

Решением Ученого совета университета от 6 октября 2008 г. премия им. А.Н. Севченко была присуждена кандидату физико-математических наук, доценту кафедры физики полупроводников и нанoeлектроники *Н.М. Лапчук*; доктору физико-математических наук, профессору, заведующему кафедрой физики полупроводников и нанoeлектроники *В.Б. Оджаяеву*; доктору физико-математических наук, профессору кафедры физики полупроводников и нанoeлектроники *Н.А. Поклонскому*; доктору химических наук, профессору кафедры неорганической химии *Д.В. Свиридову* за цикл работ «Структурированные углеродные материалы: кластеры, нанотрубки, ионно-имплантированные полимеры и алмазы». Вниманию читателей предлагаются основные научные результаты, полученные авторами.

УДК 538.91

Н.М. ЛАПЧУК, В.Б. ОДЖАЕВ, Н.А. ПОКЛОНСКИЙ, Д.В. СВИРИДОВ

СТРУКТУРИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: КЛАСТЕРЫ, НАНОТРУБКИ, ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРЫ И АЛМАЗЫ

The paper summarizes the series of research works dealing with the physics of nanostructured carbon materials, which were awarded a Sevchenko Prize in 2008. The paper considers the mechanism of synthesis of 3D carbon nanospecies and their nanomechanics, magnetic properties of ion-implanted diamonds, as well as the regularities of formation of novel forms of amorphous hydrogenated carbon and metal-carbon nanocomposites via ion bombardment of polymers, as well as electronic, magnetic, and structural properties of ion-implanted polymers and their possible applications in micro- and nanoelectronics.

Углерод обладает ярко выраженной способностью к изменению характера гибридизации валентных орбиталей как при формировании связей углерод – углерод, так и при связывании с атомами других элементов. При этом именно включение в углеродную матрицу примесных атомов (прежде всего водорода и азота) во многом определяет такие фундаментальные свойства, как электрическое сопротивление, ширина запрещенной зоны, микротвердость и др. в случае алмаза, алмазоподобных пленок, пироуглерода и других углеродсодержащих материалов. В то же время роль указанных примесей в формировании электронных и структурно-морфологических свойств углеродных материалов остается во многом невыясненной, что и определяет актуальность выполненных исследований, направленных на изучение механизмов формирования, роста и допирования углеродных наноструктур, в том числе в условиях ионно-лучевого воздействия, а также разработку на этой основе новых углеродных наноматериалов с управляемой архитектурой для микроэлектронных приложений.

В работе [1] полуэмпирическим методом молекулярных орбиталей исследованы полносимметричные колебания молекулы C_{60} . Расчеты равновесной геометрической конфигурации совпадают с прецизионными экспериментальными данными в пределах погрешности измерений. Вычисленное отношение жесткостей двух различных С–С-связей в фуллерене равно 1,389. Сопоставление расчетов с данными по комбинационному рассеянию показало возможность резонанса Ферми при полносимметричных колебаниях, что позволило интерпретировать известные экспериментальные данные, которые ранее не поддавались теоретическому описанию.

Методом молекулярных орбиталей РМЗ впервые рассчитана [2] электронная структура, геометрия и поверхность потенциальной энергии для дикатиона карбододекаэдра (C_{20}^{2+}). Обнаружен аналог динамического эффекта Яна – Теллера для этой системы, обусловленный расталкиванием нескомпенсированных положительных зарядов на атомах углерода (кулоновская дисторсия). Предсказан инфракрасный колебательный спектр дикатиона карбододекаэдра, наблюдение которого могло бы подтвердить предсказываемый эффект.

Работы по квантовохимическим расчетам структуры углеродных кластеров и реакций с их участием, приводящих к образованию фуллеренов и углеродных нанотрубок в плазме дугового разряда, обобщены в [3]. На основании полученных данных и анализа известных экспериментальных фактов предложена и обоснована модель начальных стадий образования фуллеренов и углеродных нанотрубок путем слияния колец C_{10} и звезд C_{10}^* (новый, предсказанный изомер из десяти атомов углерода), предполагающая, что главным промежуточным состоянием является карбододекаэдр C_{20} . Предложена модель образования фуллерена C_{20} и его последующего роста в высшие фуллерены путем слияния колец C_{10} и звезд C_{10}^* , присутствующих в углеродной плазме, а также рассчитана эмиссия дикатиона карбододекаэдра C_{20}^{2+} при распаде сильно ионизованного фуллерена C_{60} [4].

