

УДК 537.572

РАСПЫЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ НА GaAs-ПОДЛОЖКЕ ПРИ БОМБАРДИРОВКЕ МНОГОЗАРЯДНЫМИ ИОНАМИ

© 2021 г. Ш. Дж. Ахунов^{a, *}, У. Х. Расулев^a, Д. Т. Усманов^{a, **}

^aИнститут Ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, Ташкент, 100125 Узбекистан

*e-mail: a.shovkatjon@mail.ru

**e-mail: usmanov@iplt.uz

Поступила в редакцию 24.07.2020 г.

После доработки 17.09.2020 г.

Принята к публикации 22.09.2020 г.

Методом вторично-ионной масс-спектрометрии исследована зависимость выхода распыленных молекул фталоцианина меди (CuPc) на подложке из монокристалла GaAs от заряда и энергии бомбардирующих многозарядных ионов Vi^{q+} ($q = 1-5$) в диапазоне энергий 1–10 кэВ. Измерение выхода вторичных ионов производилось путем сканирования первичных ионов по заряду изменением магнитного поля масс-спектрометра первичных ионов при настройке масс-спектрометра вторичных ионов на соответствующий вторичный ион. Изучен выход распыленных молекул фталоцианина меди, конвертированных в положительные ионы $CuPc^+$ на поверхности поверхностно-ионизационного эмиттера в зависимости от заряда и энергии многозарядными ионами Vi^{q+} . Наблюдается рост выхода распыленных молекул фталоцианина с ростом заряда многозарядных ионов, существенно опережающий рост интегрального коэффициента распыления, который связан с ростом кинетической энергии, пропорциональной заряду ионов Vi^{q+} ($q = 1-5$).

Ключевые слова: вторично-ионная масс-спектрометрия, кластер, многозарядный ион, фталоцианин, ионный источник Vi^{q+} , неаддитивные эффекты.

DOI: 10.31857/S1028096021040026

ВВЕДЕНИЕ

Усовершенствование нано-структурных методов анализа поверхности твердого тела приобретает все большее значение по мере внедрения и развития нанотехнологий. Одним из наиболее перспективных методов анализа является вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС) [1–4]. Актуальность таких работ обусловлена, с одной стороны, необходимостью получения фундаментальных знаний о процессах ионного распыления, а с другой стороны, перспективой многопланового практического использования кластеров. К настоящему времени накоплен значительный объем экспериментальных результатов по взаимодействию кластерных ионов с поверхностью и вторично-эмиссионным явлениям, включая эмиссию кластеров.

Сильный неаддитивный эффект увеличения выхода вторичных ионов при бомбардировке кластерными ионами в диапазоне энергий 1–10 кэВ на атом в бомбардирующем ионе привлекает внимание в связи с кардинальным усовершенствованием метода ВИМС и адаптации его к возрастающим требованиям анализа наноструктурных объектов микроэлектроники и биоорганики [5–12].

В плане фундаментальных исследований вторично-эмиссионных процессов при распылении твердого тела использование кластерных бомбардирующих ионов дает возможность проследить переход от линейных каскадов столкновений к относительно слабо изученной области нелинейных каскадов высокой плотности и тепловых пиков, а бомбардировка многозарядных ионов позволяет изучать влияние дополнительного возбуждения электронной подсистемы при релаксации потенциальной энергии многозарядными ионами (МЗИ) на эмиссионные процессы. Эти исследования важны для более глубокого понимания фундаментальных аспектов распыления и новых механизмов эмиссионных явлений в режиме плотных нелинейных каскадов. Взаимодействие многозарядных ионов с твердым телом сопряжено с выделением потенциальной энергии нейтрализации, которая вкладывается в электронную подсистему тонкого поверхностного слоя. Последующая релаксация этой энергии приводит не только к потенциальной электронной эмиссии, но и к дополнительному выходу вторичных ионов вследствие дополнительной ионизации вторичных частиц, связанной с возбуждением электронной подсистемы. А применение медленных мно-

