

УДК 537.534.9

## Структурно-фазовое состояние, электрические и механические свойства пленок фуллерита, имплантированных ионами бора

© 2008 Л.В.Баран

Белорусский государственный университет, Минск  
E-mail: brlv@mail.ru  
Поступила в редакцию 20 февраля 2008 г.

Методами атомно-силовой микроскопии, рентгеноструктурного анализа и наноиндентирования исследованы структура, фазовый состав, электрические и механические свойства пленок фуллерита, имплантированных ионами  $B^+$  ( $E=80$  кэВ) дозой до  $5 \cdot 10^{16}$   $cm^{-2}$ . Обнаружено, что ионная имплантация приводит к аморфизации фуллерита, фрагментации части молекул  $C_{60}$ , образованию карбидной фазы  $B_4C$  и, как следствие, к увеличению в 10 раз динамической нанотвердости и снижению электросопротивления пленок.

By means of atomic force microscopy, X-ray diffraction, and nanoindentation, the structure, phase composition, and electrical and mechanical properties of fullerite films implanted with  $B^+$  ions ( $E=80$  keV) with fluence up to  $5 \cdot 10^{16}$   $cm^{-2}$  have been investigated. It is established that ion implantation results in fullerite amorphisation,  $C_{60}$  molecules fragmentations,  $B_4C$  carbide phase formation, and, as a consequence, tenfold increase of dynamic nanohardness as well as decrease of resistivity of the films.

### Введение

Метод ионной имплантации широко используется для синтеза новых материалов, которые находят применение в различных областях науки и техники. Этот метод обладает высокой воспроизводимостью, позволяет вводить любую примесь на заданную глубину и в заданной концентрации, получать новые фазы при более низких, чем при диффузионном отжиге, температурах, модифицировать свойства покрытий (повышать коррозионную стойкость, адгезию и износостойкость). Ионная имплантация новой аллотропной фазы углерода — фуллерита — привела к неоднозначным результатам.

В ряде работ [1-10] экспериментально установлено, что ионная имплантация фуллеритовых пленок инициирует процессы, вызывающие изменение их структуры и свойств: аморфизацию, графити-

зацию, образование текстуры, изменение размера зерен, распыление, полимеризацию, разрушение молекул фуллерена, образование эндо- и экзоэдральных молекул. Вероятность и степень проявления того или иного процесса определяется типом ионов, их энергией, дозой имплантации и геометрией облучения.

В некоторых работах были получены противоречивые результаты. Так, в работах [4,5] было обнаружено, что при имплантации фуллерита ионами с энергией единиц кэВ происходит фрагментация молекул  $C_{60}$ . Однако в работе [10] утверждается, что при столкновении медленных ионов (с энергией в кэВ-ном диапазоне) с молекулами  $C_{60}$  инициируются процессы, сопровождающиеся захватом электронов налетающим ионом, и молекулы  $C_{60}$  при этом не разрушаются.

В данной работе представлены результаты исследования структуры, фазового состава, электрических

и механических свойств пленок фуллерита  $C_{60}$ , имплантированных ионами бора.

### Методика эксперимента

Фуллеритовые пленки были получены методом сублимации в вакууме не хуже  $1,3 \cdot 10^{-3}$  Па на установке ВУП-5М. В качестве исходного материала использовался порошок  $C_{60}$  в виде мелких кристаллитов размером 80-200 мкм. Молекулы  $C_{60}$  осаждались на окисленную монокристаллическую кремниевую пластину с ориентацией поверхности (111). Сублимация фуллеренов происходила при температуре испарителя 770 К.

Образцы имплантировались ионами  $B^+$  с энергией 80 кэВ дозой до  $5 \cdot 10^{16}$  см $^{-2}$ . Фазовый состав образцов контролировался с помощью дифрактометра ДРОН-3.0 в  $Cu K_{\alpha}$ -излучении. Структура пленок и локальные электрические свойства поверхности исследовались на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47-PRO (NT-MDT, Зеленоград) с использованием стандартных проводящих зондовых датчиков для полуконтактных методов серии NSG10 с покрытием TiN (толщина покрытия 20 нм, радиус закругления зонда 35 нм).

