

На правах рукописи



Шнитов Владимир Викторович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННО - СТИМУЛИРОВАННОЙ
МОДИФИКАЦИИ ФУЛЛЕРИТА C₆₀ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ**

Специальность 01.04.04 – физическая электроника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2009 г.

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
«Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН»

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник,
Микушкин Валерий Михайлович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор,
Вуль Александр Яковлевич
Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН

кандидат физико-математических наук, доцент
Герчиков Леонид Григорьевич
Санкт-Петербургский Государственный Политехнический университет

Ведущая организация: Санкт-Петербургский Государственный Университет

Защита состоится " 19 " марта 2009 г. в 15 часов 30 мин.
на заседании диссертационного совета Д 002.205.03 при Учреждении Российской академии наук «Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН» по адресу: 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения Российской академии наук «Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН»

Автореферат разослан " 19 " февраля 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.205.03,

кандидат физико-математических наук



А.М. Красильщиков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Несмотря на то, что с момента открытия фуллеренов C_{60} , отмеченного присуждением Нобелевской премии, прошло более двадцати лет, аморфные и кристаллические конденсаты этих и подобных более тяжелых молекул, называемые фуллеритами, до сих пор остаются новыми наноструктурированными веществами, характеризующимися новыми до конца не изученными свойствами. Необычность свойств фуллеритов определяется не только особым строением составляющих их элементов – высокосимметричных молекул из сильно связанных атомов углерода, но и слабостью ван-дер-ваальсовых межмолекулярных связей, удерживающих эти молекулы в конденсированном состоянии. Отмеченная структурная неоднородность делает фуллерит термодинамически метастабильным материалом, что предполагает возможность его перехода в другие, более стабильные формы наноструктурированного углерода под действием относительно «мягких» внешних факторов. Поиск и исследование таких превращений в течение уже многих лет являются актуальными задачами физики наноуглеродных материалов, решению которых посвящалось большое число работ. В них было обнаружено, что действие таких «мягких» факторов, как ультрафиолетовое излучение и пучки электронов малых и средних энергий, сводится лишь к термически обратимой полимеризации фуллерита [1], которая не приводит к радикальной перестройке его атомной структуры и поэтому практически не уменьшает его метастабильность. Было установлено, что аморфизация фуллерита C_{60} ионами и электронами высоких энергий, открытая ещё раньше, чем полимеризация, и являющаяся конкретным примером перехода фуллерита C_{60} в другую аллотропную форму углерода, также не связана с его метастабильностью, поскольку обусловлена действием таких весьма «жестких» факторов, как ионы и быстрые электроны, которые могут разрушать фуллерены путём прямого выбивания атомов углерода [2]. В то же время практически полностью отсутствовали работы, отвечающие на вопрос: могут ли медленные электроны, легко разрушающие отдельные весьма стабильные фуллерены [3], точно так же разрушить и атомную структуру метастабильного в целом фуллерита C_{60} ?

Таким образом, актуальность настоящего исследования обусловлена серьёзной нехваткой экспериментальных данных, характеризующих действие электронов средних энергий на атомную и электронную структуру фуллерита и большим значением этих данных для выяснения механизмов, управляющих структурными превращениями метастабильных форм наноуглерода. Она обусловлена, также, вытекающей из результатов этого исследования возможностью превращения плёнок фуллерита C_{60} в латерально модулированные углеродные структуры, размеры которых, определяются параметрами используемых электронных нанозондов, а электрофизические и оптические свойства – энергией и дозой электронного облучения. Такой же подход может быть использован и в электронной нанолитографии, например, для создания скрытых изображений, обладающих особыми свойствами.

Возможность использовать пучки электронов средней энергии и как фактор «мягкого» внешнего воздействия и, одновременно, как диагностический инструмент, делает спектроскопию характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ) «на отражение» оптимальным методом исследования электронно-стимулированных превращений фуллерита C_{60} . При этом недостаточная развитость методов обработки данных этой спектроскопии не позволяет извлекать из них достоверную количественную информацию об электронной структуре и других свойствах исследуемых материалов. Поскольку появление надёжного алгоритма, преобразующего спектры потерь энергии в комплексные диэлектрические функции полностью решает эту весьма важную проблему спектроскопии ХПЭЭ, разработка такого алгоритма является актуальной методической задачей. Её успешное решение позволяет не только достичь основной цели настоящего исследования, но и значительно повысить научную ценность самого метода спектроскопии ХПЭЭ «на отражение».

Основная цель работы состояла в поиске и исследовании изменений, происходящих в электронной и атомной структуре фуллерита C_{60} под действием пучков электронов средних энергий, а также, в развитии методов количественного анализа этих изменений. Для её достижения требовалось решить **следующие задачи**:

1. Разработать и построить высоковакуумную экспериментальную установку, позволяющую выращивать и прогревать плёнки фуллерита C_{60} , подвергать их контролируемому облучению пучками электронов и ионов, измерять *in situ* их оже-спектры и спектры ХПЭЭ.

2. Определить методами электронной спектроскопии характер и масштаб изменений, происходящих в электронной структуре фуллерита C_{60} под действием электронных пучков средней энергии.

3. Разработать методику количественного определения степени и скорости электронно-стимулированной модификации фуллерита C_{60} и применить её для исследования динамики этого процесса.

4. Усовершенствовать методику преобразования спектра ХПЭЭ в диэлектрическую функцию, и с её помощью определить фундаментальные характеристики электронной и атомной структуры модифицированного фуллерита C_{60} .

5. Исследовать возможность практического использования полученных результатов в электронной литографии и в формировании углеродных наноструктур.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Разработка и создание многоканального по углу энергоанализатора конического типа, позволяющего одновременно измерять с высокими энергетическим и угловым разрешением спектры электронов, испускаемых образцом под различными полярными углами, лежащими в диапазоне от 0° до 80° .

2. Обнаружение процесса превращения фуллерита C_{60} в слабо испаряемую форму аморфного углерода в результате деструкции составляющих его молекул

-фуллеренов под действием электронов средних энергий.

3. Разработка методики определения степени и скорости модификации электронной и атомной структуры фуллерита, получение дозовых зависимостей степени модификации и энергетической зависимости эффективного сечения модификации. Обнаружение монотонно возрастающего характера этого сечения в интервале энергий электронов от 0.15 до 3.0 кэВ.

4. Развитие методики обработки спектров характеристических потерь, позволяющей определять комплексную диэлектрическую функцию фуллерита на разных стадиях его модификации. Использование этой функции для установления зависимости объединённой плотности π -электронных состояний и их относительной доли от степени модификации фуллерита.

5. Разработка способа высоковакуумной электронной литографии с использованием фуллерита в качестве электронного резиста, позволяющего создавать скрытое изображение сфокусированным электронным пучком и проявлять его прогревом резиста с последующим испарением необлученных участков.

