

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В МЕДЬ-ФУЛЛЕРЕНОВЫХ ПЛЕНКАХ ПРИ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ И ОТЖИГЕ

Э.М. Шпилевский¹⁾, Л.В. Баран¹⁾, Г.П. Окатова²⁾, А.В. Якимович¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, 220050 Минск, пр. Ф. Скорины, 4
тел. 2265700, e-mail: sem@phys.bsu.unibel.by

²⁾НИИ порошковой металлургии с ОП, 220071, г. Минск, ул. Платонова, 41
тел. 2399883, e-mail: gppo@mail.ru

Изучены структурно-фазовые изменения и электрические свойства медь-фуллереновых пленок Cu-C₆₀, подвергнутых имплантации ионами В⁺ (E = 80 кэВ, D = 5·10¹⁷ см⁻²) и термическому отжигу. Выявлено, что при получении двухкомпонентных пленок происходит образование пересыщенного твердого раствора медь-фуллерен. В результате термического отжига наблюдается сегрегация фуллеритовой фазы. Установлено, что ионная имплантация приводит к частичной фрагментации фуллеритовой фазы, разрушению молекул C₆₀ и образованию боридных фаз CuB₂₄, B₂₅C и B₄C.

Введение

Развитие науки и техники выдвигает особые требования к пленочным материалам, широко применяемым в современной электронике, приборостроении, вычислительной технике. Интерес к тонким пленкам обусловлен не только специфическими особенностями их физических свойств, но и возможностью изменения этих свойств в больших пределах путем ионного, лазерного, радиационного и других воздействий. Применение ионной бомбардировки позволяет синтезировать новые материалы с уникальными свойствами, которые невозможно или трудно получить обычными методами.

Фуллерены уже сами по себе являются уникальными структурами. Молекулы C₆₀ обладают высокой электроотрицательностью и могут присоединять к себе до шести свободных электронов. Это делает их сильными окислителями, способными образовывать множество новых химических соединений с новыми интересными свойствами. Обнаруженная сверхпроводимость калиевых и рубидиевых фуллеренидов C₆₀ [1] стимулирует поиск и исследование фуллеренидов других металлов.

Основным методом получения фуллеренидов щелочных металлов является парофазный синтез: реакция паров металла с твердым C₆₀ [2]. Проведение этой реакции с другими металлами требует значительного повышения температуры ввиду их меньшей летучести.

Наиболее важным направлением функционализации C₆₀ является экзодеральное присоединение к фуллереновому каркасу других атомов или молекул. Возможность инкапсулирования в углеродную матрицу атомов и нанокластеров металлов показана в работах [3, 4, 5]. Развитие исследований в этом направлении позволяет рассчитывать в перспективе на создание сред для записи и хранения информации, низкотемпературных эмиттеров. Интерес к физике проводящих кластеров частично стимулирован возможностью их применения в микро- и наноэлектронике.

Для успешного использования нанокомпозитов на основе фуллеренов необходимо исследование взаимодействия металла с фуллереном.

В этой связи формирование структур, сочетающих металлические и углеродные кластеры,

изучение свойств таких структур при внешних воздействиях является актуальной задачей.

Целью настоящей работы является исследование структурно-фазовых изменений и электрических свойств медь-фуллереновых пленок Cu-C₆₀, подвергнутых ионному и термическому воздействиям.

I. Методика эксперимента

Медь-фуллереновые пленки были получены методом термического испарения в вакууме на установке ВУП-5М. Испарение металла и сублимация фуллеренов происходили из разных лодочек при температурах 1600 К и 870 К соответственно. В качестве подложек служили кремниевые пластины Si(111) со слоем окисла SiO₂ (d = 3 мкм). Первая серия образцов была получена на послойном напылении: сначала фуллереновой пленки, затем металлической. Вторая серия образцов получена путем одновременного осаждения металла и фуллеренов. Концентрационное отношение компонентов составило 100 атомов меди на одну молекулу фуллерена (N_{Cu}: N_{C60} = 100). Образцы имплантировались ионами В⁺ (E = 80 кэВ) дозой 5·10²¹ ион/м². Термический отжиг пленок проводился в вакууме не хуже 1,3·10⁻³ Па с использованием малоинерционной вакуумной печи. Фазовый анализ образцов контролировался на дифрактометре ДРОН-3.0 в медном CuK_α-излучении. Дифрактограммы обрабатывались с помощью компьютерных программ X-ray и GOR.