Механические свойства образцов исследовались методом наноиндентирования [11] на установке NanoIndenter-II (MTS Systems Corporation, США) с использованием трехгранного индентора Берковича. Точность измерения глубины отпечатка составляла  $\pm 0,04$  нм, нагрузки на индентор —  $\pm 75$  нН. Отпечатки наносились на расстоянии 30 мкм друг от друга, на каждом образце производилось по 5 измерений. При каждом испытании индентор нагружался трижды. Первоначально нагрузка на индентор возрастала до тех пор, пока не достигалась глубина 50 нм. При этой нагрузке индентор выдерживался 10 с, а затем нагрузка уменьшалась на 90%. После этого нагрузку вновь увеличивали до достижения глубины 100 или 150 нм. Скорость внедрения индентора составляла 5 нм/с. Таким образом, задаваемым параметром была не нагрузка, а глубина контакта, и при каждом замере определялась твердость материала на трех разных глубинах.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1а представлена фотография поверхности свежеприготовленных пленок фуллерита толщиной 360 нм, полученная методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Пленки имеют башенную структуру, средняя шероховатость поверхности составляет  $20 \pm 3$  нм. Исследования локальных

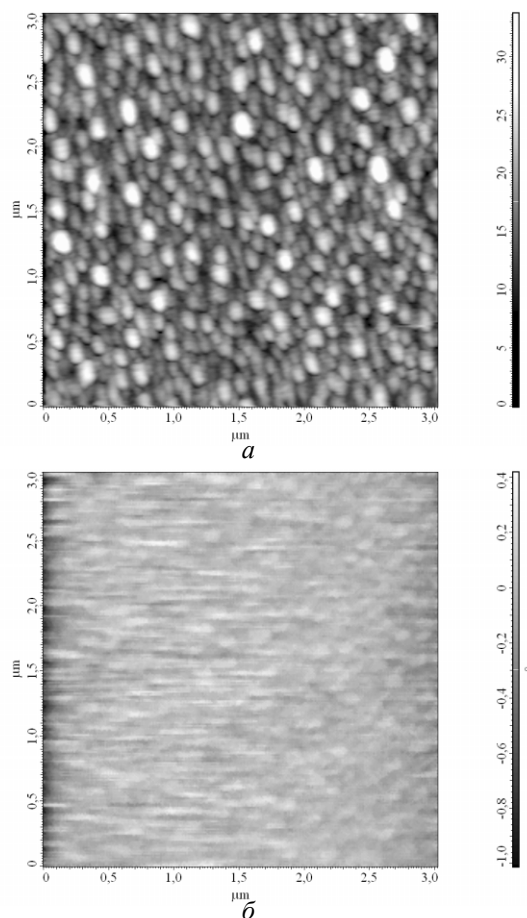


Рис.1. Топография (а) и  $z$ -составляющая градиента электрических сил (б) вблизи поверхности свежеприготовленной пленки фуллерита.

электрических свойств поверхности исходных пленок методом электросиловой микроскопии (ЭСМ) показали их однородность (рис. 1б). Удельное электросопротивление фуллеритовой пленки, измеренное четырехзондовым методом, составило  $2 \cdot 10^5$  Ом·см, что согласуется с литературными данными [12].

Методом рентгеновской дифракции установлено, что при конденсации на кремниевую подложку молекулы  $C_{60}$  образуют кристаллическую структуру с гексагональной плотноупакованной решеткой ( $a=1,0020$  нм,  $c=1,6381$  нм), пр. гр.  $P63/mmc$  (рис. 2а). На дифрактограмме присутствуют линии небольшой интенсивности, которые также индицируются в предположении гексагональной сингонии ( $a=1,0020$  нм,  $c=1,6162$  нм), пр. гр.  $P6/mmm$ .

Динамическая нанотвердость и модуль Юнга неимплантированной пленки  $C_{60}$  практически не зависят от глубины проникновения индентора и составляют  $0,86 \pm 0,08$  и  $40 \pm 4$  ГПа соответственно.