гозарядных ионов в качестве первичных в ВИМС еще недостаточно изучено, несмотря на открывающиеся возможности повышения степени ионизации распыленных частиц и перспективу разработки метода “одночастичного” времяпролетного ВИМС (Coincidental Ion Mass-Spectrometry) высокого разрешения. К настоящему времени в большом количестве работ, посвященных исследованию вторичной ионной эмиссии, применяют МЗИ с максимально достижимыми зарядами и относительно большими энергиями ионов в диапазоне десятки и сотни кэВ [13–20]. В работе [21] был исследован общий выход распыления мишеней из золота и серебра при бомбардировке кластерами Au_n ($n = 1–13$). Измерения осуществлялись в широком диапазоне падающей энергии на атом (от 20 кэВ/атом до 5 МэВ/атом). Наблюдались большие нелинейные эффекты в выходах распыления. Стауд и Вухер исследовали выходы нейтральных и заряженных кластеров In_n , распыленных с поверхности чистого индия при бомбардировке ионами He^+ с энергиями 15 кэВ, и обнаружили крупные нейтральные кластеры, содержащие до 200 атомов [22]. В работе также обсужден механизм формирования крупных кластеров. С. Н. Морозов [23] исследовал спектры вторичной эмиссии кратно заряженных ионов Si^{q+} ($q = 1–5$) в диапазоне энергий от 1 до 10 кэВ на единицу заряда при бомбардировке легированной В мишени Si. Многократное увеличение выхода вторичных кластерных ионов Si_n^+ , а также многозарядные ионы Si^{q+} ($q = 1–3$) и ионы H^+ , C^+ , B^+ , Si_2N^+ и Si_2O^+ (при увеличении q) наблюдались при бомбардировке МЗИ.

В наших предыдущих измерениях вторичной ионной эмиссии при бомбардировке ряда металлов и кремния обнаружено существенное увеличение выхода вторичных атомарных и молекулярных ионов с ростом заряда бомбардирующих медленных МЗИ [24, 25]. Результаты работ показывают, что максимальные преимущества использования МЗИ для усовершенствования ВИМС могут быть получены и при использовании относительно небольших зарядов ионов ($q = 3–7$) при минимальных кинетических энергиях $E_0 = 0.1–1$ кэВ $\times q$.

К настоящему времени много работ посвящены кластерным ионам и МЗИ для анализа полупроводников и органических материалов [26, 27]. Резко возрастающий интерес исследователей к этой проблеме может привести к научному прорыву в коренном улучшении метода ВИМС, но для этого важно выполнение работ по получению фундаментальных знаний о процессах ионного распыления при бомбардировке молекулярными ионами и МЗИ.

В настоящей работе нами был использован фталоцианин меди в качестве объекта исследования, который обладает большой массой, химиче-

ской устойчивостью, и является совместимым с высоким вакуумом. Монокристалл GaAs использовали в качестве подложки вследствие его стабильности по отношению к кислороду и парам воды, содержащимся в воздухе вплоть до температуры 600°C. Кроме того, GaAs является важным полупроводником, третьим по масштабу использования в промышленности после кремния и германия.

Целью настоящей работы являлось исследование выхода распыленных молекул CuPc при бомбардировке пленки фталоцианина меди на подложке из монокристалла GaAs многозарядными ионами Bi^{q+} ($q = 1–5$). Был также разработан и изготовлен источник ионов многозарядных ионов Bi^{q+} .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения проводили на установке, состоящей из источника многозарядных ионов висмута, магнитного сепаратора первичных ионов, измерительной системы с испарителем для нанесения пленки фталоцианина меди CuPc на GaAs-подложку, поверхностного ионизационного (ПВИ) эмиттера из окисленной вольфрамовой фольги и магнитного анализатора вторичных ионов на базе масс-спектрометра МИ 1201 [28].