Достоверность и надежность полученных экспериментальных результатов обеспечивается проведением всех исследований *in situ* в условиях сверхвысокого вакуума с использованием известных и контролируемых методов напыления, облучения и измерений, характеризующихся хорошей воспроизводимостью. Достоверность данных, полученных методами электронной спектроскопии, подтверждается близостью оже-спектров и спектров ХПЭЭ немодифицированного фуллерита C_{60} , полученных в настоящей работе и в работах других групп исследователей [4-6]. Абсолютная величина эффективного сечения модификации, полученная в настоящей работе для энергии электронов с энергией 3.0 кэВ, согласуется с величиной сечения, полученного в работе [7] при энергии 3.3 кэВ. Надежность разработанной методики получения диэлектрической функции и достоверность диэлектрической функции фуллерита на разных стадиях его модификации обуславливается хорошим согласием диэлектрической функции немодифицированного фуллерита C_{60} , полученной в настоящей работе, с диэлектрической функцией, полученной в работе [6] с использованием метода ХПЭЭ в иной геометрии - «на просвет».

Научная новизна работы:

1. Обнаружено радикальное преобразование атомной структуры фуллерита C_{60} , сопровождающееся его превращением в аморфный углерод а-С типа под действием электронов средних энергий. Таким образом, впервые наблюдался переход одной аллотропной формы углерода в другую, обусловленный только лишь возбуждением подсистемы валентных электронов..

2. С помощью новых методик контроля изменений электронной структуры фуллерита было установлено, что известный процесс полимеризации фуллерита быстро переходит в его аморфизацию и что оба этих процесса являются фазами электронно-стимулированной модификации его электронной и атомной струк-

туры. Обнаружено, что дозовая зависимость степени модификации фуллерита подчиняется экспоненциальному закону насыщения, а сечение модификации фуллерита в исследованном интервале энергий электронов является возрастающей функцией.

3. Получен новый вариант формулы, связывающей без феноменологических параметров диэлектрическую функцию твердого тела со спектром однократных потерь энергии отраженного электрона. На основе этой формулы разработан новый итерационный алгоритм, обеспечивающий более точное преобразование экспериментальных спектров ХПЭЭ «на отражение» в диэлектрические функции.

4. Установлено, что фуллеритная пленка, модифицированная электронным пучком до стадии аморфизации, утрачивает сублимационные свойства, что позволяет не только создавать в ней скрытое изображение пучка, но и проявлять его нагревом, получая при этом углеродные структуры на поверхности.

Научная и практическая значимость работы:

1. Обнаруженный процесс электронно-стимулированной аморфизации фуллерита C_{60} продемонстрировал возможность изменять электронную и атомную структуру некоторых форм нанougлерода мягким электронным облучением, приводящим всего лишь к возбуждению валентных электронов.

2. Предложен универсальный количественный критерий для определения в режиме реального времени степени и скорости модификации фуллеритов, который не зависит от условий измерений и может быть использован в научных и прикладных исследованиях радиационной устойчивости и динамики модификации фуллеритов и их многочисленных производных.

3. Получен большой объем данных об электронной структуре, оптических и диэлектрических свойствах фуллерита C_{60} на разных этапах его электронно-стимулированной модификации, а также информация о радиационной устойчивости фуллерита. Эти данные могут быть использованы для разработки моделей трансформации электронного и атомного строения фуллеритов и других наноструктурированных углеродных материалов.

4. Разработанная методика получения комплексной диэлектрической функции из относительно простых экспериментов по рассеянию электронов «на отражение» может быть использована для определения электронной структуры и оптических свойств широкого круга материалов.

5. Разработанный многоканальный энергоанализатор заряженных частиц предоставляет новые методические возможности в исследовании их энергетических и угловых распределений.

6. Обнаруженные свойства фуллерита и основанный на них способ «сухой» электронной литографии имеют перспективу практического использования. Практическое значение «сухой» электронной литографии определяется такими ее преимуществами, как высокая чистота, совместимость с другими вакуумными технологиями и возможность контроля операций *in situ*.

Апробация работы

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих международных конференциях:

- 14th European Conference on Surface Science, Leipzig, Germany, 1994;
- 3d (1997), 5th (2001), 6th (2003) and 8th (2007) International Workshops on Fullerenes and Atomic Clusters, St. Petersburg, Russia;
- 5th ISTC Scientific Advisory Committee Seminar “Nanotechnologies in the area of physics, chemistry and biotechnology”, St. Petersburg, Russia, 2002;
- 14th International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions, Ameland, the Netherlands, 2002;
- 1st Symposium “Nano and Giga Challenges in Microelectronics Research (Section: Nanotubes and clusters)”, Moscow, 2002.
- 27th ISTC Japan Workshop on Advanced Nanotechnologies in Russia/CIS, Tokio, Japan, 2003.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 8 статей в реферируемых журналах, 2 статьи в трудах конференций, 9 тезисов докладов, получено 2 патента РФ. Список этих работ приведён в конце автореферата.

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, шести глав, приложения и заключения. Общий объём работы составляет 176 страниц печатного текста, в том числе: 2 таблицы, 42 рисунка и список цитируемой литературы, включающий 106 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована основная её цель и задачи, обсуждены новизна, научная и практическая значимость полученных результатов, обоснована их надёжность и достоверность, приведены основные защищаемые положения.

В главе 1 дан обзор литературы по теме диссертации. Приводятся основные сведения об атомной и электронной структуре отдельных фуллеренов C_{60} и их твердого конденсата – фуллерита C_{60} . Подробно анализируются результаты работ, посвящённых исследованию действия на фуллерит электронных пучков и опубликованных до выхода в печать результатов диссертации. Отмечается, что в этих работах рассматриваются только два типа процессов: полимеризация фуллерита C_{60} , то есть образование ковалентных связей между несколькими соседними фуллеренами, и его аморфизация в результате разрушения фуллеренов путём прямого выбивания атомов углерода ионами или быстрыми электронами. Приводится оценка энергии, необходимой электрону для прямого выбивания атома углерода из фуллерена ($E_p \sim 60 \div 80$ кэВ), показывающая, что разрушение фуллерита электронами меньших энергий невозможно. Показывается, что дан-

ному утверждению противоречат результаты многочисленных исследований электронно-стимулированной фрагментации отдельных фуллеренов в газовой фазе, свидетельствующие, что фуллерены C_{60} могут разрушаться электронами значительно меньших энергий ($E_p > 50$ эВ). Отмечается, что хотя указанное противоречие не привлекло достаточного внимания исследователей, оно является серьёзным основанием для поиска возможных радикальных изменений структуры фуллерита, свидетельствующих о его превращении в иную углеродную форму под действием электронных пучков средней энергии.

Часть первой главы посвящена обсуждению работ, связанных с исследованием фуллерита C_{60} методами электронной оже-спектроскопии и спектроскопии ХПЭЭ «на отражение» и «на просвет». Отмечается, что, хотя их авторы не обнаружили каких-либо признаков модификации электронной структуры фуллерита, обусловленной действием диагностического пучка, именно эти методы наилучшим образом подходят для поиска таких признаков.

В последней части главы рассматриваются методы обработки и количественно анализа спектров ХПЭЭ «на отражение», отмечается недостаточный уровень их развития, не позволяющий извлекать из таких спектров достоверную информацию о комплексной диэлектрической функции образца, определяющей его оптические, электрофизические и другие свойства. В конце первой главы на основе приведённого литературного обзора формулируется цель и основные задачи диссертационной работы.

