыми атомами, большими молекулами и кластерами с высокими энергиями, является так называемый режим «теплового пика» [19, 26–27]. Удар ускоренного многоатомного иона приводит в движение большинство атомов в некотором объеме и вследствие этого происходит перегрев небольшого приповерхностного участка мишени, то есть возникает «тепловой пик». Часть атомов покидает мишень сразу после удара иона. В дальнейшем процесс эрозии происходит вследствие испарения из перегретой области в процессе остывания [28]. Вклад термического испарения при бомбардировке поверхности большими молекулами и кластерами высоких энергий подтверждается обнаружением, так называемых квазитепловых ионов [29].

Другой механизм распыления был предложен Shixin Sun и др. [30] для объяснения появления кластеров с высокими энергиями в распыленном веществе при бомбардировке ионами  $C_{60}$  мишени из серебра. Данные полученные авторами лучше всего описываются с помощью взрывного механизма и струйного расширения, когда перегретый, газифицированный объем материала в сердцевине соударений накапливает достаточное давление, чтобы разрушить поверхность и расширяться квазисвободно в вакуум. Экспериментальные результаты, полученные, а работе [30], подтверждены Postawa Z. и др. [31] молекулярно-динамическим моделированием.

Переход от механизма, связанного с термическим испарением из «теплового пика» к взрывному может обуславливать скачок коэффициента распыления. Очевидно, взрывной механизм должен реализоваться при превышении некоей пороговой энергии  $E_{th}$  бомбардирующих ионов, которое приводит значительную часть перегретого объема в газообразное состояние. Повышение энергии ионов приблизительно пропорционально увеличивает одновременно температуру и давление перегретой в результате удара области, причем давление, только за счет теплового расширения вещества может достигать десятков GPa [19, 32]. За счет высокого давления часть объема «теплового пика», несмотря

на высокие температуры, находится в конденсированном состоянии. Учитывая это, следует обратить внимание на возможный переход температуры «теплового пика» через значение критической точки для вещества. В сверхкритическом состоянии вещество, вне зависимости от давления, находится в газообразном состоянии и может свободно расширяться в вакуум, реализуя взрывной механизм распыления. Оценим температуру теплового пика при энергии иона  $C_{60}$  вблизи скачка коэффициента распыления.

Для грубой оценки начальной температуры «теплового пика»  $T_{th}$  будем считать, что объемная теплоемкость  $Cv$  и коэффициент тепловой диффузии (температуропроводность) не зависят от температуры и состояния вещества, также мы не будем учитывать возможное взаимодействие углерода с кислородом мишени с образованием летучих продуктов реакций ( $CO$ ,  $CO_2$ ) и рост углеродной пленки.

Удар ускоренного иона  $C_{60}$  ведет к возникновению ударной волны и как показывают расчеты, сделанные в [19], за время  $5 \cdot 10^{-14}$  с она покидает место удара, унося с собой более 50 % принесенной ионом энергии. Формирование области «теплового пика» по данным той же работы происходит после удара ускоренной молекулы в пределах  $10^{-14}$ – $10^{-12}$  с. Остаточная энергия  $Q$ , связанная с необратимостью ударного сжатия конвертируется в этот промежуток времени в тепловую энергию. Средняя температура в «горячей» полусферической области радиуса  $R$  без учета ее пространственного распределения равна:

$$T_{th} = T_0 + Q/CvV = T_0 + 3Q/2Cv\pi R^3,$$

где  $V$  — объем области,  $T_0$  — интегральная температура мишени.

Радиус области  $R$  можно оценить, из коэффициента тепловой диффузии среды, времени термализации зоны ударного сжатия  $t$  и размера  $L$  зоны выделения остаточной энергии ударной волны, тогда  $R = 2\eta^{1/2} \cdot t^{1/2} + L/2$  [33]. Подставляя, для ИТО численные значения коэффициента тепловой диффузии  $= 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$ , теплоемкости  $Cv = 2,58 \cdot 10^6 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-3}\text{К}^{-1}$  [34] и  $L/2 \sim 1 \text{ нм}$  [19], получаем для энергии иона 4 кэВ температуру  $T_{th} \sim 7900 \text{ К}$ , а при энергии 3 кэВ —  $T_{th} \sim 6000 \text{ К}$ .