II. Результаты эксперимента

Рентгеноструктурный анализ исходных образцов показал, что медь находится в кристаллической фазе (на рис. 1а медь представлена узкими пиками (200) и (220)), а C₆₀ в микрокристаллической, о чем свидетельствует гало на углах дифракции 15-23°. Установлено, что решетка фуллерита гексагональная с параметрами a = 10,020 Å, c = 16,381 Å. Обнаружена также асимметрия пиков меди (111), (220), (311) и расщепление рентгеновского максимума Cu (200) (см. рис. 1), что может быть вызвано образованием пересыщенного твердого раствора медь-фуллерен или новой фазы Cu_xC₆₀.

Кристаллическая решетка металла находится в растянутом состоянии (рис. 2), о чем свидетельствует сдвиг дифракционного максимума

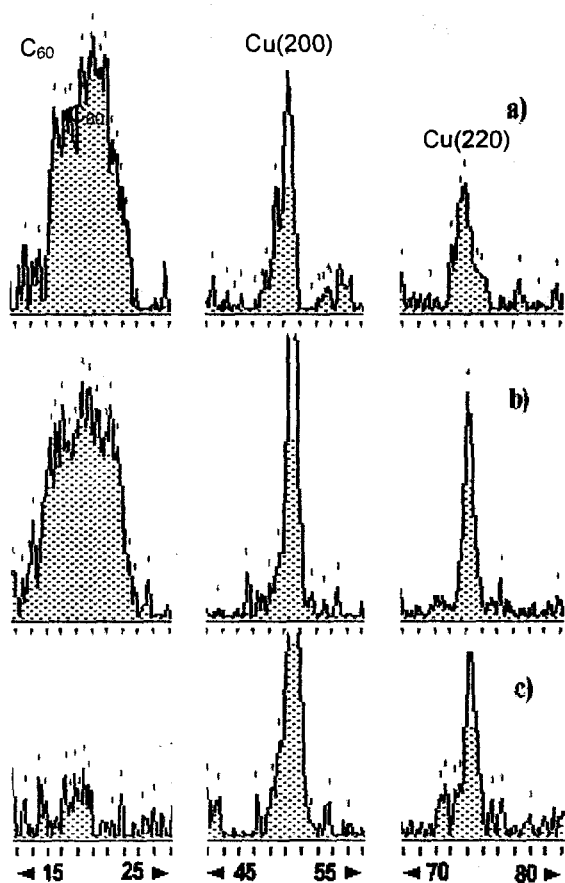


Рис. 1. Рентгенограммы двухкомпонентных пленок $C_{60}+Cu$: а – исходная; б – после отжига при $T = 673\text{ K}$, $t = 7\text{ ч}$; в – после имплантации ионами B^+ ($E = 80\text{ кэВ}$, $D = 5 \cdot 10^{21}\text{ ион/м}^2$).

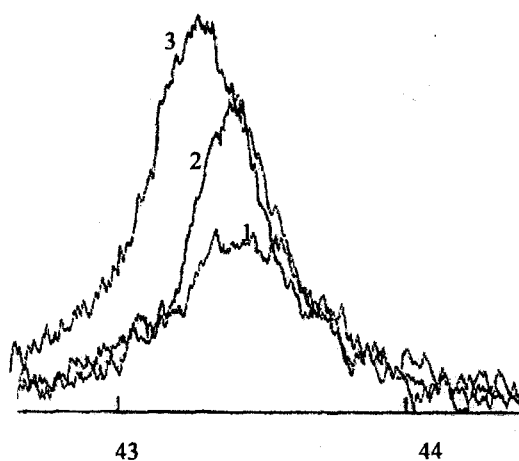


Рис. 2. Дифракционные максимумы $Cu(111)$: 1 – пленка Cu ; 2 – двухслойная пленка $C_{60}-Cu$; 3 – двухкомпонентная пленка $C_{60}+Cu$.