В главе 2 даётся описание экспериментальной установки - электронного спектрометра, на котором были выполнены эксперименты, рассматривается ряд методических вопросов. В начале главы приводятся схемы установки и её основных элементов, рассматриваются их конструктивные особенности и основные характеристики. При описании вакуумной системы указывается предельный уровень её вакуума, равный $P \sim 5 \cdot 10^{-10}$ Тор. Отмечается, что основные элементы спектрометра, включая оригинальный электростатический энергоанализатор, электронную и ионную пушки, узел напыления плёнок фуллерита и систему прогрева образцов, были разработаны, изготовлены и налажены на предварительном этапе настоящей работы. Тогда же была построена и система автоматического сбора данных и управления экспериментом, её схема и краткое описание, также, приводятся.

Центральное место в главе занимает описание принципа действия и основных параметров многоканального по углу конического энергоанализатора заряженных частиц оригинальной конструкции, схема которой приведена на Рис. 1. Благодаря соосным коническим электродам анализатор позволяет одновременно измерять спектры электронов в восьми угловых каналах в диапазоне полярных углов $\theta = 0^\circ \div 80^\circ$. Приведенные экспериментальные спектры подтверждают высокое энергетическое разрешение прибора как в режиме постоянного относительного энергетического разрешения $\Delta E/E = 0.8\%$, так и в режиме постоянного абсолютного энергетического разрешения $\Delta E = 0.35$ эВ. Причем, величина последнего определяется шириной энергетического распределения термоэлектронов металлокерамического катода электронной пушки. В режиме

суммирования данных всех угловых каналов анализатор характеризуется большими светосилой $\Omega \sim 0.04$ стер и чувствительностью $\Omega \cdot S \sim 0.2$ стер \cdot мм². Высокое угловое разрешение ($\Delta\theta\Delta\varphi \sim 2^\circ \times 2^\circ$) каждого канала в сочетании с возможностью плавного перемещения детекторного узла вдоль выходной щели позволяет получать подробные угловые распределения электронов.

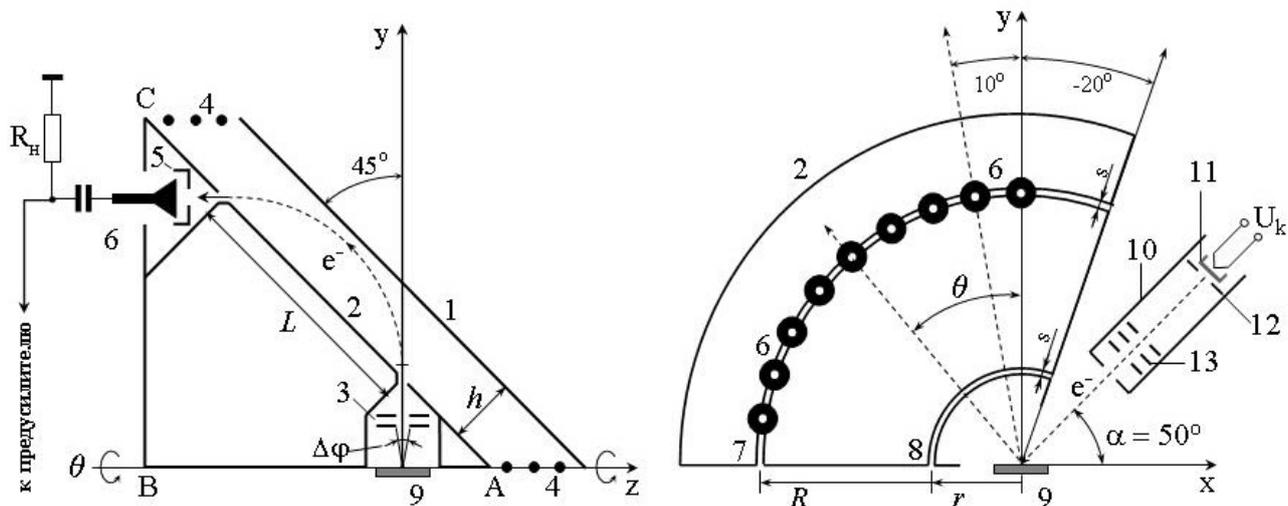


Рис. 1. Конический энергоанализатор и электронная пушка.

1,2 – наружный и внутренний конические электроды; 3 – электронно-оптическая система; 4 – краевые электроды; 5 – диафрагма; 6 – система детекторов (ВЭУ-6); 7 – выходная щель; 8 – входная щель; 9 – образец; 10 – электронная пушка; 11 – катод с косвенным подогревом; 12 – модулятор; 13 – фокусирующие электроды.

В последних разделах главы кратко рассматривается методика измерения электронных оже-спектров и спектров ХПЭЭ «на отражение», отмечаются методические особенности приготовления тонких плёнок фуллерита C_{60} . Приводятся электронные спектры свеженапылённых фуллеритных плёнок, подтверждающие их высокую химическую чистоту и структурное совершенство.

В главе 3 рассматриваются методы и результаты экспериментального исследования изменений, происходящих в электронной и атомной структуре фуллерита C_{60} под действием электронов средних энергий.

В первом разделе анализируются СКVV оже-спектры и спектры ХПЭЭ плёнок фуллерита C_{60} , облучённых возрастающими дозами электронов. Показывается, что в процессе такого облучения СКVV оже-спектры фуллерита и его спектры ХПЭЭ приближаются по своей форме и параметрам к аналогичным спектрам аморфного углерода (Рис. 2), полученного с помощью ионной бомбардировки фуллерита. На основании высокой степени сходства спектров 2 и 3 (Рис. 2), делается вывод об обнаружении процесса *электронно-стимулированной модификации* фуллерита C_{60} , сопровождающегося постепенной деградацией образующих его фуллеренов, и завершающегося превращением их конденсата в *аморфный углерод*.

Во втором разделе вводятся параметры, позволяющие количественно оценивать масштаб и скорость изменений, происходящих в электронной и атомной структуре фуллерита. Показывается, что если спектр потерь $I(\hbar\omega)$ (Рис. 2б) про-

нормирован на площадь пика упруго отражённых электронов, масштаб произошедших в нем изменений однозначно определяется значением следующего параметра модификации $I_m = I(\hbar\omega = 1.8 \text{ эВ})$. При этом его можно преобразовать в более универсальную характеристику, степень модификации X_m , также, однозначно определяющую масштаб произошедших изменений и при этом не зависящую от условий и способа измерения спектра потерь $I(\hbar\omega)$:

$$X_m(Q) = (I_m(Q) - I_m(0)) / (I_m(\infty) - I_m(0)), \quad (1)$$

где величины $I_m(0)$ и $I_m(\infty)$ соответствуют спектрам ХПЭЭ исходного ($Q = 0$) и полностью модифицированного ($Q = \infty$) фуллерита C_{60} . Показывается, что определённая таким образом степень модификации X_m характеризует прирост объединённой плотности электронных состояний $J(\hbar\omega)$, локализованных вблизи границы запрещённой зоны исходного фуллерита C_{60} ($0 \leq \hbar\omega \leq E_g = 1.8 \text{ кэВ}$ [6]), вызванный его электронно-стимулированной модификацией.