К сожалению, область температур вблизи критической точки для ИТО и  $\text{In}_2\text{O}_3$  не исследована, с другой стороны по данным [35] для оксидов с близкими термодинамическими свойствами ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  и т. д.) критическая температура превышает 6000 К. Мы можем предположить, что критическая точка ИТО также лежит в области между 6000 и 7000 К. Таким образом, температура «теплового пика» в момент его образования для энергий ионов  $\text{C}_{60}$  зоны «скачка» (вблизи 4 кэВ) близка к критической точке для ИТО и возможна реализация «взрывного» механизма распыления. Смена механизма при повышении энергии ионов приводит к резкому увеличению коэффициента распыления, что приводит к удалению углеродного слоя и травлению поверхности ИТО мишени.

Рассмотрим теперь резкое уменьшение (скачок) интегрального коэффициента распыления при увеличении температуры мишени в интервале от 423 до 448 К (рис. 5) при энергии ионов 5 кэВ. Интегральный коэффициент распыления при этом уменьшается более чем в 6 раз. Чтобы относительно небольшое повышение температуры привело к существенному падению  $Y$ , необходимо появлением на поверхности мишени вещества с теплофизическими характеристиками которые не позволят реализоваться взрывному механизму и с другой стороны обеспечивать низкий интегральный коэффициент распыления в режиме «теплового пика». При энергиях выше 4 кэВ по нашим расчетам распыление идет в основном по «взрывному» механизму. Если «взрывной» механизм связан со сверхкритическим состоянием вещества мишени в «тепловом пике», то для его подавления, необходимо, чтобы температура критической точки этого вещества была значительно выше, чем у ИТО. Наиболее вероятным кандидатом на роль такого вещества является углерод.

Расчетные работы [36, 37] оценивают температуру критической точки для углерода вблизи 7000 К. С другой стороны Savvatimski [38] показал возможность существования жидкой фазы углерода при температуре  $\sim 20000$  К. То есть переход к «взрывному» механизму для углерода должен происходить при гораздо более высоких энергиях ионов.

Кроме того углерод имеет высокую теплоту сублимации (171,6 ккал на моль [39]). Для  $\text{In}_2\text{O}_3$ , который является основным компонентом ИТО, теплота сублимации составляет 531 кдж на моль (126,9 ккал на моль [35]). Таким образом, появление на поверхности мишени, трудно испаряемой углеродной пленки должно приводить к снижению интегрального коэффициента распыления в режиме «тепловых пиков». Влияние углеродной пленки на коэффициент распыления подтверждается данными работы [23], в которой на мишени из кремния с углеродным покрытием наблюдался рост углеродной пленки вплоть до энергии ионов  $\text{C}_{60}$   $E_i \sim 20$  кэВ. Чистая поверхность Si травилась уже при энергии ионов 8 кэВ. Критическая толщина углеродного слоя на кремниевой мишени, после которой начинается рост пленки, по данным этой же работы не превышает 2 нм. Малая толщина углеродного слоя, препятствующая травлению, связана с тем, что выделение энергии при ударе иона  $\text{C}_{60}$  с энергиями в единицы кэВ, носит в основном поверхностный характер [14–15].