На рис. 1 представлены результаты расчетов [2, 3] методом молекулярных орбиталей РМЗ структуры двух изомеров молекулы C_{10} и переходного состояния, соответствующего вершине разделяющего их потенциального барьера. Указаны длины связей и заряды на атомах (в единицах модуля заряда электрона). Переход между двумя изомерами происходит с сохранением симметрии D_{5h} [5]; молекула при этом остается плоской. Геометрия молекулы в каждой точке пути реакции полностью определяется тремя параметрами: углом поворота φ двойной связи, ее длиной l и расстоянием R центров двойных связей от центра масс молекулы. Приведена зависимость энтальпии H образования молекулы от угла φ , а также соответствующие координаты реакции значения l и R . Величина разделяющего изомеры энергетического барьера достигает 8,4 эВ, так что вероятность безактивационного туннельного перехода изомера C_{10}^* в основное кольцообразное состояние C_{10} пренебрежимо мала. Таким образом, соотношение количества этих изомеров в плазме дугового разряда определяется кинетикой их образования.

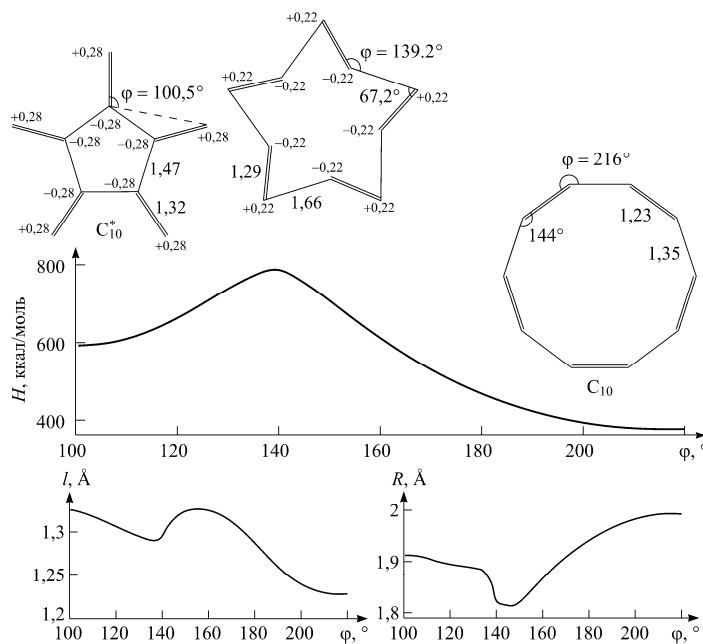


Рис. 1. Координата реакции для перехода $C_{10}^* \rightarrow C_{10}$ (обозначения в тексте)

Центрами образования C_{10}^* могут являться присутствующие в плазме заряженные частицы, которые, как известно, поляризуют и притягивают к себе нейтральные молекулы. Расчеты структуры изомера C_{10}^* (см. рис. 1) показывают сильную поляризацию составляющих его молекул C_2 .

В [6] теоретически рассмотрены наполненные атомами K, Rb, Cs однослойные углеродные нанотрубки, у которых каждые 10 атомов углерода захватывают один электрон легирующих атомов. Предполагается, что положительный заряд в объеме нанотрубки и отрицательный на ее поверхности распределены равномерно, так что потенциальная энергия электрона проводимости внутри нанотрубки квадратично зависит от расстояния до ее центра. В одноэлектронном приближении получена зависимость квазиимпульса Ферми электронов проводимости внутри нанотрубки от их объемной плотности и радиуса трубки для произвольного числа подзон поперечного движения. На основании этого подхода рассчитана зависимость проводимости металлической подсистемы нанотрубки от ее радиуса. Результаты расчета впоследствии подтвердились экспериментально.

Новый способ управления движением нанoeлектромеханических систем (НЭМС), основанных на углеродных нанотрубках, предложен в [7]. Показано, что электрический диполь, возникающий в результате хемосорбции молекул либо связывания атомов на концах однослойной нанотрубки, может быть приведен в движение с помощью неоднородного электрического поля. Возможность предложенного способа управления движением НЭМС на основе нанотрубок показана на примере гигагерцового осциллятора. Рассчитаны электрические дипольные моменты для модифицированных нанотрубок и рабочие характеристики такого осциллятора и управляющего электрического поля.

В рамках приближения сильной связи для электронного спектра одностенной углеродной нанотрубки типа «armchair» рассчитана скорость передачи электронной энергии фононам нанотрубки при

криогенных температурах [8]. Показано, что скорость передачи пропорциональна $T^2(T - T_0)$, где T и T_0 – температура электронов и фононов соответственно. Полученные формулы применены для анализа работы болометра с углеродной нанотрубкой в качестве функционального элемента. Рассчитанная постоянная времени такого болометра не превышает 1 мкс, что свидетельствует о перспективности устройств такого рода.

В [9, 10] установлена возможность получения углеродных нанотрубок и нановолокон при низких температурах на каталитических поверхностях путем активирования осаждения из паровой фазы под действием неравновесной плазмы импульсного барьерного разряда. Показано, что в зависимости от используемой каталитической подложки (поликристаллический никель, никель и его сплавы, осажденные в поры гексагонально-упорядоченного анодного оксида алюминия, паттернированный никелевый катализатор, полученный специально разработанным методом фотокаталитической литографии) в условиях импульсного разряда могут быть получены как индивидуальные углеродные нанотрубки (прямые либо спиралевидные), так и их упорядоченные массивы.