$Cu(111)$ в сторону меньших углов по сравнению с чистой металлической пленкой, причем напряжения растяжения в двухкомпонентной пленке $C_{60}+Cu$ составили $0,86\text{ ГПа}$, а в двухслойной пленке $C_{60}-Cu$ — $0,13\text{ ГПа}$.

В результате термического отжига пленок медь-фуллерен установлено уменьшение напряжений растяжения в металлической матрице, уменьшение асимметрии выше перечисленных пиков и расщепления дифракционного максимума $Cu(200)$ (рис. 1b), что может быть обусловлено сегрегацией фуллеритовой фазы. В пользу этого вывода свидетельствуют и результаты анализа морфологии поверхности изучаемых объектов. Поверхность исходных медь-фуллереновых пленок зеркальная и однородная, без каких-либо заметных включений, при увеличении $\times 576$. После отжига при $T = 673\text{ K}$ в течение 3 ч на поверхности появляются мелкие равномерно распределенные частицы размером $0,2-4\text{ мкм}$ (рис. 3). После отжига образца в течение 7 ч размер этих образований достигает 10 мкм .

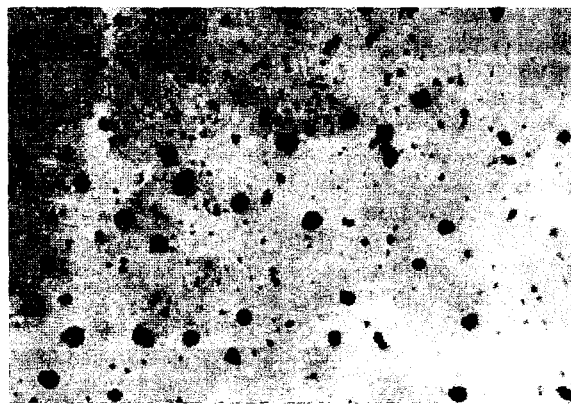


Рис. 3. Структура поверхности пленки $C_{60}+Cu$ после отжига при $T = 673\text{ K}$, $t = 3\text{ ч}$ ($\times 1000$).

Заметных изменений морфологии поверхности пленок после имплантации ионами бора не обнаружено. Однако рентгеноструктурный анализ показал, что в пленках после ионной имплантации произошли значительные фазовые изменения. Так, на рентгенограмме, полученной от имплантированной двухкомпонентной пленки обнаружены только следы фуллеритовой фазы (рис. 1с), уширенные рефлексы Cu а также линии, идентифицируемые как бориды углерода $B_{25}C$ и B_4C , образованные в результате разрушения молекул фуллерена и взаимодействия их фрагментов с внедренными ионами, и борид меди CuB_{24} в незначительном количестве.

В настоящей работе было также измерено поверхностное электрическое сопротивление исследуемых структур. Получено, что сопротивление двухкомпонентных пленок $C_{60}+Cu$ более чем в 2 раза превышает значение электросопротивления для двухслойных пленок $C_{60}-Cu$ (табл.), что вызвано вкладом в рассеяние электронов проводимости непроводящих молекул C_{60} . После термического отжига сопротивление двухслойных пленок уменьшается за счет отжига дефектов, а

Таблица
Поверхностное электрическое сопротивление
металл-фуллереновых пленок

Тип пленки	R_{\square} , Ом/□ (до импл.)	R_{\square} , Ом/□ (после отжи- га при $T = 673$ К, $t = 7$ ч)	R_{\square} , Ом/□ (после импл.)
C_{60}	10^9	—	206,8
Cu	0,16	—	0,27
C_{60} -Cu	0,82	0,79	0,77
C_{60} +Cu	1,67	2,9	0,74