Рост пленки на поверхности мишени контролируется диффузионными процессами, которые зависят от ее температуры. Углеродные атомы и небольшие островки (до десятков атомов углерода) появляются на поверхности мишени после каждого удара иона  $\text{C}_{60}$ . В дальнейшем они могут относительно легко распыляться вместе с атомами мишени, если не происходит их объединение и рост за счет поверхностной диффузии. Увеличение температуры поверхности повышает подвижности углеродных атомов, что вызывает рост углеродных островков и появление сплошной углеродной пленки. Накопление количества углерода и формирование из него пленки является процессом с положительной обратной связью, когда небольшой сдвиг от равновесного состояния поверхности в сторону увеличения количества углеродных атомов объединенных в островки, приводит к снижению коэффициента распыления, что в свою очередь увеличивает количество углеродных атомов на поверхности. При относительно низкой интегральной температуре мишени ( $\sim 423$  К) поверхностная диффузия углерода, происходит в значительной мере за счет



механизмов не связанных с интегральной температурой и повышение ее на 25 К служит лишь «спусковым крючком» для изменения направления процессов на поверхности. Положительная обратная связь и вызывает скачкообразное поведение коэффициента распыления при изменении температуры мишени.

## ВЫВОДЫ

В работе были рассмотрены процессы эрозии поверхности при облучении пучком ускоренных ионов  $C_{60}$  пленочных мишеней из ИТО в диапазоне энергий 2,5–20 кэВ и  $T_s = 373$  К. Определен интегральный коэффициент распыления  $Y$  и показано, что до энергии 3,75 кэВ в стационарном режиме облучения растет углеродная пленка. Количество осажденного вещества на мишень контролируется дозой облучения и коэффициентом распыления, который увеличивается от 22 ат/ион до 38 ат/ион при увеличении энергии с 2,5 до 3,75 кэВ. В терминах роста углеродной пленки коэффициент осаждения снижается при этом с 0,63 до 0,37.

При энергии ионов 4,4 кэВ рост углеродной пленки отсутствует и обнаружено травление поверхности мишени.  $Y$  составил 336 ат/ион, то есть, кроме 60 атомов углерода распыляется еще 176 атомов вещества мишени. Дальнейший рост энергии ионов (свыше 4,4 кэВ) приводит к плавному росту  $Y$  по закону близкому к логарифму. При энергии 20 кэВ интегральный коэффициент распыления достигает 874 ат/ион.

Наблюдаемый скачок  $Y$  (почти в 9 раз) в интервале энергий 3,75–4,4 кэВ связан со сменой основного механизма распыления и, может быть, обусловлен переходом от термического испарения из «теплового пика» к «взрывному» испарению. Показана возможная роль сверхкритического состояния вещества мишени на начальной стадии «теплового пика» для перехода к «взрывному» испарению.

Исследована зависимость коэффициента распыления от температуры. При энергии ионов  $C_{60}$  5 кэВ до температуры 423 К происходит травление мишени, а выше температуры 448 К до 673 К рост пленки. Как при травлении ИТО поверхности

мишени (температурный интервал от 373 К до 423 К) так и при распылении растущей из ионов углеродной пленки при повышении температуры происходит падение интегрального коэффициента распыления.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Gordon R. G. Criteria for choosing transparent conductors // MRS bulletin. — 2000. — Vol. 25, No. 8. — P. 52–57.
2. Fortunato E., Barquinha P., Martins R. Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances // Advanced materials. — 2012. — Vol. 24, No. 22. — P. 2945–2986.
3. Green M. A. Thin-film solar cells: review of materials, technologies and commercial status // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. — 2007. — Vol. 18, No. 1. — P. 15–19.
4. Bauer T. et al. Indium-tin-oxide-coated glass as dichroic mirror for far-infrared electromagnetic radiation // Journal of applied physics. — 2002. — Vol. 92, No. 4. — P. 2210–2212.
5. Kim Y. H. et al. Fabrication of multi-electrode array platforms for neuronal interfacing with bilayer lift-off resist sputter deposition // Journal of Micromechanics and Microengineering. — 2013. — Vol. 23, No. 9. — 097001 p.
6. Leem J. W., Yu J. S. Indium tin oxide sub-wavelength nanostructures with surface anti-reflection and superhydrophilicity for high-efficiency Si-based thin film solar cells // Optics express. — 2012. — Vol. 20, No. 103. — P. A431–A440.
7. Kawasaki Y., Shibahara K. Effects of B18Hx + and B18Hx dimer ion implantations on crystallinity and retained B dose in silicon // Journal of Vacuum Science & Technology A. — 2012. — Vol. 30, No. 1. — 011601 p.
8. Toyoda N., Yamada I. Gas cluster ion beam equipment and applications for surface processing // Plasma Science, IEEE Transactions on. — 2008. — Vol. 36, No. 4. — P. 1471–1488.
9. Popok V. N. et al. Cluster-surface interaction: From soft landing to implantation // Surface Science Reports. — 2011. — Vol. 66, No. 10. — P. 347–377.
10. Toyoda N. et al. Refilling and Planarization of Patterned Surface with Amorphous Carbon