Электрическое сопротивление на постоянном токе полупроводниковой квантовой проволоки в диэлектрической матрице, обусловленное взаимодействием носителей заряда с LA-фононами матрицы, рассчитано в [11]. Для случая невырожденного газа носителей в проволоке на основе приближения времени релаксации получены простые аналитические выражения для расчета электропроводности. При независимой от температуры концентрации носителей заряда сопротивление проволоки растет с температурой как $T^{5/2}$, т. е. более сильно, чем в объемном ковалентном полупроводнике.

В [12] предложена модель электронной структуры нанообъекта в виде «стопки» молекул фталоцианина свинца PbPc с дефектом упаковки. Расчет методом молекулярных орбиталей показывает факт переноса заряда – $0,6e$, где e – модуль заряда электрона, с атома Pb на макроциклическое кольцо молекулы и позволяет рассматривать указанную наноструктуру в виде заполненной металлом нанотрубки. Впервые количественно интерпретирован экспериментально наблюдавшийся эффект электрического переключения в пленках PbPc.

Интерес к исследованию свойств полимеров, модифицированных ионной имплантацией, связан прежде всего с возможностью создания новых функциональных элементов для электроники и оптики. Ионная модификация полимеров, вызывающая глубокие структурные изменения, включая формирование систем сопряженных связей, позволяет получать в полимерной матрице электропроводящие слои и управлять их параметрами [13].

Отправной точкой для представленных в этом обзоре исследований в области ионно-имплантированных полимеров послужили экспериментальные исследования реальных профилей распределения имплантированной примеси в маскирующих полимерных резистах с целью оптимизации процесса изготовления интегральных микросхем. Дальнейшее развитие данного направления было обусловлено теми преимуществами, которые способны обеспечить использование высокодозовых ионных пучков для пространственно-селективного экспонирования в рамках интегральных технологий субмикронного разрешения. При этом были исследованы различные полимеры (полиэтилен, полиамид, полиимид, фоторезисты, полиэтилентерефталат, целлюлоза и др.), имплантированные широким набором ионов (бора, фосфора, сурьмы, мышьяка, аргона, железа, кобальта, никеля и др.) [14, 15].

Для увеличения точности в определении проецированных пробегов имплантированных ионов был разработан новый способ, включающий определение линейной тормозной способности альфа-частиц в маскирующем полимере-фоторезисте на основе анализа энергии продуктов ядерной реакции $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ и дальнейшего использования полученных значений в методе обратного резерфордовского рассеяния при калибровке толщины модифицированного слоя полимера. Преимущество предложенного метода по сравнению с расчетными состоит в отсутствии необходимости иметь точные данные о химическом составе полимера и его плотности, тем более что табличные значения не учитывают изменения в структуре, происходящие в процессе имплантации [16–18].

Выполненные исследования показывают отклонение экспериментально полученных профилей распределения примеси по глубине от теоретически рассчитанных, причем в наибольшей мере это проявляется при высокодозовой имплантации ионов в пленки полимера. Например, для бора, имплантированного в полиэтилентерефталат с дозой $1,2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, профили существенно шире расчетных и имеют приповерхностный максимум, а также «хвост», распространяющийся в глубину образца (рис. 2 а). Наблюдаемая диффузия бора происходит вследствие наличия градиента концентрации, а

миграция к поверхности обусловлена конверсией имплантированного бора в летучие борорганические соединения (органобораны), перемещающиеся по радиационным дефектам, играющим роль центров захвата [14, 19–21].

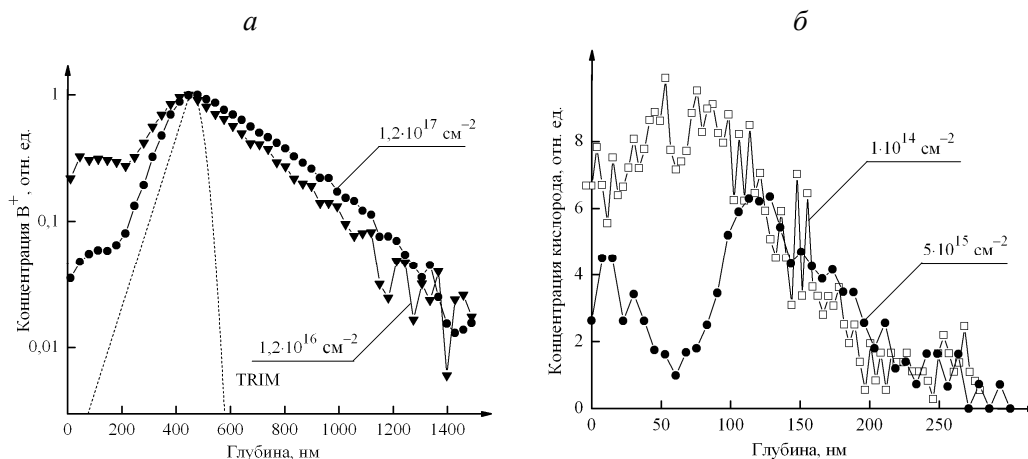


Рис. 2. Профили распределения концентрации бора, имплантированного с энергией 100 кэВ и указанными дозами в полиэтилентерефталат (а). Для сравнения приведен теоретический профиль, рассчитанный по программе TRIM. Профили распределения концентрации кислорода по глубине для полиэтилена, имплантированного ионами Sb^+ с энергией 100 кэВ и указанными дозами (б)