Имплантация фуллеритовой пленки ионами  $B^+$  приводит к значительным структурно-фазовым

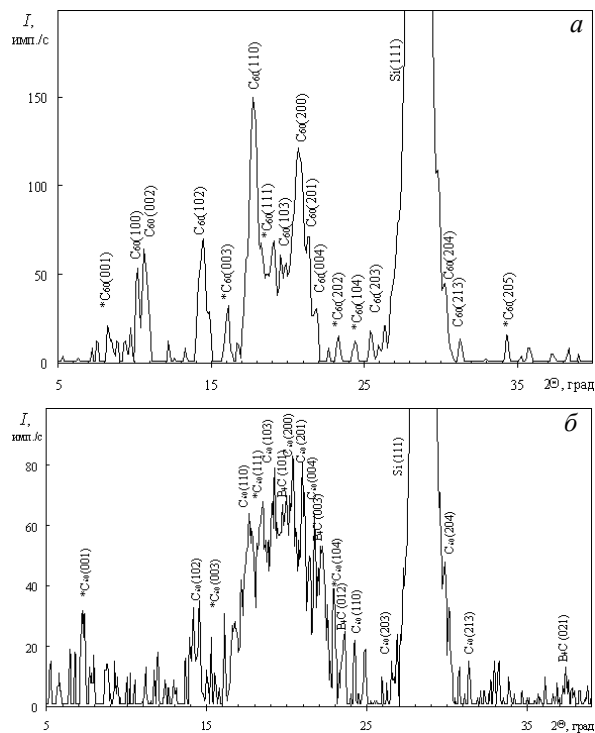


Рис.2. Дифрактограммы пленок  $C_{60}$ , конденсированных на окисленный кремний: *a* — исходная; *b* — после имплантации ионами  $B^+$  ( $E=80$  кэВ,  $\Phi=5 \cdot 10^{16}$  см $^{-2}$ ).

изменениям. Как видно из рис.2б, уменьшается интенсивность линий фуллеритовой фазы, что свидетельствует о частичной аморфизации фуллерита. Также происходит разупорядочение фуллеритовой пленки, часть молекул  $C_{60}$  разрушается. На дифрактограмме появляются новые дифракционные максимумы, часть которых идентифицируется как карбид бора  $B_4C$ , образованный в результате фрагментации молекул фуллерена и взаимодействия атомов углерода с ионами бора. Часть линий на дифрактограмме не идентифицирована, и их появление предположительно связывается с частичной полимеризацией фуллеритовой пленки.

Образование новых фаз в имплантированных пленках фуллерита подтверждается результатами исследования локальных электрических свойств поверхности методом ЭСМ и измерениями нанотвердости. Так, на рис.3б выделяются области с различной проводимостью: светлые области соответствуют фазе с большим электросопротивлением, темные — проводящей фазе. После имплантации изменяется и рельеф поверхности, пленка имеет гранулированную структуру с поперечным размером гранул 40-100 нм. Средняя шероховатость поверхности составляет  $15 \pm 5$  нм. Нанотвердость и

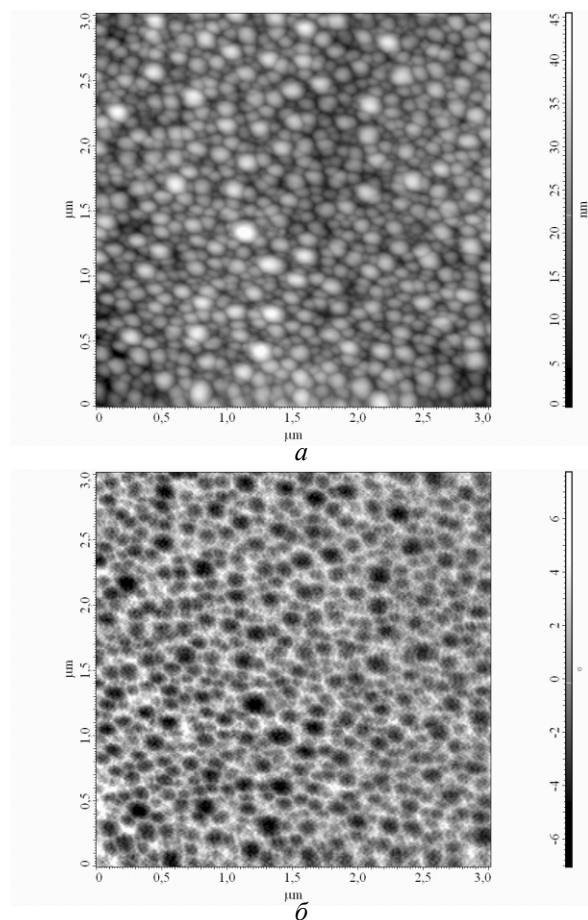


Рис.3. Топография (*a*) и  $z$ -составляющая градиента электрических сил (*b*) вблизи поверхности пленки фуллерита, имплантированной ионами  $B^+$  ( $E=80$  кэВ,  $\Phi=5 \cdot 10^{16}$  см $^{-2}$ ).