- Films by Using Gas Cluster Ion Beam Assisted Deposition // Japanese Journal of Applied Physics. — 2010. — Vol. 49, No. 6S. — 06GH13 p.
11. Bouelle E. et al. Sidewall polishing with a gas cluster ion beam for photonic device applications // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 2005. — Vol. 241, No. 1. — P. 622–625.
  12. Seki T. Nano-processing with gas cluster ion beams // Surface and Coatings Technology. — 2009. — Vol. 203, No. 17. — P. 2446–2451.
  13. MacCrimmon R. et al. Gas cluster ion beam infusion processing of semiconductors // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 2006. — Vol. 242, No. 1. — P. 427–430.
  14. Winograd N. The magic of cluster SIMS // Analytical Chemistry. — 2005. — Vol. 77, No. 7. — P. 142A–149A.
  15. Winograd N. Molecular depth profiling // Surface and Interface Analysis. — 2013. — Vol. 45, No. 1. — P. 3–8.
  16. Khadem M. et al. Ultra-thin nano-patterned wear-protective diamond-like carbon coatings deposited on glass using a  $C_{60}$  ion beam // Carbon. — 2014. — Vol. 80. — P. 534–543.
  17. Chen Y. Y. et al. X-ray photoelectron spectrometry depth profiling of organic thin films using  $C_{60}$  sputtering // Analytical chemistry. — 2008. — Vol. 80, No. 2. — P. 501–505.
  18. Pukha V. E. et al. Modification of Fullerene Nanocolumn Structure by Accelerated  $C_{60}$  Ions // Journal of nanoscience and nanotechnology. — 2012. — Vol. 12, No. 4. — P. 3091–3100.
  19. Pukha V. E. et al. Nanocrystalline diamond thin films deposited from  $C_{60}$  monoenergetic fullerene ion beam // Journal of nanoscience and nanotechnology. — 2007. — Vol. 7, No. 4–5. — P. 1370–1376.
  20. Pukha V. E. et al. Growth of nanocomposite films from accelerated  $C_{60}$  ions // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2012. — Vol. 45, No. 33. — P. 335302.
  21. Pukha V. E. et al. Synthesis, structure and properties of superhard nanostructured films deposited by the  $C_{60}$  ion beam // Journal of nanoscience and nanotechnology. — 2012. — Vol. 12, № 6. — P. 4762–4768.
  22. Penkov O. V. et al. Tribological properties of nanostructured DLC coatings deposited by  $C_{60}$  ion beam // Tribology International. — 2013. — Vol. 60. — P. 127–135.
  23. Малеев М.В. и др. Закономерности распыления кремневых и углеродных мишеней ускоренными ионами фуллерена  $C_{60}$  // Физическая инженерия поверхности. — 2015. — Т. 13, № 1. — С. 181–104.
  24. Малеев М. В. и др. Распыления  $SiO_2$  мишеней ускоренными ионами фуллерена  $C_{60}$  // Металлофизика новейшие технологии. В печати.
  25. Ионов Н. И. Исследование газоразрядной и космической плазмы с помощью многоэлектродных зондов // Ж. техн. физ. — 1964. — Т. 34. — 769 с.
  26. Бериш Р., Молчанов В. А. (ред.). Распыление твердых тел ионной бомбардировкой: Физическое распыление одноэлементных твердых тел. — Мир, 1984. — Вып. 1. — 253 с.
  27. Sigmund P. Recollections of fifty years with sputtering // Thin Solid Films. — 2012. — Vol. 520, No. 19. — P. 6031–6049.
  28. Sigmund P., Szymonski M. Temperature-dependent sputtering of metals and insulators // Applied Physics A. — 1984. — Vol. 33, No. 3. — P. 141–152.
  29. Морозов С. Н., Расулев У. Х. Эмиссия квазитепловых ионов при бомбардировке твердого тела кластерными ионами // Журнал технической физики. — 2009. — Т. 79. — № 7.
  30. Sun S. Szakal, C., Winograd, N., & Wucher, A. Energetic Ion Bombardment of Ag Surfaces by  $C_{60}$  and Ga + Projectiles // Journal of the American Society for Mass Spectrometry. — 2005. — Vol. 16, No. 10. — P. 1677–1686.
  31. Postawa Z. Czerwinski, B., Szewczyk, M., Smiley, E. J., Winograd, N., & Garrison, B. J. Microscopic insights into the sputtering of Ag {111} induced by  $C_{60}$  and Ga bombardment // The Journal of Physical Chemistry B. — 2004. — Vol. 108, No. 23. — P. 7831–7838.
  32. Калиниченко А. И., Перепёлкин С. С., Стрельницкий В. Е. Структурная перестройка углеродной мишени в термоупругих пиках ионов  $12C^+$  и  $40Ar^+$  низких энергий // Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. — 2005. —