Выполненное исследование оптических свойств ионно-имплантированных полимеров позволило развить представления о динамике структурирования имплантированных слоев и, в частности, выделить основные стадии указанного процесса: накопление примитивных углеродных кластеров, а также диенов и триенов в области низких доз; рост π -электронных углеродных кластеров; образование связей между кластерами при высокодозовой имплантации. Анализ спектров ИК-поглощения имплантированных полимеров показывает, что при малых дозах имплантации идет накопление оборванных связей, которые «оxygenяются» при контакте образца с воздухом, а с увеличением дозы имплантации преобладает формирование протяженных углеродных структур. В результате роста дозы имплантации увеличивается концентрация карбонильных групп (пик поглощения в области 1720 cm^{-1}), образующихся вследствие «оxygenения» при одновременном увеличении концентрации двойных связей (пик поглощения в области 1650 cm^{-1}). Параллельно возрастает коэффициент поглощения сначала в ближней УФ, а затем и в видимой области спектра. Так, ионная имплантация аргона в полиэтилен вызывает быстрое накопление центров окраски в подвергаемой ионной бомбардировке пленке с ростом дозы имплантации и сдвиг края оптического поглощения в область больших длин волн. Оптическое поглощение в полимере в этом случае обусловлено π -электронами, а наблюдаемые эффекты могут быть связаны с постепенным увеличением протяженности сопряжения в формирующейся углеродной фазе. Исследование методом обратного резерфордского рассеяния показало, что кислород в пределах имплантированного слоя распределен неравномерно (рис. 2 б), причем минимум концентрации кислорода соответствует максимуму содержания углерода [15, 22–25].

Результаты исследования парамагнитных свойств ионно-имплантированных полимеров свидетельствуют о том, что спектр электронного парамагнитного резонатора (ЭПР) представляет собой синглетную изотропную линию (ее форма в большинстве случаев близка к лоренцевой) с g -фактором равным $2,0025 \pm 0,0005$. Это значение близко к значению g -фактора, характерному не только для пиролизированных полимеров, но и для углей, графита и алмазоподобных пленок, что свидетельствует о единой природе парамагнитных центров, индуцированных термическим и радиационным воздействием. Ионная имплантация приводит к разрыву связей со стабилизацией неспаренного электрона на негибридизованной p_z -орбитали атома углерода, а в результате рекомбинации соседних ионно-индуцированных радикальных центров образуются сопряженные связи и происходит кластеризация sp^2 -гибридизованного углерода с образованием π -связанных углеродных кластеров, размер которых постепенно увеличивается по мере роста дозы имплантации. Регистрируемые методом ЭПР парамагнитные центры обусловлены электронами, делокализованными на π -состояниях. Характеристики сигнала ЭПР определяются условиями ионного облучения и природой полимера; так, по мере возрастания дозы имплантации ширина линии уменьшается, что является результатом увеличения обменного взаимодействия с ростом углеродных кластеров, а концентрация парамагнитных центров быстро

возрастает и достигает в случае полиамида величины $\sim 10^{19}$ спин/г при дозе имплантации ионов бора $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ [26–28].

Схожесть природы парамагнитных центров, возникающих при ионной имплантации и пиролизе полимеров, подтверждается также впервые обнаруженным проявлением эффекта Дайсона как для имплантированных полимеров, так и для пиролизованной целлюлозы. Регистрация сигнала ЭПР дайсоновской формы в пирополимерах свидетельствует о наличии у образцов высокочастотной проводимости, которая может быть связана либо с образованием метастабильных графитоподобных структур, разрушающихся при дальнейшем повышении температуры и превращающихся в стабильную графитоподобную микрофазу, либо с формированием углеродных волокон с выраженной тубуленоподобной структурой [15].