Для измерения профилей распределения примесей в полупроводниках важным является повышение плотности тока бомбардирующих ионов. Одной из возможностей эффективной генерации кластерных ионов в источниках с ионизацией электронным пучком является использование явления образования кластеров при истечении в вакуум со сверхзвуковой скоростью потока пара из замкнутого тигля через сопло малого диаметра. Если температура пара в тигле T_t , то после выхода его из сопла в результате адиабатического расширения температура понижается до T_b и определяется из уравнения:

$$T_b/T_t = (P_b/P_t)^{(v-1)/v}, \quad (1)$$

где P_t и P_b соответственно давление пара в тигле и в вакуумной камере вблизи сопла, v – отношение удельной теплоемкости пара при постоянном давлении к его удельной теплоемкости при постоянном объеме. Образование кластеров происходит эффективно, если $P_t/P_b > 10^4$, что обеспечивается температурой контейнера и диаметром сопла.

Для получения МЗИ был изготовлен источник ионов Bi^{q+} . Схема источника представлена на рис. 1. С целью одновременного получения из источника кластерных (а также многозарядных ионов) была применена удлиненная конструкция ионизационной камеры и выбрана оптимальная энергия ионизирующих электронов. Работа источника основана на испарении атомов висмута в контей-

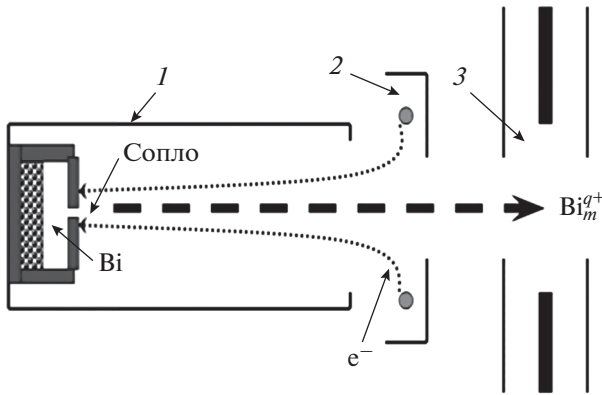


Рис. 1. Конструкция источника ионов Bi_m^{q+} : 1 – цилиндр, 2 – кольцевой катод, 3 – фокусирующий электрод.

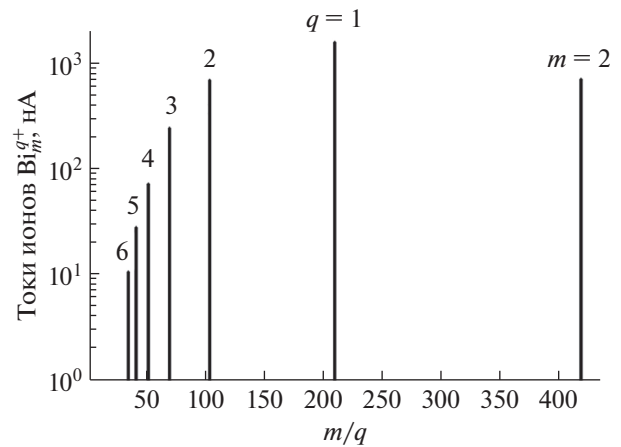


Рис. 2. Токи ионов Bi_m^{q+} на выходе источника после сепарации в секторном магнитном поле.