модуль Юнга пленок на глубине 50 нм после имплантации увеличиваются на 5 и 70 ГПа, а на глубине 150 нм — на 8 и 100 ГПа соответственно (рис.4).

Изменение динамической нанотвердости и модуля Юнга по глубине коррелирует с рассчитанным по программе TRIM профилем распределения энергии, выделенной в пленках  $C_{60}$  в упругих столкновениях при имплантации ионов бора (рис.5). При изучении радиационных повреждений в металлах одним из основных параметров дефектообразования является пороговая энергия смещения, определяемая как кинетическая энергия атома, при которой он остается в равновесном положении и не смещается из узла кристаллической решетки. Если при столкновении атому в узле кристаллической решетки передается кинетическая энергия больше пороговой, то образуется пара Френкеля. В случае имплантации кластера  $C_{60}$  легкими ионами ситуация иная. Масса

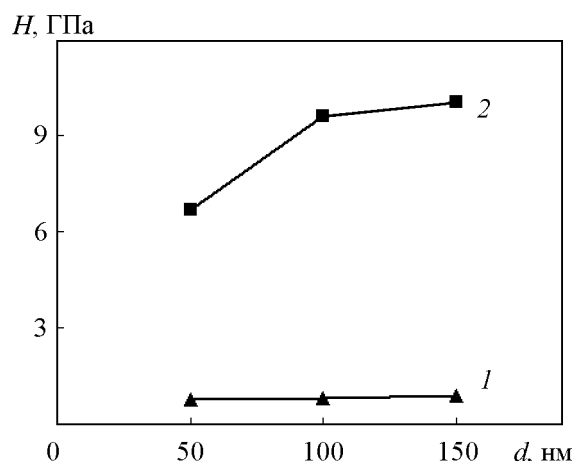


Рис. 4. Зависимость динамической нанотвердости пленок фуллерита от глубины проникновения индентора: 1 — исходная; 2 — после имплантации ионами В<sup>+</sup> ( $E=80$  кэВ,  $\Phi=5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>).

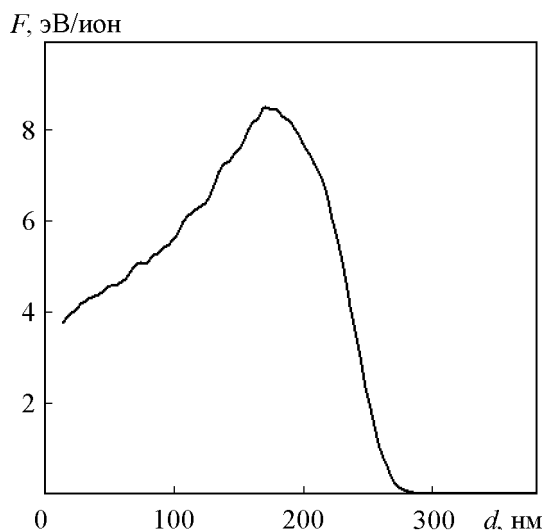


Рис. 5. Профиль распределения выделенной в упругих столкновениях энергии ионов бора ( $E=80$  кэВ) по глубине в пленке C<sub>60</sub> ( $d=360$  нм).

молекулы C<sub>60</sub> составляет 720 а.е.м., что намного больше массы бомбардирующих ионов бора (10,01 а.е.м.). Поэтому основным процессом дефектообразования при облучении пленок фуллерита будет не смещение молекул из равновесного положения, а выбивание атомов углерода из молекулы C<sub>60</sub>, так что в каскаде столкновений будут участвовать атомы углерода, выбитые из каркаса молекулы бомбардирующими ионами.

В работе [13] показано, что выбивание атома углерода из каркаса молекулы C<sub>60</sub> происходит при кинетической энергии столкновения 29,1 эВ и выше. Теряя кинетическую энергию во время многократ-

ных столкновений с другими атомами, первично выбитый атом может проникнуть внутрь молекулы.

Ионы бора с начальной энергией 80 кэВ обладают энергией, достаточной для выбивания атома углерода из молекулы C<sub>60</sub>, на глубинах до ~200 нм, так что вполне вероятным представляется образование захороненного слоя из эндоэдральных молекул В≡C<sub>60</sub>.