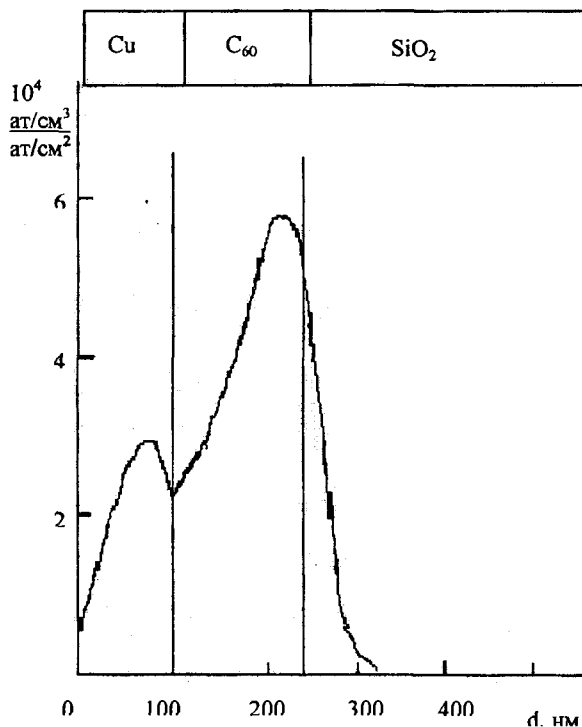


Рис. 4. Профиль распределения ионов бора ($E = 80$ кэВ) по глубине в двухслойной пленке Cu ($d = 100$ нм) - C_{60} ($d = 150$ нм), напыленной на окисленный кремний (расчет проведен по программе SRIM-2000).

двухкомпонентных — увеличивается из-за сегрегации фуллеритовой фазы.

Электрическое сопротивление пленок меди после имплантации ионами B^+ увеличивается, что объясняется созданием дефектов в результате каскада столкновений. Поверхностное электросопротивление медь-фуллереновых пленок уменьшается как для двухкомпонентных, так и для двухслойных образцов (см. табл.). В случае пленок C_{60} +Cu уменьшение электросопротивления можно объяснить фрагментацией молекул фуллерена и присутствием дополнительного носителя объемного заряда, в случае же двухслойных пленок — увеличением толщины проводящего слоя, поскольку максимум распределения внедренных ионов бора находится в фуллереновой пленке (рис. 4), и из диэлектрического слоя он превращается в проводящий за счет примеси и частичного разрушения молекул фуллерена.

Заключение

Установлено, что при совместном напылении меди и фуллерена образуется композиционная пленка, содержащая частицы фуллерита и пересыщенный твердый раствор C_{60} в меди. При термическом отжиге пленок происходит сегрегация фуллеритовой фазы. Ионная имплантация приводит к фрагментации фуллеритовой фазы, разрушению молекул фуллерена и образованию боридных фаз CuB_{24} , $B_{25}C$ и B_4C .

Список литературы

1. Degiorgi Leonardo. // Adv. Phys. — 1998. — 47, № 2. — Р. 207-316.
2. Солодовников С.П. // Изв. РАН. Сер. хим. — 1997. — № 2. — С. 303-305.
3. Мастеров В.Ф., Приходько А.В., Степанова Т.Р., Шакланов А.А., Коньков О.И. // ФТТ — 1999. — Т. 41, № 4. — С. 748-750.
4. Василевская Т.Н., Ястребов С.Г., Андреев Н.С., Дроздова И.А., Звонарева Т.К., Филипович В.И. // ФТТ. — 1999. — Т. 41, № 11. — С. 2088-2096.
5. Иваново-Омский В.И., Звонарева Т.К., Фролова Г.С. // Физика и техн. полупроводников. — 2000. — Т. 34. — № 12. — С. 1450-1456.

STRUCTURAL AND PHASE CHANGES IN COPPER-FULLERENE FILMS BY ION IMPLANTATION AND ANNEALING

Е.М. Shpilevsky¹⁾, L.V. Baran¹⁾, G.P. Okatova²⁾, A.V. Jakimovich¹⁾

¹⁾Belarusian State University, F. Skorina Av. 4, Minsk 220050, Belarus, e-mail: sem@phys.bsunibel.by

²⁾NII Powder Metallurgy, 41 Platonov Str., Minsk 220071, Belarus, e-mail: gppo@mail.ru

The structural and phase changes and the electrical properties of copper - fullerene ($Cu-C_{60}$) films by the ion implantation (B^+ , $E = 80$ keV, $D = 5 \cdot 10^{21} m^{-2}$) and the thermal annealing are described. We found the copper-fullerene solid supersaturated solution formed in process of the two-component films obtaining. The result of the thermal annealing is the phase segregation of fullerit. It has been established the ion implantation adduces to the partial fragmentation of fullerit, to the destruction of the C_{60} molecules and to the formation of the CuB_{24} , $B_{25}C$ and B_4C phases.