С точки зрения практического использования ионно-имплантированных полимеров в электронике одним из важнейших последствий структурной перестройки имплантированного слоя в процессе ионной бомбардировки является появление стабильных электропроводящих свойств. Электропровод-

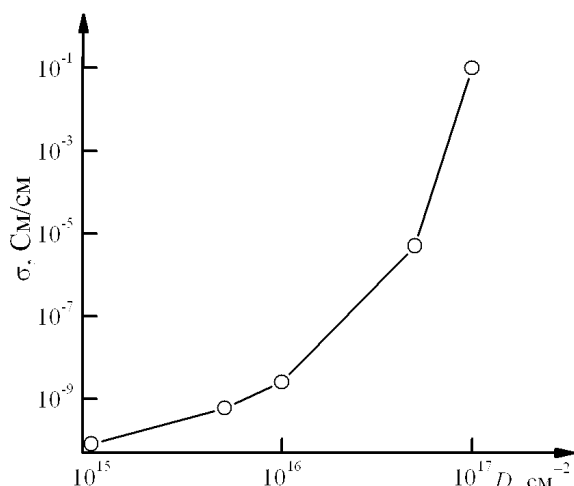


Рис. 3. Зависимость удельной проводимости полиэтилена от дозы имплантации ионов B^+ с энергией 100 кэВ

имость полимеров растет с увеличением дозы имплантации (рис. 3), достигая 0,1 См/см для образцов полиэтилена, облученных ионами бора дозой 10^{17} см^{-2} с энергией 100 кэВ [13, 29, 30].

Выполненные исследования позволили детализировать процессы, протекающие при ионной имплантации в полимеры, и показать, что варьирование основных параметров ионного облучения (энергии и массы имплантируемых ионов, дозы имплантации, ионного тока) существенно сказывается на формировании углеродной фазы в имплантированном слое. При ионной бомбардировке полимера вследствие электронного и ядерного торможения ионов вдоль траектории их движения развиваются радиационно-пиролизические процессы: формируется пространственная область структурных радиационных повреждений, происходит массовый разрыв С–Н и

некоторой части С–С-связей, результатом которого является постепенное дегидрирование полимера и обогащение его имплантированного слоя углеродом, который кластеризуется с образованием полиядерных ароматических структур, причем вследствие изменения характера гибридизации углерода с sp^3 на sp^2 на каждый атом углеродного кластера приходится один неспаренный электрон. Образующиеся в пределах треков движения ионов ассоциаты π -электронных кластеров, названных нами π -углеродными «каплями», их рост и перекрытие при определенной дозовой нагрузке приводят к появлению возможности переноса носителей заряда в пределах имплантированного слоя. Зарождение углеродных кластеров в полимерах при имплантации подтверждается совокупностью экспериментальных данных по обратному резерфордскому рассеянию, электронной микроскопии, оптической и ЭПР-спектроскопии. С увеличением дозы внедрения наблюдается рост размеров углеродных кластеров, образование связей между ними и их коагуляция вплоть до формирования квазисплошного карбонизированного слоя при достижении области пороговых доз, причем характер электропроводности может меняться в зависимости от режимов облучения вплоть до металлического типа. Поскольку проводимость имплантированного слоя определяется образующимися дискретными углеродными кластерами, то появление электропроводности имеет пороговый характер, а сам переход «изолятор – проводник» можно рассматривать как перколяционный [13–15, 31].

Анализ полученных экспериментальных результатов показывает, что высокодозовое ионное облучение полимеров приводит к формированию захороненного проводящего (карбонизированного) слоя в матрице полимера, отделенного от поверхности пористым диэлектрическим слоем, из которого могут иметься выходы проводящей фазы на поверхность полимерной пленки. Так, методом туннельной микроскопии было показано наличие множества проводящих участков на ионно-облученной поверхности полимера, что объясняется существованием выходов проводящей карбонизированной фазы на поверхность имплантированных пленок. При этом продемонстрирована возможность блокирования

таких выходов полимером-диэлектриком, образующимся в результате анодного окисления орто-фенилендиамина, и соответственно «залечивания» пор и восстановления сплошности поверхностного диэлектрического слоя, что обеспечивает полное захоронение проводящего карбонизированного слоя в полимерной пленке, а также возможность управления проводимостью скрытых слоев при приложении поперечного электрического поля [15, 29, 32, 33].

В результате проведенных исследований установлено, что транспорт носителей заряда в ионно-облученных полимерах определяется прежде всего условиями имплантации. Так, при низких дозах облучения, когда перекрытие образующихся пироуглеродных «капель» еще невелико, π -электроны делокализованы и свободно перемещаются по цепям сопряжения в каждой отдельной «капле», однако переход носителей заряда от «капли» к «капле» затруднен вследствие слабого перекрытия волновых функций электронов соседних «капель». Время, необходимое для резонансного переноса носителей заряда от одной «капли» к другой, относительно велико, поэтому наиболее эффективен прыжковый механизм электронного транспорта [13–15].

При дозовых нагрузках, соответствующих эффективному перекрытию «капель», прыжковый механизм переноса электронов [34] будет обеспечивать электропроводящие свойства наряду с зонным механизмом переноса π -электронов (с учетом возможности формирования электронного газа в областях, образованных перекрывающимися пироуглеродными кластерами в границах тонкого поверхностного слоя, модифицированного ионным облучением) [14, 15].