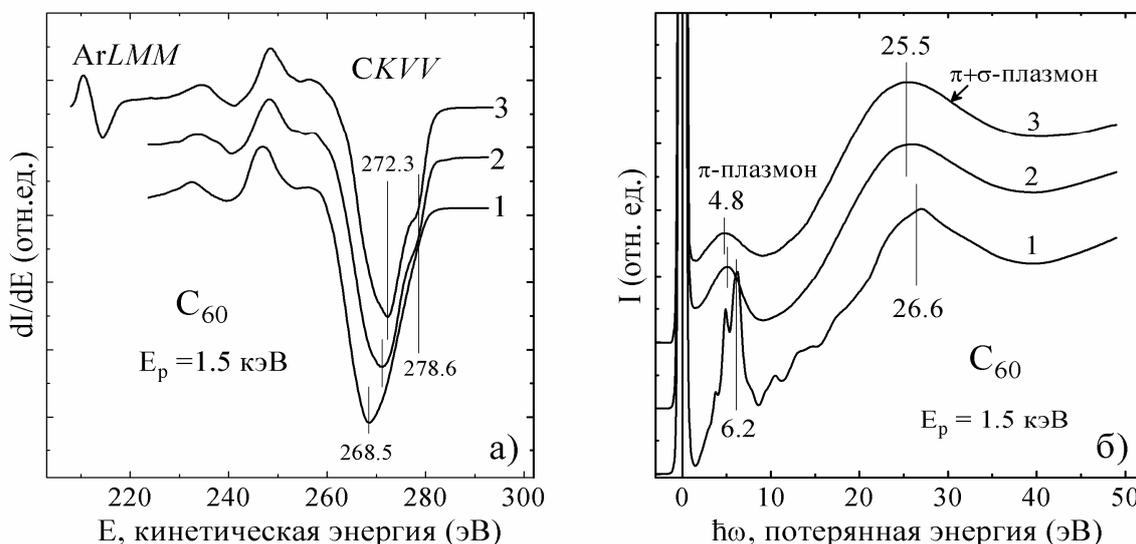


Рис. 2. Дифференциальные оже-спектры (а) и спектры ХПЭЭ (б) исходного (не облучённого) фуллерита C_{60} (спектры 1) и фуллерита, облучённого большими дозами электронов (спектры 2, $Q_e \sim 1 \text{ Кл/см}^2$) и ионов аргона (спектры 3, $Q_i \sim 1 \text{ МКл/см}^2$).

В третьем и четвертом разделах обсуждаются методики с помощью которых получались и анализировались дозовые зависимости параметров I_m и X_m . Значения I_m определялись путем обработки серии спектров ХПЭЭ, измеренных в процессе длительного облучения плёнки свеженапылённого (исходного) фуллерита C_{60} электронами фиксированной энергии E_p . Соответствующие значения Q рассчитывались на основе измеренной зависимости тока электронного пучка от времени облучения. Анализ нескольких полученных таким образом зависимостей $I_m(Q, E_p)$ (Рис. 3а) показал, что все они хорошо описываются следующим законом экспоненциального насыщения:

$$I_m(Q, E_p) = I_m(0) + (I_m(\infty) - I_m(0)) \cdot [1 - \exp[-\sigma_m(E_p) \cdot (Q/e)]], \quad (2)$$

где e - заряд электрона, (Q/e) - число электронов, соответствующее дозе Q , $\sigma_m(E_p)$ - показатель экспоненты, имеющий размерность площади, и интерпрети-

руемый в настоящей работе как *эффективное сечение модификации* [8].

Фитинг экспериментальных дозовых зависимостей, проведённый с помощью формулы (7), позволил определить энергетическую зависимость сечения модификации $\sigma_m(E_p)$ и показать, что в интервале от 0.15 до 3.0 кэВ оно является монотонно возрастающей функцией энергии электронов E_p (Рис. 2б).

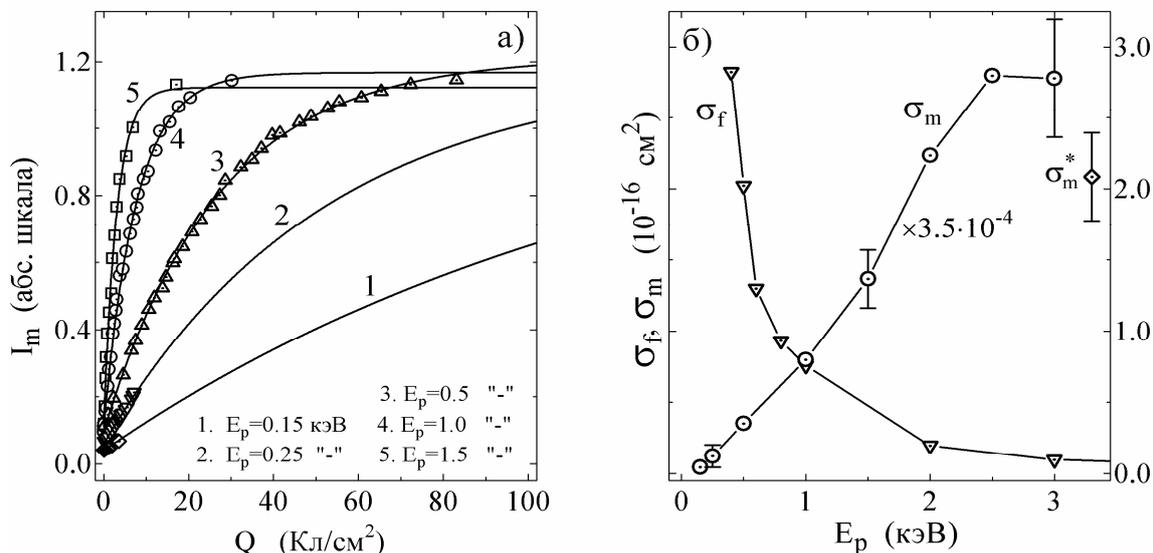


Рис. 3. (а) – Экспериментальные дозовые зависимости параметра I_m , (квадраты, круги, треугольники и ромбы), и результаты их фитинга (непрерывные кривые). (б) – Сечение фрагментации σ_f отдельных фуллеренов (реакция $C_{60}+e^- = C_{58}+C_2$), полученное в работе [9] и эффективное сечение модификации σ_m фуллерита C_{60} , полученное в настоящей работе. Ромбом помечено сечение σ_m^* , определённое по данным работы [7].

В пятом разделе представленные выше результаты сопоставляются с аналогичными результатами других работ и анализируются с точки зрения предложенных в этих работах моделей деструкции фуллерита C_{60} [7,8]. Показывается, что подчинение зависимостей $I_m(Q, E_p)$ закону экспоненциального насыщения соответствует известным представлениям, и может быть легко объяснено с помощью модели однократного попадания (one kick model [8]). Наоборот, энергетическая зависимость сечения σ_m (Рис.3б), радикально противоречит всем ранее предложенным моделям, указывая на их не полную адекватность. Из неё, в частности, следует, что вопреки работе [7], модификация фуллерита не сводится к фрагментации составляющих его фуллеренов, поскольку ни энергетическая зависимость, ни абсолютная величина сечения σ_m не могут быть объяснены с её помощью. На этом основании делается вывод о кардинальном отличии механизмов электронно-стимулированной фрагментации отдельных фуллеренов и электронно-стимулированной модификации фуллерита.

В главе 4 представлен ряд теоретических результатов, используемых в дальнейшем для получения комплексной диэлектрической функции модифицированного фуллерита C_{60} .