№ 3. — С. 182–184.

33. Калинин А. И., Перепёлкин С. С., Стрельницкий В. Е. Эффект нелокального теплового пика низкоэнергетического иона и его влияние на кинетические процессы в твёрдом теле // Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». — 2007. — № 2. — С. 215–219.
34. Ashida T. et al. Thermal transport properties of polycrystalline tin-doped indium oxide films // Journal of applied physics. — 2009. — Vol. 105, No. 7. — 073709 p.
35. Симеонов Г. В. и др. Физико-химические свойства окислов. Справочник. — М.: Металлургия, 1978. — 65 с.
36. Chang M. C., Ryong R., Jhon M. S. Thermodynamic properties of liquid carbon // Carbon. — 1985. — Vol. 23, No. 5. — P. 481–485.
37. Leider H. R., Krikorian O. H., Young D. A. Thermodynamic properties of carbon up to the critical point // Carbon. — 1973. — Vol. 11, No. 5. — P. 555–563.
38. Savvatimskiy A. I. Experimental electrical resistivity of liquid carbon in the temperature range from 4800 to ~20,000 K // Carbon. — 2009. — Vol. 47, No. 10. — P. 2322–2328.
39. Никольский Б. П. Справочник химика: «Химия», 1966. — Т. 1. — 1072 с.
40. bi-layer lift-off resist sputter deposition // Journal of Micromechanics and Microengineering. — 2013. — Vol. 23, No. 9. — 097001 p.
6. Leem J. W., Yu J. S. Indium tin oxide sub-wavelength nanostructures with surface anti-reflection and superhydrophilicity for high-efficiency Si-based thin film solar cells // Optics express. — 2012. — Vol. 20, No. 103. — P. A431–A440.
7. Kawasaki Y., Shibahara K. Effects of B18Hx + and B18Hx dimer ion implantations on crystallinity and retained B dose in silicon // Journal of Vacuum Science & Technology A. — 2012. — Vol. 30, No. 1. — 011601 p.
8. Toyoda N., Yamada I. Gas cluster ion beam equipment and applications for surface processing // Plasma Science, IEEE Transactions on. — 2008. — Vol. 36, No. 4. — P. 1471–1488.
9. Popok V. N. et al. Cluster-surface interaction: From soft landing to implantation // Surface Science Reports. — 2011. — Vol. 66, No. 10. — P. 347–377.
10. Toyoda N. et al. Refilling and Planarization of Patterned Surface with Amorphous Carbon Films by Using Gas Cluster Ion Beam Assisted Deposition // Japanese Journal of Applied Physics. — 2010. — Vol. 49, No. 6S. — P. 06GH13.
11. Bouelle E. et al. Sidewall polishing with a gas cluster ion beam for photonic device applications // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 2005. — Vol. 241, No. 1. — P. 622–625.
12. Seki T. Nano-processing with gas cluster ion beams // Surface and Coatings Technology. — 2009. — Vol. 203, No. 17. — P. 2446–2451.
13. MacCrimmon R. et al. Gas cluster ion beam infusion processing of semiconductors // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 2006. — Vol. 242, No. 1. — P. 427–430.
14. Winograd N. The magic of cluster SIMS // Analytical Chemistry. — 2005. — Vol. 77, No. 7. — P. 142A–149A.
15. Winograd N. Molecular depth profiling // Surface and Interface Analysis. — 2013. — Vol. 45, No. 1. — P. 3–8.
16. Khadem M. et al. Ultra-thin nano-patterned wear-protective diamond-like carbon coatings