В случае высокодозового (надпорогового) внедрения, соответствующего образованию сплошного пиролизованного слоя, происходит формирование сети сопряженных связей, для которой характерно наличие взаимодействия облаков π -электронов по всему слою, что создает единую π -электронную систему. При этом π -электроны делокализованы и могут свободно перемещаться по проводящему слою. Такой механизм проводимости является доминирующим, но, как следует из температурных и частотных зависимостей, не единственным, так как обнаруживается вклад прыжкового механизма [14, 15].

Показано, что электропроводность имплантированных полимеров может быть повышена на 2–3 порядка за счет дополнительного диффузионного легирования йодом или хлоридом железа. Проведенные комплексные исследования электрофизических, оптических и парамагнитных свойств полимеров, модифицированных имплантацией и последующей диффузией, показали, что глубинные профили распределения атомов примеси, вводимой путем диффузионного легирования, не зависят от типа предварительно имплантированных ионов и их дозы; все процессы, обусловленные легированием и вызывающие изменения их физических свойств, происходят в основном в пористом приповерхностном слое ионно-имплантированного полимера. В треках движения ионов содержится значительное количество радикальных центров, способных захватывать примеси. В свою очередь, дополнительное легирование приводит к увеличению эффективности переноса заряда в системе π -сопряжения захороненного карбонизированного слоя [35, 36].

Для достижения высокой электропроводности необходимы высокие дозы имплантации, в связи с чем ионное облучение проводится при высоких плотностях токов для сокращения времени ионного облучения. Такие режимы предполагают использование полимеров с высокой радиационной и термической стойкостью и учет существенного влияния на перераспределение внедренной примеси в результате радиационно-стимулированной диффузии, которая особенно эффективна при высоких дозах облучения. Проведенное комплексное исследование электрофизических параметров пленок полиимида в зависимости от режимов и параметров имплантации ионов аргона показало, что изменение плотности ионного тока с 1 до 16 мкА/см² при фиксированной высокой дозе (10^{16} см⁻²) имплантации ведет к увеличению электропроводности полиимида на пять порядков без радиационно- или термически-индуцированного разрушения полимера. Таким образом, экспериментально показана возможность эффективного использования имплантации высокими токами для получения высокопроводящих образцов. Выявленная корреляция в поведении величин электрических параметров имплантированного полиимида с его парамагнитными и оптическими характеристиками позволила описать процессы изменения структуры полимера и формирования карбонизированной фазы под воздействием мощных энергетических ионных пучков на основе эффекта теплового клина и с учетом особенностей ионно-индуцированного изменения химической структуры полимерной матрицы. Использование источников с импульсно-периодическим режимом генерации ионного пучка также позволяет значительно увеличить плотность ионного тока при одновременном сокращении длительно-

сти процесса облучения. Выполненный сравнительный анализ структурирования ионно-имплантированных полимерных материалов в условиях режима импульсной ионно-лучевой обработки и при обычной ионной имплантации на примере полиэтилена, имеющего максимально простую химическую структуру, показал, что увеличение интенсивности ИК-поглощения карбонильной группы с ростом дозы на начальных стадиях имплантации происходит быстрее при импульсной имплантации, а формирование карбонизованного слоя заканчивается при меньших дозах ионного облучения [15, 19, 37].

Экспериментальные данные показывают, что при имплантации ионов металла в полимерный материал на структурирование имплантированного слоя влияют не только процессы карбонизации, но и образование кластеров металла. Исследование особенностей внедрения ионов серебра в полимерную матрицу методом просвечивающей электронной микроскопии установило, что, начиная с доз имплантации $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, в приповерхностной области полимерных слоев формируется гранулярная серебряная пленка. Синтезированные таким образом пленки в полимерной матрице состоят из серебряных наночастиц сферической формы размером $10\div 30 \text{ нм}$, которые с увеличением дозы имплантации собираются в большие плоские агломераты, которые при дозе $1,25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ объединяются друг с другом, образуя квазиплоскую захороненную пленку, состоящую из взаимосвязанных частиц серебра. Также обнаружено, что кластеры металла могут формироваться в металлосодержащих полимерах при термообработке. Так, по данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, при термообработке кобальтосодержащего полимера наблюдается формирование кластеров кобальта размером порядка 10 нм , а методом рентгеновской дифрактометрии показано, что при отжиге в этом металлополимерном композите начинается структурирование углеродной матрицы в виде плоскостей графита [38–41].

На основе анализа полученных экспериментальных данных установлены (по методике [42]) закономерности формирования перколяционного проводящего кластера из наночастиц металла и карбонизированной фазы, структурированных в полимерной матрице в процессе имплантации или термообработки. Показано, что в этих структурах наблюдается переход диэлектрик – металл и их емкостные свойства изменяются на индуктивные. Для имплантированных ионами металлов образцов полимера на диэлектрической стороне перехода формирование проводящих кластеров в изолирующей матрице подтверждается наличием низкочастотной и высокочастотной областей на годографе импеданса. При переходе диэлектрик – металл обнаружено изменение знака магниторезистивного эффекта с положительного на отрицательный, интерпретированное в рамках перехода от прыжкового механизма проводимости к диффузионному механизму переноса заряда при образовании перколяционного кластера [31, 39, 43].