нере, расположенном на дне анодно-ионизационной камеры, образовании кластеров при истечении паров из сопла диаметром 50 мкм и последующей их ионизации в пространстве протяженной анодно-ионизационной камеры. Таким образом, электронный пучок, поступающий через выходное отверстие ионизационной камеры, выполняет одновременно ионизирующую и испарительную функции. На выходе камеры действует вытягивающее ионы поле, которое формирует кроссовер, а далее фокусирующая система направляет сформированный ионный пучок в первичный секторный магнитный сепаратор, разделяющий ионы по массам. Были получены многозарядные ионы Bi^{q+} ($q = 1-6$). Данный источник разрабатывался с целью получения микроамперных токов, которые необходимы для дальнейших измерений спектров ионно-фотонной эмиссии под действием многозарядных и кластерных ионов. Токи многозарядных ионов Bi^{q+} достигали $10^{-6}-10^{-7}$ А в диапазоне энергии 2–10 кэВ при энергии электронов 500 эВ и токе анода 10 мА. Наблюдалась высокая стабильность и управляемость тока ионов. Первичные МЗИ бомбардировали поверхность пленки CuPc на GaAs -подложке под углом 45° . Плотность тока первичных ионов на мишени варьировалась от 10 до 1000 нА · см⁻² для разных q . На стадии измерений вакуум был не хуже 8×10^{-7} Па. Пленка фталоцианина меди наносилась на GaAs -подложку путем вакуумного напыления непосредственно в измерительной камере с помощью испарителя, представляющего собой тонкостенную никелевую трубку с выходной щелью, из которой поток молекул фталоцианина поступает на поверхность GaAs -мишени. Измерение нейтральной составляющей распыления проводилось с использованием ПВИ вторичных частиц на специальном эмиттере и последующей идентификацией десорбированных ионов с помощью магнитного масс-спектрометра. Из-

мерение зависимости выхода распыленных частиц от заряда МЗИ производилось путем сканирования по заряду первичных ионов при изменении магнитного поля сепаратора первичных ионов и измерения амплитуд выхода десорбированных с поверхности ПВИ-эмиттера молекулярных ионов CuPc^+ и других сопутствующих вторичных ионов с низкими потенциалами ионизации. На рис. 2 приведены значения токов ионов Bi_m^{q+} на выходе источника после сепарации в секторном магнитном поле. Видно, что с увеличением заряда ток ионов МЗИ значительно уменьшается.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При бомбардировке пленки фталоцианина меди на подложке из монокристалла GaAs многозарядными ионами Bi^{q+} ($q = 1-5$) в диапазоне энергий 1–10 кэВ исследована зависимость выхода распыленных молекул CuPc от заряда и энергии бомбардирующих МЗИ. Измерение выхода вторичных ионов производилось путем сканирования первичных ионов по заряду изменением магнитного поля масс-спектрометра первичных ионов при настройке масс-спектрометра вторичных ионов на соответствующий вторичный ион. Относительный выход распыленных молекул фталоцианина меди, конвертированных в положительные ионы CuPc^+ на поверхности ПВИ-эмиттера, в зависимости от заряда и энергии МЗИ Bi^{q+} представлен на рис. 3. Наблюдается рост выхода распыленных молекул фталоцианина с ростом заряда МЗИ, существенно опережающий рост интегрального коэффициента распыления, который связан с ростом кинетической энергии, пропорциональной заряду МЗИ. В нашей предыдущей работе [29] были измерены масс-спектры вторичной ионной эмиссии и энергетические распреде-

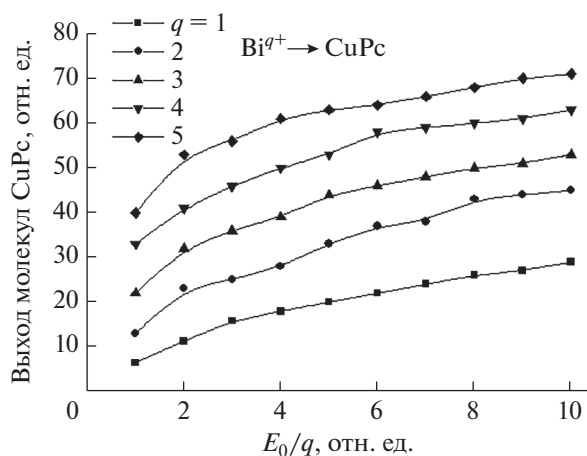


Рис. 3. Относительный выход распыленных молекул фталоцианина меди, конвертированных в положительные ионы CuPc^+ на поверхности ПИ-эмиттера, в зависимости от заряда и энергии МЗИ Bi^{q+} .

ления вторичных ионов при бомбардировке монокристалла GaAs кластерными ионами Bi_m^+ ($m = 1-5$) в диапазоне энергий 2–12 кэВ. Обнаружено что, выход кластерных ионов галлия неаддитивно возрастал с ростом количества атомов в бомбардирующих кластерных ионах.