## LITERATURA

1. Gordon R. G. Criteria for choosing transparent conductors // MRS bulletin. — 2000. — Vol. 25, No. 8. — P. 52–57.
2. Fortunato E., Barquinha P., Martins R. Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances // Advanced materials. — 2012. — Vol. 24, No. 22. — P. 2945–2986.
3. Green M. A. Thin-film solar cells: review of materials, technologies and commercial status // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. — 2007. — Vol. 18, No. 1. — P. 15–19.
4. Bauer T. et al. Indium-tin-oxide-coated glass as dichroic mirror for far-infrared electromagnetic radiation // Journal of applied physics. — 2002. — Vol. 92, No. 4. — P. 2210–2212.
5. Kim Y. H. et al. Fabrication of multi-electrode array platforms for neuronal interfacing with

- deposited on glass using a  $C_{60}$  ion beam // Carbon. — 2014. — Vol. 80. — P. 534–543.
17. Chen Y. Y. et al. X-ray photoelectron spectrometry depth profiling of organic thin films using  $C_{60}$  sputtering // Analytical chemistry. — 2008. — Vol. 80, No. 2. — P. 501–505.
  18. Pukha V. E. et al. Modification of Fullerene Nanocolumn Structure by Accelerated  $C_{60}$  Ions // Journal of nanoscience and nanotechnology. — 2012. — Vol. 12, No. 4. — P. 3091–3100.
  19. Pukha V. E. et al. Nanocrystalline diamond thin films deposited from  $C_{60}$  monoenergetic fullerene ion beam // Journal of nanoscience and nanotechnology. — 2007. — Vol. 7, No. 4–5. — P. 1370–1376.
  20. Pukha V. E. et al. Growth of nanocomposite films from accelerated  $C_{60}$  ions // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2012. — Vol. 45, No. 33. — 335302 p.
  21. Pukha V. E. et al. Synthesis, structure and properties of superhard nanostructured films deposited by the  $C_{60}$  ion beam // Journal of nanoscience and nanotechnology. — 2012. — Vol. 12, No. 6. — P. 4762–4768.
  22. Penkov O. V. et al. Tribological properties of nanostructured DLC coatings deposited by  $C_{60}$  ion beam // Tribology International. — 2013. — Vol. 60. — P. 127–135.
  23. Maleev M. V. i dr. Zakonomernosti raspyleniya kremnevyyh i uglerodnyh mishenej uskorennyimi ionami fullerena  $C_{60}$  // Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. — 2015. — Vol. 13, No. 1. — P. 181–104.
  24. Maleev M. V. i dr. Raspyleniya  $SiO_2$  mishenej uskorennyimi ionami fullerena  $C_{60}$  // Metallofizika novejschie tehnologii. V pechati.
  25. Ionov N. I. Issledovanie gazorazryadnoj i kosmicheskoy plazmy s pomosh'yu mnogoelektroodnyh zondov // Zh. tehn. fiz. — 1964. — Vol. 34. — 769 p.