При измерении проводимости имплантированных пленок фуллерита установлено, что удельное электросопротивление пленки уменьшается после ионной имплантации до величины 740 мкОм·см, что меньше, чем удельное сопротивление монокристаллического графита (2630 мкОм·см). Такое снижение сопротивления имплантированной пленки связано не столько с образованием аморфной углеродной фазы, сколько с формированием карбида бора и с частичной полимеризацией фуллеритовой фазы.

## Выводы

1. При конденсации фуллеренов на подложку из окисленного монокристаллического кремния формируется гранулированная пленка фуллерита со средней шероховатостью 3 нм. Динамическая нанотвердость пленки не зависит от глубины проникновения индентора и составляет 0,86 ГПа, удельное электросопротивление —  $2 \cdot 10^5$  Ом·см.

2. При имплантации ионов бора ( $E=80$  кэВ,  $\Phi=5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>) в фуллеритовую пленку происходит аморфизация фуллерита, частичная фрагментация молекул C<sub>60</sub> и образование карбидной фазы В<sub>4</sub>С.

3. Имплантация ионов бора приводит к увеличению на порядок динамической нанотвердости фуллеритовой пленки и к уменьшению электросопротивления до значения 740 мкОм·см, что ниже, чем сопротивление монокристаллического графита.

*Автор выражает благодарность В.Я. Красницкому за проведение ионной имплантации образцов, С.Н.Дубу за измерение нанотвердости.*

## Литература

1. Елецкий А.В. Эндоэдральные структуры. УФН, 2000, т.170, №2, с.113-142.
2. Narayanan K.L., Yamaguchi M. Boron ion-implanted C<sub>60</sub> heterofunction photovoltaic devices. Appl.Phys.Lett., 1999, v.75, No.14, p.2106-2107.
3. Макарова Т.Л. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов. ФТП, 2001, т.35, №3, с.257-293.
4. Foester C.E., Serbena F.C., Lepienski C.M., Baptista D.L., Zawislak F.C. The effect of fluence on the hardening of C<sub>60</sub> films irradiated with He and N ions. Nucl.Instrum.

- Meth.Phys.Res.B, 1999, v.148, No.1-4, p.634-638.
5. Narayanan K.L., Kojima N., Yanaguchi K., Ishikawa N., Yanaguchi M. Arsenic ion implantation induced structural effects in  $C_{60}$  films. J.Mater.Sci., 1999, v.34, No.21, p.5227-5231.
  6. Tripathi A., Kumar Amit, Kabiraj D., Khan S.A., Baranwal V., Avasthi D.K. SHI induced conducting tracks formation in  $C_{60}$ . Nucl.Instrum.Meth.Phys.Res.B, 2006, v.244, p.15-18.
  7. Todorovic-Markovic B., Draganic I., Vasiljevic-Radovic D., Romcevic N., Romcevic M., Dramicanin M., Markovic Z. Synthesis of amorphous boron carbide by single and multiple charged boron ions bombardment of fullerene thin films. Appl.Surf.Sci., 2006, v.144, No.1-4, p.75-81.
  8. Tripathi A., Amit Kumar, Singh F., Kabiraj D., Avasthi D.K., Pivin J.C. Ion irradiation induced surface modification studies of polymers using SPM. Nucl.Instrum.Meth.Phys.Res.B, 2005, v.236, p.186-194.
  9. Lavrentiev V., Hiroshi Naramoto, Kazumasa Narumi, Seiji Sakai, Avramov P. Planar doping of crystalline fullerene with cobalt. Chem.Phys.Lett., 2006, v.423, p.366-370.
  10. Афросимов В.В., Басалаев А.А., Кашников К.В., Панов М.Н. Ионизация и фрагментация фуллеренов в столкновениях с ионами при различных параметрах удара. ФТТ, 2002, т.44, №3, с.486-487.
  11. Булычев С.И., Алехин В.П. Испытание материалов непрерывным вдавливанием. М.: Машиностроение, 1990, 224 с.
  12. Degiorgi Leonardo. Fullerenes and carbon derivatives: from insulators to superconductors. Adv.Phys., 1998, v.47, No.2, p.207-316.
  13. Zawislak F.C., Baptista D.L. Damage of ion irradiated  $C_{60}$  films. Nucl.Instrum.Meth.Phys.Res.B, 1999, v.149, No.3, p.336-342.