Для более точного выявления зависимости выхода распыленных молекул фталоцианина от заряда МЗИ при одинаковых кинетических энергиях бомбардирующих ионов был проведен соответствующий пересчет по формуле $E_k = E_0 \times q$. Соответствующий график приведен на рис. 4. Как видно из графика, наблюдается рост выхода распыленных молекул фталоцианина меди с увеличением заряда МЗИ. Этот рост существенно менее выражен по сравнению с ростом выхода положительных ионов ряда элементов и соединений, наблюдаемым ранее при бомбардировке МЗИ некоторых металлов и кремния. По-видимому, в случае вторичных положительных ионов значительный рост выхода с зарядом МЗИ связан с увеличением степени ионизации вторичных частиц, а в случае распыления нейтральных молекул фталоцианина гораздо менее выраженное приращение выхода с зарядом МЗИ может быть связано с другими механизмами, например, “кулоновским взрывом” или десорбцией нейтральных молекул под действием МЗИ [30]. В области малых значений энергии бомбардирующих ионов, когда кинетическая составляющая ионно-ионной эмиссии стремится к нулю, в приращении выхода вторичных ионов фталоцианина участвует потенциальная энергия ионизации бомбардирующих МЗИ, возрастающая с ростом их заряда. Эти результаты указывают на возможность зарядового обмена между налетающими ионами и выбитыми в результате прямого контакта распылен-

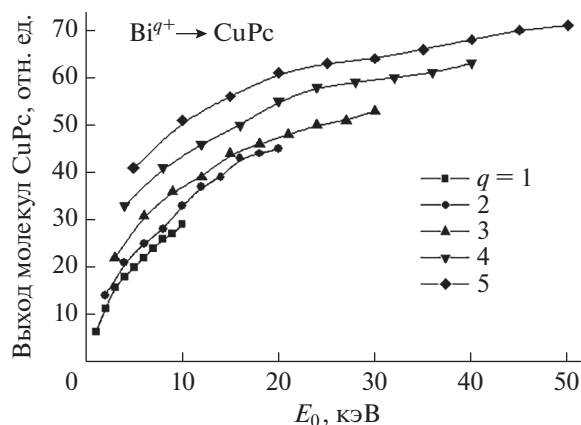


Рис. 4. Относительный выход распыленных молекул фталоцианина меди, конвертированных в положительные ионы CuPc^+ на поверхности ПВИ-эмиттера, в зависимости от заряда и энергии МЗИ Bi^{q+} при одинаковых кинетических энергиях бомбардирующих ионов.

ными атомами. Возможно, этот обмен и является основной причиной повышения коэффициента ионизации распыленных частиц при бомбардировке медленными МЗИ. В случае подтверждения такого механизма передачи заряда можно ожидать значительное увеличение коэффициента ионизации распыленных частиц при малой энергии бомбардировки, когда преобладает режим прямого выбивания.

В спектрах распыленных вторичных частиц присутствовали в значительных количествах щелочные ионы натрия, калия и цезия. На рис. 5 приведены графики зависимости выхода распыленных атомов калия от заряда и энергии бомбардирующих ионов Bi^{q+} при равных кинетических энергиях. Интересно, что в отличие от распылен-

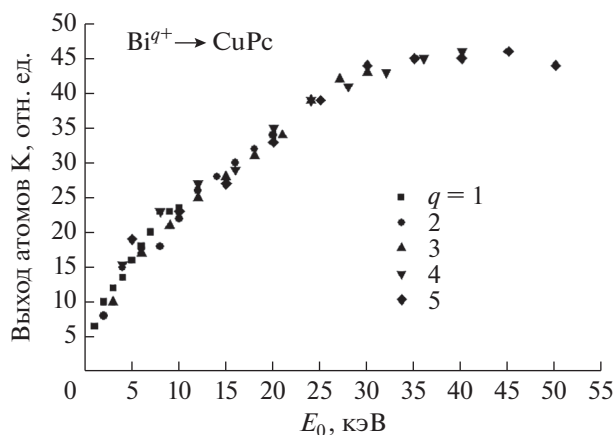


Рис. 5. Графики зависимости относительного выхода распыленных атомов калия от заряда и энергии бомбардирующих ионов Bi^{q+} , полученные при равных кинетических энергиях.