  26. Berish R., Molchanov V. A. (red.). Raspylenie tverdyh tel ionnoj bombardirovkoj: Fizicheskoe raspylenie odnoelementnyh tverdyh tel. — Mir, 1984. — Vyp. 1. — 253 c.
  27. Sigmund P. Recollections of fifty years with sputtering // Thin Solid Films. — 2012. — Vol. 520, No. 19. — P. 6031–6049.
  28. Sigmund P., Szymanski M. Temperature-dependent sputtering of metals and insulators // Applied Physics A. — 1984. — Vol. 33, No. 3. — P. 141–152.
  29. Morozov S. N., Rasulev U. H. Emissiya kvaziteplovyyh ionov pri bombardirovke tverdogo tela klasternymi ionami // Zhurnal tehnichekoj fiziki. — 2009. — Vol. 79. — No. 7.
  30. Sun S. Szakal, C., Winograd, N., & Wucher, A. Energetic Ion Bombardment of Ag Surfaces by  $C_{60}$  and Ga + Projectiles // Journal of the American Society for Mass Spectrometry. — 2005. — Vol. 16, No. 10. — P. 1677–1686.
  31. Postawa Z. Czerwinski, B., Szewczyk, M., Smiley, E. J., Winograd, N., & Garrison, B. J. Microscopic insights into the sputtering of Ag {111} induced by  $C_{60}$  and Ga bombardment // The Journal of Physical Chemistry B. — 2004. — Vol. 108, No. 23. — P. 7831–7838.
  32. Kalinichenko A. I., Perepelkin S. S., Strel'nickij V. E. Strukturnaya perestrojka ugleodnoj misheni v termouprugih pikah ionov  $^{12}C$  + i  $^{40}Ar$  + nizkih energij // Voprosy atomnoj nauki i tehniki. Seriya: «Fizika radiacionnyh povrezhdenij i radiacionnoe materialovedenie. — 2005. — No. 3. — P. 182–184.
  33. Kalinichenko A. I., Perepelkin S. S., Strel'nickij V. E. Effekt nelokal'nogo teplovogo pika nizkoenergeticheskogo iona i ego vliyanie na kineticheskie processy v tverdom tele // Voprosy atomnoj nauki i tehniki. Seriya: «Fizika radiacionnyh povrezhdenij i radiacionnoe materialovedenie. — 2007. — No. 2. — P. 215–219.
  34. Ashida T. et al. Thermal transport properties of polycrystalline tin-doped indium oxide films // Journal of applied physics. — 2009. — Vol. 105, No. 7. — 073709 p.
  35. Simeonov G. V. i dr. Fiziko-himicheskie svojstva oksidov. Spravochnik. — M.: Metallurgiya, 1978. — 65 p.
  36. Chang M. C., Ryong R., Jhon M. S. Thermodynamic properties of liquid carbon // Carbon — 1985. — Vol. 23, No. 5. — P. 481–485.
  37. Leider H. R., Krikorian O. H., Young D. A. Thermodynamic properties of carbon up to the critical point // Carbon. — 1973. — Vol. 11, No. 5. — P. 555–563.
  38. Savvatimskiy A. I. Experimental electrical resistivity of liquid carbon in the temperature range from 4800 to ~20,000 K // Carbon. — 2009. — Vol. 47, No. 10. — P. 2322–2328.
  39. Nikol'skij B. P. Spravochnik himika: «Himiya», 1966. — Vol. 1. — P. 1072.