Совокупность экспериментальных результатов позволила предложить методику формирования в полимерах вертикальных проводящих каналов от поверхности к захороненному карбонизованному слою на основе многоступенчатой имплантации при различных энергиях внедрения. Предложенная методика состоит в том, что, последовательно уменьшая энергию ионов (при прочих неизменных параметрах), можно трансформировать полимер на все меньших глубинах, как бы продвигая «проводящую фазу» к поверхности. Такие проводящие каналы позволяют осуществить электрические соединения захороненных слоев с контактными площадками на поверхности полимера [15, 44].

Установленные закономерности формирования захороненного проводящего слоя (в виде продольного канала) в объеме имплантированного полимера позволили предложить перспективную технологию создания тонкопленочных переключателей транзисторного типа с полевым управлением. Ионной имплантацией дозами выше пороговых создается сэндвич-структура «полимерная подложка – проводящий канал – пористая приповерхностная диэлектрическая область». Контактные «карманы» между управляющими электродами и проводящим слоем могут быть сформированы многоступенчатой имплантацией с понижением энергии при каждом последующем облучении [15, 30, 32].

Указанные переключающие элементы транзисторного типа были получены на основе пленок полиэтилена и полиамида, в объеме которых при имплантации ионов бора дозами $> 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ с энергией 100 кэВ образуется тонкий скрытый проводящий слой. Рабочие электроды, играющие роль «стока» и «истока», нанесены на торцевые срезы пленки, а управляющий электрод – на имплантированную поверхность. При приложении через нагрузочное сопротивление на рабочие электроды переменного напряжения с частотой более $0,1 \text{ кГц}$ переключатель находится в «низкоомном» состоянии. Однако, если приложить к управляющему электроду потенциал, то происходит резкое, на несколько порядков, повышение сопротивления канала (рис. 4). Установлено, что осаждение полимера-

диэлектрика в поры приповерхностного слоя полимера позволяет существенно снизить величину напряжения на затворе, соответствующую запирающему каналу проводимости. Еще одним из возможных путей снижения величины рабочего напряжения является уменьшение топологических размеров сборок из управляющего и рабочих электродов. Полученные устройства позволяют коммутировать напряжение в интервале $0 \div 25$ В при максимальном токе до 5 мА в цепях переменного тока с частотой до 10 кГц. Работа подобных переключателей на переменном токе создает определенные схемотехнические преимущества вследствие исключения межкаскадных разделительных емкостей при интегральной реализации электронных коммутирующих устройств [13, 15, 45, 46].

Новые функциональные возможности использования модифицированных полимеров открывает имплантация ионов магнитных металлов, что позволяет формировать не просто проводящую, но и магнитоупорядоченную среду в полимерной матрице. Выполненное исследование позволило установить основные закономерности изменения статических магнитных свойств полимерных пленок с увеличением дозы внедрения при имплантации ионов 3d-металлов. Динамика зарождения, роста и агломерации магнитных наночастиц в полимерной матрице хорошо прослеживается при изучении магнитных характеристик полиэтилентерефталата, имплантированного ионами железа: вначале зарождаются нанокластеры, находящиеся в суперпарамагнитном состоянии, затем с увеличением дозы имплантации происходит формирование ферромагнитного упорядочения, сохраняющегося вплоть до комнатной температуры, и при пороговой дозе имплантации $7,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ наступает магнитный перколяционный переход. Направление спонтанной намагниченности лабиринтной структуры из наночастиц железа, образующейся в полимерной матрице при ионной имплантации, лежит в плоскости полимерной пленки [39, 43].

Кристаллические зерна природного алмаза типа Па (средняя масса зерна ≈ 1 мг), облученные в атомном реакторе нейтронами с дозой $\approx 10^{21} \text{ см}^{-2}$, исследованы в [47]. Установлено, что облучение приводит к уменьшению макроскопической плотности зерна на 40 %. Впервые в лабораторных условиях зарегистрирован квадратурный сигнал ЭПР (фактор спектроскопического расщепления $g = 2,0001$, время парамагнитной релаксации больше 10^{-5} с). Причиной появления этого сигнала являются метастабильные нескомпенсированные электронные спины, находящиеся на внутренней поверхности нанопор в алмазной матрице. Подобный сигнал наблюдается и в свежем порошке фуллерита C_{60} . Результаты ЭПР-спектроскопии облученных алмазов согласуются с данными спектроскопии комбинационного рассеяния света (возникновение anomalно широкой полосы с максимумом при 950 см^{-1} вместо узкой одиночной линии 1332 см^{-1} в исходном образце) и электронной микроскопии (появление наноструктурированности). Установлено, что наноструктурирование алмаза под воздействием ионизирующего излучения приводит к появлению электропроводности на постоянном токе с энергией активации 0,17 эВ в диапазоне температур $30 \div 300$ °С.