ных молекул фталоцианина, выход атомов калия практически не зависит от заряда МЗИ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при бомбардировке пленки фталоцианина меди многозарядными ионами Vi^{q+} ($q = 1-5$) в диапазоне энергий 1–10 кэВ наблюдался рост выхода распыленных молекул CuPc с ростом заряда бомбардирующих МЗИ. При малых значениях энергии бомбардирующих ионов, когда кинетическая составляющая ионно-ионной эмиссии стремится к нулю, в приращении выхода вторичных ионов фталоцианина участвует потенциальная энергия ионизации бомбардирующих МЗИ, возрастающая с ростом их заряда. Из полученных результатов можно сделать вывод, что происходит зарядовый обмен между налетающими ионами и выбитыми в результате прямого контакта распыленными атомами. Вероятно, этот обмен и является основной причиной повышения коэффициента ионизации распыленных частиц при бомбардировке медленными МЗИ.

Результаты проведенных исследований важны для более глубокого понимания процессов вторичной ионной эмиссии, а также процессов распыления органических пленок, полупроводников и многокомпонентных соединений при бомбардировке кластерными и многозарядными ионами. Полученные данные могут служить научной основой разработки и применения чувствительных поверхностно-ионизационных методов диагностики поверхности для нужд нанотехнологий.