В первом разделе этой главы выводится новый вариант известной формулы [10], связывающей спектр однократных потерь $f(\hbar\omega)$, т.е. энергетический спектр первичных электронов, испытавших при отражении от образца только одно-

кратные потери энергии, с функциями объёмных потерь $\text{Im}(-1/\varepsilon)$ и потерь поверхностных ($\text{Im}(-1/(\varepsilon+1))$) и через них - с диэлектрической функцией $\varepsilon(\hbar\omega)$. Для вывода этой формулы привлекаются хорошо известные теоретические представления и подходы, по отдельности уже давно используемые для моделирования и количественного анализа спектров ХПЭЭ, измеренных в геометрии «на отражение» и «на просвет» [10,11]. С их помощью показывается, что спектр однократных потерь $f(\hbar\omega)$ должен описываться следующей формулой:

$$f(\hbar\omega, E_p, \alpha, \theta) \propto \lambda_b \cdot \ln\left(\frac{4E_p}{\hbar\omega}\right) \cdot \text{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon(\omega)}\right) + \lambda_e \cdot \left(\frac{1}{\cos\alpha} + \frac{1}{\cos\theta}\right) \cdot \left(\frac{2E_p}{\hbar\omega}\right) \cdot \text{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon(\omega)+1}\right), \quad (3)$$

в которой параметры λ_b и λ_e обозначают, соответственно, среднюю длину свободного пробега и длину волны де Бройля, присущие электрону с энергией E_p , параметры α и θ – угол падения первичных электронов на образец (по отношению к нормали) и угол их выхода из него (Рис. 1). Поскольку λ_b однозначно определяется диэлектрической функцией образца $\varepsilon(\hbar\omega)$ и энергией электрона E_p [10,11], а параметр λ_e – только энергией [11], получается, что формула (3), фактически, не содержит никаких феноменологических параметров.

В последней части раздела обсуждаются отличия формулы (3) от других уже известных вариантов, обосновывается её достоверность и научная новизна.

Второй раздел посвящён разработке и апробация итерационного алгоритма, преобразующего спектр однократных потерь $f(\hbar\omega)$ в соответствующую диэлектрическую функцию образца $\varepsilon(\hbar\omega)$. В нём показывается, что такой алгоритм может иметь следующую форму:

$$\text{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon_{j+1}}\right) = k_N^j \cdot \left[\frac{f(\hbar\omega)}{f_j(\hbar\omega)}\right] \cdot \text{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon_j}\right), \quad j = 1, 2, 3, \dots \quad (4)$$

где функция $f_j(\hbar\omega)$ обозначает модельный спектр однократных потерь, рассчитываемый путём подстановки в правую часть формулы (3) итерированной функции $\text{Im}(-1/\varepsilon_j)$. В качестве начального приближения, т.е. функции $\text{Im}(-1/\varepsilon_1(\omega))$, используется экспериментальный спектр однократных потерь $f(\hbar\omega)$, нормировочный множитель k_N^j рассчитывается с помощью одного из правил сумм [11]. Полученная таким образом функция $\text{Im}(-1/\varepsilon)$ преобразуется в комплексную диэлектрическую функцию $\varepsilon(\hbar\omega)$ с помощью хорошо известного соотношения Крамерса-Кронига [11].

Глава завершается описанием специальных численных экспериментов, выполненных для практической апробации алгоритма (4). Их результаты подтверждают его быструю сходимость и высокую точность получаемых решений.

В главе 5 описаны методика получения и результаты количественного анализа диэлектрической функции фуллерита C_{60} , соответствующей различным стадиям его электронно-стимулированной модификации.

В первом разделе описывается методика измерения и первичной обработки спектров ХПЭЭ фуллерита C_{60} , облучаемого пучком 1.5 кэВ'ных электронов.

Приводятся 9-ть измеренных спектров, первые 8-мь соответствуют возрастающим дозам облучения: от $Q_1 = 0.075$ до $Q_8 = 18.7$ Кл/см², 9-тый спектр соответствует плёнке графитоподобного углерода а-С типа, полученной *in situ* путём ионной бомбардировки и последующего отжига плёнки фуллерита. В остальной части раздела рассматривается методика стандартной обработки этих спектров и приводятся полученные с её помощью спектры $f(\hbar\omega)$ однократных потерь энергии электронов в модифицированном фуллерите C₆₀ (м-С₆₀).

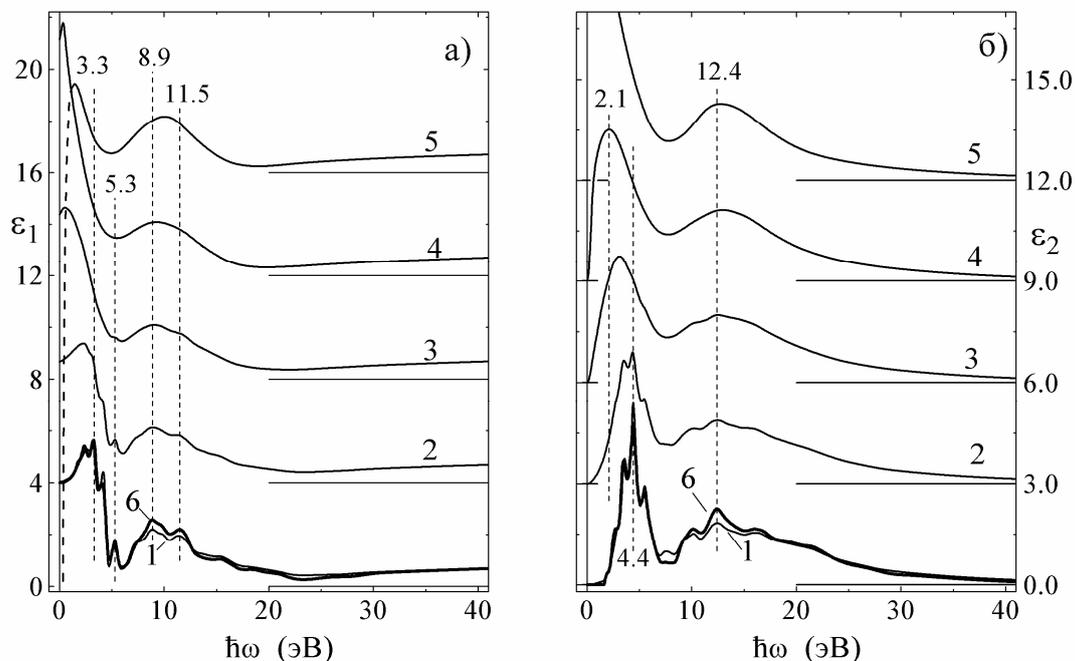


Рис. 4. Реальные (а) и мнимые (б) части диэлектрической функции фуллерита м-С₆₀, соответствующие различным степеням его электронно-стимулированной модификации: (1) – $X_m(Q_1 = 0.075) = 0.01$; (2) – $X_m(Q_3 = 0.97) = 0.27$; (3) – $X_m(Q_6 = 3.45) = 0.694$; (4) – $X_m(Q_8 = 18.7 \text{ Кл/см}^2) = 0.996$. Функции (5) соответствуют графитоподобной форме а-С углерода. Функции (6) взяты из работы [6].