БЛАГОДАРНОСТИ

Коллектив авторов выражает свою благодарность Сергею Николаевичу Морозову за участие в экспериментах и интерпретации данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vickerman J.C., Brigg D.* // TOF-SIMS: Materials Analysis by Mass Spectrometry 2nd Edn. Huddersfield: IM Publications Open LLP. 2013. P. 732.
2. *Stapel D., Brox O., Beninghoven A.* // Appl. Surf. Sci. 1998. V. 140. P. 156.
3. *Gillen G., Fahey A.* // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 203. P. 209. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00627-X](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00627-X)
4. *Beyec Y.L.* // Int. J. Mass Spectrom. 1998. V. 174. P. 101. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2012-20521-y>
5. *Джемилев Н.Х., Верхотуров С.В., Расулев У.Х.* // Поверхность. 1986. Т. 2. С. 86.
6. *Dzhemilev N.Kh., Verkhoturov S.V., Rasulev U.Kh.* // Nucl. Instrum. Methods. 1987. B 29. P. 531.
7. *Dzhemilev N.Kh., Verkhoturov S.V., Veriovin I.V.* // Nucl. Instrum. Methods. 1990. B 51. P. 219.
8. *Belykh S., Rasulev U.Kh., Samartsev A.V., Vervovkin I.V.* // Nucl. Instrum. Methods. 1998. B 136. № 1–4. P. 773.
9. *Belykh S.F., Bitensky I.S., Mullajanov D., Rasulev U.Kh.* // Nucl. Instrum. Methods. 1997. B 129. P. 451.
10. *Morozov S.N., Rasulev U.Kh.* // Nucl. Instrum. Methods. 2003. B 203. P. 192.
11. *Sigmund P., Claussen C.* // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. P. 990.
12. *Morozov S.N., Rasulev U.Kh.* // Appl. Surf. Science. 2004. V. 231–232. P. 78.
13. *Katakuze I., Ito H., Ichihara T.* // Int. J. Mass Spectrom. Ion. Proc. 1990. V. 97. P. 47.
14. *Begemann W., Meiwes-Broer K.H., Lutz H.O.* // J. Phys. (Paris). 1989. V. 50. P. 133.
15. *Coon S.R., Calaway W.F., Pellin M.J., White J.M.* // Surf. Sci. 1993. V. 298. P. 161. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(93\)90092-X](https://doi.org/10.1016/0039-6028(93)90092-X)
16. *Urbassek H.M.* // Nucl. Instrum. Methods. 1988. B. 31. P. 541.
17. *Bitenski I.S., Parilis E.S.* // Nucl. Instrum. Methods. 1987. B 21. P. 26.
18. *Akhunov Sh., Morozov S.N.* // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2013. V. 7. P. 580. <https://doi.org/10.1134/S1027451013030208>
19. *Heinrich R., Wucher A.* // Nucl. Instrum. Methods. 1998. B 140. P. 27.
20. *Lindenblatt M., Heinrich R., Wucher A., Garrison B.J.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. P. 864.
21. *Bounaau S., Brunelle A., Della-Negra S., Depauw J., Jacquet D., LeBeyec Y., Pautrat M., Fallavier M., Poizat J.C., Andersen H.H.* // Phys. Rev. 2002. B 65. P. 144106.
22. *Staudt C., Wucher A.* // Phys. Rev. 2002. B 66. P. 075419. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.075419>
23. *Morozov S.N.* // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2012. № 6. P. 35. <https://doi.org/10.1134/S1027451012080149>
24. *Ахунов Ш. Дж., Морозов С.Н.* // Взаимодействие ионов с поверхностью (ВИП 2019). Труды 24-ой международной конференции. М. 2019. Сборник трудов. Т. 2. С. 49.
25. *Морозов С.Н., Расулев У.Х.* // Взаимодействие ионов с поверхностью (ВИП-013). Труды 21-ой международной конференции. Ярославль. 2013. С. 469.
26. *Ninomiya S., Ichiki K., Yamada H., Nakata Y., Seki T., Aokic T., Matsuoa J.* // Surf. Interf. Anal. 2011. V. 43. № 1–2. P. 95. <https://doi.org/10.1002/sia.3587>
27. *Beyec Y.L.* // Int. J. Mass. Spectr. Ion Proc. 1998. V. 174. Is. 1–3. P. 101.
28. *Akhunov Sh.Dj., Morozov S.N., Rasulev U.Kh.* // Nucl. Instrum. Methods. B. 2003. P. 146. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(02\)02200-0](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)02200-0)
29. *Морозов С.Н., Расулев У.Х.* // Известия РАН. Сер. Физ. 2016. Т. 80. № 2. С. 122.
30. *Morozov S. Rasulev U.* // Int. conf. SIMS Europe 2014, Munster Germany, September 7–9. 2014. Book of abstracts. P. 113.

Sputtering of Copper Phthalocyanine Molecules on a GaAs Substrate under Bombardment with Multiple Charge Ions

Sh. Dj. Akhunov^{1,*}, U. Kh. Rasulev¹, D. T. Usmanov^{1,**}

¹*Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Tashkent, 100125 Uzbekistan*

**e-mail: a.shovkatjon@mail.ru*

***e-mail: usmanov@iplt.uz*

The dependence of the yield of sputtered copper phthalocyanine (CuPc) molecules on the charge and energy of bombarding multiply charged ions Bi^{q+} ($q = 1-5$) was studied by secondary ion mass spectrometry on a GaAs monocrystal substrate in the energy range 1–10 keV. The secondary ion yield was measured by scanning the primary ions in terms of charge by changing the magnetic field of the primary ion mass spectrometer while tuning the secondary ion mass spectrometer to the corresponding secondary ion. The yield of sputtered copper phthalocyanine molecules converted into positive CuPc^+ ions on the surface of a surface-ionization emitter was studied as a function of the charge and energy by multiply charged Bi^{q+} ions. An increase in the yield of sputtered phthalocyanine molecules with an increase in the charge of multiply charged ions is observed, significantly outstripping the increase in the integral sputtering coefficient, which is associated with an increase in kinetic energy proportional to the charge of Bi^{q+} ions ($q = 1-5$).

Keywords: secondary ion mass spectrometry, cluster, multiply charged ion, phthalocyanine, ion source Bi^{q+} , non-additive effects.