Во втором разделе описываются особенности и представляются результаты преобразования этих спектров в диэлектрические функции фуллерита, выполненного с помощью разработанного в настоящей работе итерационного алгоритма (4). Полученные таким образом комплексные диэлектрические функции фуллерита C₆₀ приведены на Рис. 4 (кривые 1-4). Там же для сравнения приведены реальная и мнимая части диэлектрической функции фуллерита и-С₆₀ (кривые б), полученные в работе [6] с помощью спектроскопии ХПЭЭ «на просвет» и совпадающие с данными других аналогичных работ.

Очевидное сходство функций 1 и 6 и тщательный анализ их различий позволили подтвердить сделанный в главе 4 вывод о достоверности диэлектрических функций, получаемых с помощью разработанного в настоящей работе алгоритма (4) и распространить его на диэлектрические функции 2-5, полученные точно таким же образом, как и диэлектрическая функция 1.

В третьем разделе обсуждались методы и результаты количественного анализа полученных диэлектрических функций. В основе этих методов лежит известное соотношение, связывающее эффективное число электронов в одном

фуллерене $n_{\text{eff}}(E_b)$, участвующих в электронных переходах с энергией $\hbar\omega \leq E_b$, с объединённой плотностью электронных состояний $J(\hbar\omega)$ и, соответственно, с мнимой частью диэлектрической функции $\varepsilon_2(\hbar\omega)$ [11,12]:

$$n_{\text{eff}}(E_b) = \int_0^{E_b} d(\hbar\omega') J(\hbar\omega') = (m/2\pi^2 \hbar^2 e^2 N_C) \cdot \int_0^{E_b} d(\hbar\omega') [\hbar\omega' \cdot \varepsilon_2(\hbar\omega')]. \quad (7)$$

где N_C - обозначает число фуллеренов C_{60} в единице объёма плёнки C_{60} .

Объединённые плотности состояний $J(\hbar\omega)$, рассчитанные для фуллерита C_{60} , достигшего разных степеней модификации, представлены на Рис. 5а. Полученные из них функции $n_{\text{eff}}(E_g)$ и $n_{\text{eff}}(E_\pi)$ представлены на Рис. 5б и 5в. Они определяют, соответственно, эффективное число π -электронов, участвующих, в переходах, расположенных в запрещённой зоне фуллерита и- C_{60} ($\hbar\omega \leq E_g = 1.8$ эВ), и эффективное число электронов, участвующих во всех переходах $\pi \rightarrow \pi^*$ типа ($\hbar\omega \leq E_\pi = 7.5$ эВ), т.е. полное число π -электронов. Обе зависимости свидетельствуют о росте графитоподобности электронной и атомной структуры фуллерита C_{60} , модифицируемого электронами средних энергий. При этом, зависимость $n_{\text{eff}}(E_g, X_m)$ характеризует скорость «схлопывания» его запрещённой зоны, а значит темпы изменения его электропроводности и других электрофизических свойств [12]. Зависимость $n_{\text{eff}}(E_\pi, X_m)$ характеризует скорость и направление изменения средней (эффективной) геометрической конфигурации ковалентных связей, поскольку число π -электронов однозначно определяется соотношением числа π - и σ -орбиталей. Таким образом, она характеризует не только электронную, но и атомную структуру фуллерита м- C_{60} .

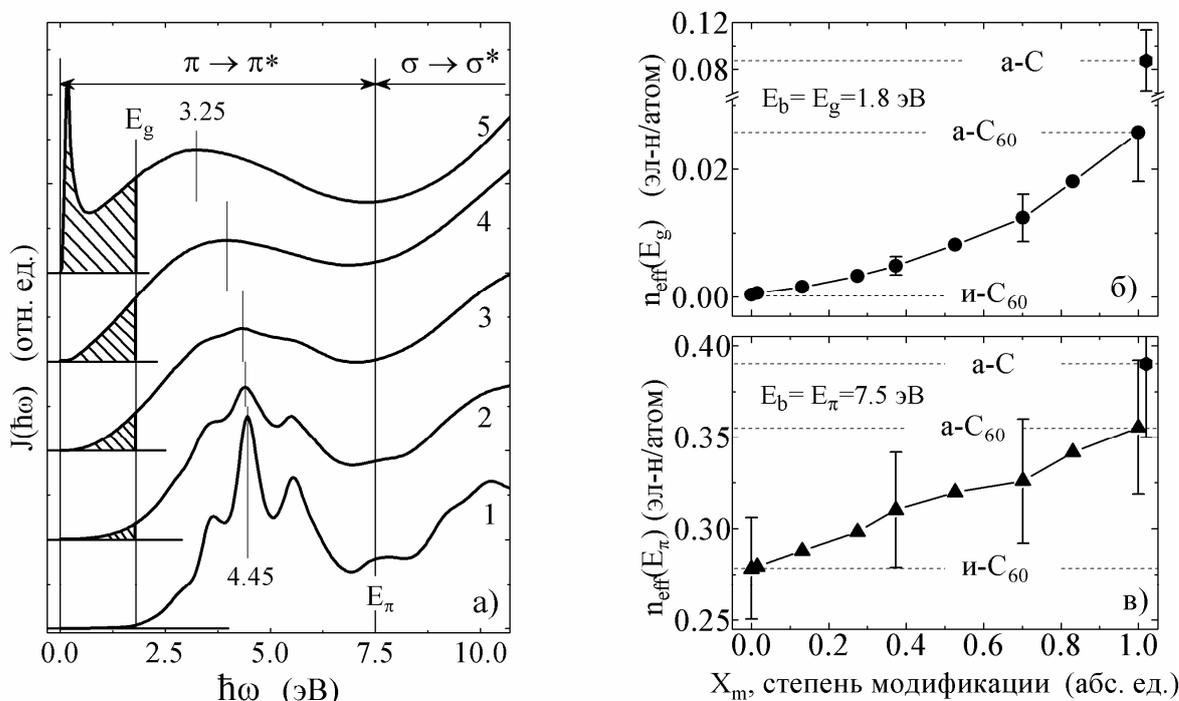


Рис. 5. Объединённая плотность электронных состояний фуллерита C_{60} , соответствующая различным степеням X_m его электронно-стимулированной модификации - (а). Эффективное число электронов $n_{\text{eff}}(E_b)$ на один фуллерен, участвующих в переходах с энергией $\hbar\omega \leq E_b$ как функция степени модификации X_m : (б) - $E_b = E_g = 1.8$ эВ, (в) - $E_b = E_\pi = 7.5$ эВ.

В последней части раздела функция $n_{\text{eff}}(E_{\pi}, X_m)$ используется для расчета эффективной степени гибридизации X_h атомных орбиталей фуллерита $m\text{-C}_{60}$. Показывается, что под действием электронного облучения её величина уменьшается от исходного значения $X_h = 2.28$ ($X_m = 0$) [13], до значения $X_h \approx 2.08$ ($X_m = 1$), соответствующего полностью аморфизированному фуллериту C_{60} , ($a\text{-C}_{60}$). Обосновывается достоверность этих результатов

В главе 6 рассмотрена идея «сухой» высоковакуумной электронной литографии, отмечены её преимущества по отношению к традиционной «мокрой» литографии и приведено описание экспериментов, доказывающих её практическую реализуемость.

В первом разделе даётся описание основных этапов современной литографической технологии. Отмечается, что одним из главных факторов, ограничивающих параметры производимых приборных структур, является отсутствие резистов, обеспечивающих одновременно и низкий уровень примесей, и высокое латеральное разрешение (<10 нм). Обсуждаются результаты работы [14], доказывающие, что фуллерит C_{60} является именно таким резистом.

Во втором разделе раскрывается содержание идеи «сухой» высоковакуумной электронной литографии, рассматриваются её преимущества, обусловленные изолированностью процесса от «загрязняющих» факторов, присутствующих в химических реагентах и даже в атмосфере гермозоны. Отмечается полное отсутствие к началу настоящего исследования каких-либо данных, характеризующих зависимость сублимационной способности фуллерита C_{60} от степени его электронно-стимулированной модификации, и, как следствие, неясность перспектив практической осуществимости такой технологии.

В третьем разделе рассматриваются результаты двух экспериментов, моделирующих экспонирование резиста C_{60} электронным пучком и его последующее проявление путём прогрева в высоком вакууме. Первый эксперимент, выполненный с использованием подложки из кремния, показал, что прогрев плёнки C_{60} , производимый в вакууме $P \sim 10^{-8}$ Тор при температуре $\sim 450^\circ\text{C}$ в течение ~ 10 минут, приводит к практически полному испарению её необлученной части ($X_m = 0$), при этом её облучённая часть ($X_m = 0.6$), практически не меняет своей толщины, демонстрируя, таким образом, резкое снижение способности к сублимации. Вторым экспериментом, выполненным на подложке из пиролитического графита, показал, что для значительного снижения сублимационной способности фуллерита C_{60} достаточно, чтобы степень его модификации была не меньше достигала $X_m = 0.4$. Соответственно, могут быть уменьшены и минимальная температура прогрева (с $\sim 450^\circ\text{C}$ до $\sim 350^\circ\text{C}$), и его минимальная длительность (с ~ 10 до ~ 5 мин). Кроме того, второй эксперимент показал, что неиспаряемое изображение может быть получено и на плёнке C_{60} , нанесённой на относительно инертную подложку, например, пиролитический графит, которая, в отличие от кремния, не образует с фуллеренами C_{60} прочных химических связей.

Таким образом, практическая осуществимость «сухой» электронной высоковакуумной литографии была экспериментально подтверждена.

В заключении приводятся следующие основные результаты работы:

1. Разработан, построен и налажен оригинальный многоканальный по углу энергоанализатор заряженных частиц конического типа, позволяющий одновременно измерять спектры электронов в восьми угловых каналах в диапазоне полярных углов $\theta = 0^\circ \div 80^\circ$. Энергоанализатор обладает высокими относительным $\Delta E/E = 0.01$ и абсолютным $\Delta E = 0.01$ эВ энергетическим разрешением, высоким угловым разрешением в каждом канале $\Delta\Omega_i = 2^\circ \times 2^\circ$, а в режиме суммирования каналов - большими светосилой $\Omega \sim 0.04$ стер и чувствительностью $\Omega \cdot S \sim 0.2$ стер \cdot мм². На базе многоканального энергоанализатора создан высоковакуумный электронный спектрометр, на котором были получены все экспериментальные результаты настоящей работы.

2. Установлено, что модификация фуллерита C_{60} электронами средних энергий не ограничивается известным процессом полимеризации, а приводит к радикальным преобразованиям его электронной и атомной структуры, являющимся результатом деструкции молекул-фуллеренов и превращающим фуллерит в слабо испаряемую форму аморфного углерода. Модификация проявляется через исчезновение молекулярных пиков и уменьшение энергии плазмонов в спектрах ХПЭЭ, а, также, через увеличение энергии характеристической линии углерода в KVV оже-спектрах фуллерита.

3. Разработана методика определения степени и скорости модификации фуллерита C_{60} , установлено, что её зависимость от дозы электронного облучения подчиняется закону экспоненциального насыщения, в котором показатель экспоненты имеет смысл эффективного сечения модификации. Обнаружено, что в интервале от 0.15 до 3.00 кэВ это сечение является возрастающей функцией энергии модифицирующих электронов и по своей величине и форме кардинально отличается от сечения фрагментации отдельных фуллеренов. На основании этого факта сделан вывод о существенном различии механизмов разрушения свободных и конденсированных фуллеренов.

4. Получен новый вариант формулы, связывающей без феноменологических параметров диэлектрическую функцию твердого тела со спектром однократных потерь энергии отраженных электронов. На её основе разработан новый итерационный алгоритм, обеспечивающий более точное и быстрое преобразование экспериментальных спектров ХПЭЭ «на отражение» в реальную и мнимую части этой диэлектрической функции.

5. С помощью разработанного алгоритма получена комплексная диэлектрическая функция и объединенная плотность электронных состояний фуллерита C_{60} , соответствующие разным стадиям его электронно-стимулированной модификации. Анализ этих данных показал, что облучение фуллерита электронами средних энергий приводит к существенному сужению его запрещённой зоны и значительному увеличению доли его π -электронных состояний, что, в свою очередь, свидетельствует о превращении фуллерита C_{60} в термодинамически устойчивую графитоподобную форму углерода.

6. Установлено, что фуллеритная пленка, модифицированная электронным пучком до стадии аморфизации, утрачивает сублимационные свойства, что по-

звояет создавать в ней скрытое изображение пучка и проявлять его прогревом, испаряя необлученные области и получая при этом углеродные структуры на поверхности. Предложен способ высоковакуумной электронной литографии с использованием фуллерита в качестве электронного резиста, который характеризуется такими преимуществами, как высокая чистота, совместимость с другими вакуумными технологиями и возможность контроля операций *in situ*.

Цитируемая литература:

- [1]. Zhao Y.B., Poirier D.M., Pechman R.J., and Weaver J.H. Electron stimulated polymerization of solid C₆₀. // Appl. Phys. Lett.-1994.-V.64, № 5.-P.577-579.
- [2]. Seraphin S., Zhou D., Jiao J. Electron-beam-induced structural changes in crystalline C₆₀ and C₇₀.// J. Mater. Res.-1993.-V.8, № 8.-P.1895-1899.
- [3]. Sandler P., Lifshitz C., Klots C.E. Kinetics of dissociation and thermionic emission in the C₆₀ and C₇₀ molecules //Chem. Phys. Lett. -1992.-V.200, № 5.-P.445-450
- [4]. Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я., Грушко Ю.С. Исследование плёнки фуллерита по поверхности иридия методом ЭОС // Письма в ЖЭТФ.-1993.-Т.57, №11.-С. 712- 714.
- [5]. Shikin A.M., Gorovikov S.A., Prudnikova G.V., Adamchuk V.K. Chemical reactions under lanthanum adsorption onto graphite and fullerite surface //Surf. Sci.-1994.-V.307/309.- Prt.1.-P.205-210.
- [6]. Sohmen E., Fink J., Kratschmer W. Electron energy-loss-spectroscopy studies on C₆₀ and C₇₀ fullerite// Z. Phys. B (Condensed Matter).-1992.-V.86.-P. 87-92.
- [7]. Hunt M. R. C., Schmidt J., and Palmer R. E. Electron-beam-induced fragmentation in ultrathin C₆₀ films Si(100)-2x1-H: Mechanisms of cage destruction// Phys. Rev. B.-1999.-V.60, № 8.- P.5927- 5937.
- [8]. R.F. Egerton, M.Takeuchi. Radiation damage to fullerite (C₆₀) in the transmission microscope // Appl. Phys. Lett. -1999.-V.75.-P. 1884-1886.
- [9]. Itoh A., Tsuchida H., Miyabe K., Majima T. and Imanishi N. Ionization cross sections of C₆₀ by fast electron impact // J. Phys. B.-1999.-V.32.-P. 277-286.
- [10]. Chen Y.F., Chen Y.T. Background removal in surface electron spectroscopy: Influence of surface excitations// Phys. Rev. B.-1996.-V.53, № 8.- P. 4980-4988.
- [11]. Egerton R.F. Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope. - 1986 - Plenum Press, New York. 410 P.
- [12]. Robertson J. Amorphous Carbon// Advances in Physics.-1986.-V.35.-P.317-374.
- [13]. Haddon, R.C. Chemistry of the Fullerenes: The Manifestation of strain in Class of Continuous Aromatic Molecules // Science.-1993.-V.261.- P.1545-1550.
- [14]. Tada T., and Kanayana T. Nanolithography Using Fullerene Films as an Electron Beam Resist// Jpn. J. Appl. Phys.-1996.-V.35,Prt.2, № 1A.-P.L63-L65.

Материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Shnitov V.V., Mikoushkin V.M. Zakharevich A.V. Auger electron spectrometer for subsurface non-destructive depth profiling. Abstracts of 14th European Conference on Surface Science (ECOSS-14). September 19-23, 1994, Leipzig, Germany. TuE-P073, P.76.
2. Микушкин В.М., Шнитов В.В. "Электростатический спектрометр для энергетического и углового анализа заряженных частиц", Патент РФ №1814427, Бюллетень изобретений, № 11, 1995
3. Gordeev Yu.S., Shnitov V.V., Mikoushkin V.M., "Auger-line shift in surface monolayer of fullerite under electron beam irradiation", Abstracts of 5th International Conference on the Structure of Surface, July 8-12, 1996, Aix en Provance, France, Fr.083, P7.
4. Микушкин В.М., Шнитов В.В. Трансформация структуры фуллерита под действием электронных пучков. // ФТТ.-1997.- Т.39, № 2.-С. 187-190.
5. Gordeev Yu.S., Mikoushkin V.M., Shnitov V.V. "Transformation of electron excitation spectra of fullerite C₆₀ under electron beam irradiation", Abstracts of the 3rd International Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters" (IWFAC'97), June 30-July 4, 1997, St.-Petersburg, Russia, P.235
6. Gordeev Y.S., Mikoushkin V.M., Shnitov V.V. Electron and Ion beam induced changes in EEL spectra of fullerite C₆₀ // Mol. Mater.- 1998.- V.11.- P. 81-86.
7. Gordeev Y.S., Mikoushkin V.M., Shnitov V.V. Excitation of C₆₀ by electron impact. // Mol. Mater.-2000.-V.13.- P. 1-4.
8. Гордеев Ю.С., Микушкин В.М., Шнитов, В.В. Спектры элементарных возбуждений фуллерита C₆₀ и влияние на них электронного облучения. // ФТТ.-2000.-Т.42, № 2.-С.371-377.
9. Mikoushkin V.M., Shnitov V.V., Bryzgalov V.V. and Gordeev Yu.S. "The Influence of the Collision Energy on the Rate of the Electron Induced Fullerite C₆₀ Polymerization and Amorphization", Abstracts of the 5th Biennial International Workshop in Russia (IWFAC'2001), July 2-6, 2001, St.-Petersburg, Russia. P.85
10. Shnitov V.V., Bryzgalov V.V., Mikoushkin V.M. and Gordeev Yu.S. "EELS - Criterion of the Electron Induced Fullerite Modification Rate and its Use for the Analysis of Modification Mechanisms", Abstracts of the 5th Biennial International Workshop in Russia (IWFAC'2001), July 2-6, 2001, St.-Petersburg, Russia. P. 88.
11. Gordeev Yu.S., Mikoushkin V.M., Shnitov V.V., Bryzgalov V.V. Electron-stimulated amorphization of fullerite - a way to "dry" nanolithography, 5th ISTC Scientific Advisory Committee Seminar "Nanotechnologies in the area of physics, chemistry and biotechnology", St.Petersburg, Russia, May 27-29, 2002, Proceedings, P.166-170.
12. Байтингер Е.М., Бржезинская М.М., Шнитов В.В. Плазмоны в графите // Химическая физика и мезоскопия.- 2002.-Т.4, № 2.-С. 178-187.
13. Shnitov V.V., V.M. Mikoushkin, and Yu. S. Gordeev, "Fullerite C₆₀ as an electron-beam resist for "dry" nanolithography", Symposium "Nano and Giga Chal-

lenges in Microelectronics Research (Section: Nanotubes and clusters)", September 10-13, 2002, Moscow, Russia. P. 235.

14. Шнитов В.В., Микушкин В.М., Брызгалов В.В., Гордеев Ю.С. Исследование степени, скорости и механизмов электронно-стимулированной модификации фуллерита C_{60} . //ФТТ.- 2002.- Т.44, № 3.- С. 428-430.

15. Gordeev Yu. S., Mikoushkin V.M., Shnitov V.V., Bryzgalov V.V. "Fragmentation of fullerite C_{60} in inelastic collisions with ions and electrons", 14th International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions, September 8-11, 2002, Ameland, the Netherlands, P.14.

16. Shnitov V.V., Mikoushkin V.M., Gordeev Y.S. Fullerite C-60 as electron-beam resist for "dry" nanolithography // Microelectron. Eng.- 2003.- V.69, № 2-4.- P. 429-434.

17. Gordeev Yu. S., Mikoushkin V.M., Shnitov V.V. "Creation of unevaporable phase of amorphous carbon by electron beam irradiation", Abstracts of the 6th Biennial International Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters» (IWFAC'2003), June 30-July 4, 2003, St.-Petersburg, Russia, P. 310.

18. Gordeev Yu.S., Mikoushkin V.M., Shnitov V.V., Bryzgalov V.V. Fullerite C_{60} as an Electron-Beam Resist for "Dry" Nanolithography. The Proceedings for the 27th ISTC Japan Workshop on Advanced Nanotechnologies in Russia/CIS, October 9, Tokio, Japan, 2003, P. 42-61.

19. Микушкин В.М., Шнитов В.В., Брызгалов В.В., Гордеев Ю.С. "Способ создания углеродных наноструктур".- Патент РФ № 2228900, Бюллетень изобретений № 14, 2004.

20. Shnitov V.V. and Gordeev Yu. S. "Optical constants of modified C_{60} determined by Kramers-Kronig analysis of reflection electron-energy-loss spectroscopy data". Abstracts of the 8th Biennial International Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters" (IWFAC'2007), July 2- July 6, 2007, St.-Petersburg, Russia, P. 29.

21. Shnitov V.V. Dielectric Constants of Modified C_{60} Extracted from Reflection-Electron-Energy-Loss Spectroscopy Data // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.- 2008.-V.16, № 5&6.-P. 435-444.