В [48] экспериментально показано, что электрохимическое окисление ацетиленида лития в неводных средах позволяет получать алмазоподобные углеродные пленки, содержащие высокую долю sp^3 -гибридизованных C–C-связей. В [49, 50] разработан эллипсометрический метод неразрушающего контроля структурного совершенства синтезированных алмазоподобных углеродных пленок, исследован их парамагнетизм. Методом селективного травления на воздухе изготовлены нанопористые алмазные пленки толщиной до 20 мкм с размерами пор $\sim 1 \div 1,5$ нм и величиной пористости от 0,4 до 0,6 [51]. Исследовано влияние обработки пленок в водородной плазме на их спектры инфракрасного поглощения и электронного парамагнитного резонанса. Установлено, что содержание связанного водорода в гидрогенизированных нанопористых алмазных пленках достигает 20 ат. %, и исследована температурная зависимость десорбции водорода. Показано, что термический отжиг нанопористой алмазной пленки на воздухе при 300 °С в течение 1 ч приводит к резкому уменьшению оптически активного водорода и росту сигнала ЭПР от оборванных (непассивированных) C–C-связей.

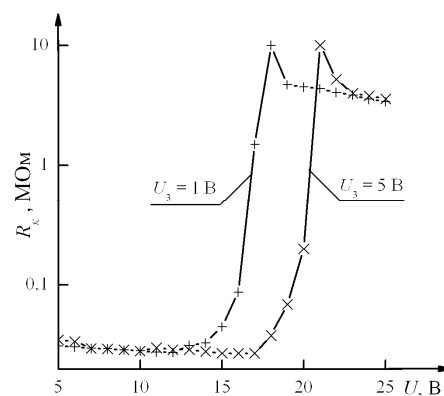


Рис. 4. Зависимость сопротивления, созданного имплантацией электропроводящего канала, от напряжения смещения при различных запирающих потенциалах для образца полиэтилена, имплантированного бором с дозой $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (измерения выполнены на переменном токе с частотой 10 кГц)

Модель двумерной неупорядоченной системы и метод расчета ее макроскопической электропроводности на постоянном токе предложены в [52]. Расчет в рамках указанной модели показывает соответствие с экспериментальной зависимостью [53] электрической проводимости от длины и ширины имплантированных ионами галлия пленок поликристаллического алмаза.

Методами ИК-спектроскопии и ЭПР исследованы [54] процессы перестройки дефектов, происходящие в кристаллах алмаза в результате имплантации ионов H^+ с энергиями $65 \div 350$ кэВ и последующего изохронного отжига в интервале температур $250 \div 1550$ °С. Установлено, что большая часть водорода в имплантированных протонами алмазах находится в ИК-неактивном состоянии. При комнатной температуре методом ЭПР впервые обнаружен магнитный гистерезис, связанный с радиационными дефектами в алмазе. После отжига при $1100 \div 1250$ °С имплантированных водородом алмазов в них наблюдался гистерезис сигнала ЭПР (рис. 5), свидетельствующий о наличии упорядочения

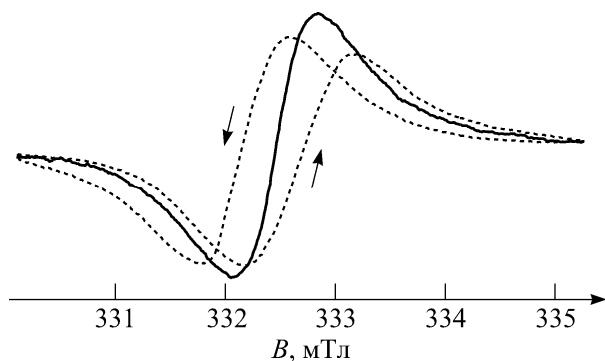


Рис. 5. Спектр ЭПР природного алмаза, имплантированного ионами водорода и отожженного в вакууме при 1200 °С в течение 60 мин (стрелками указано сканирование магнитного поля в прямом и обратном направлениях со скоростью 10 мТл/мин; сплошная линия – стандартная регистрация спектра (со скоростью 1 мТл/мин) при комнатной температуре; фактор спектроскопического расщепления $g = 2,0027$)

спинов при комнатной температуре. При быстром увеличении индукции B поляризующего магнитного поля (≈ 10 мТл/мин) центр линии ЭПР смещается в сторону больших значений B , а при быстром уменьшении – меньших значений B , т. е. наблюдается магнитный реверс. При медленном сканировании (≈ 1 мТл/мин) линия ЭПР ($g = 2,0027$) была близка к лоренцевой. Обнаруженный при комнатной температуре магнитный гистерезис линии ЭПР в имплантированных ионами водорода и отожженных в вакууме кристаллах алмаза перспективен для применения в спинтронике.

В [55, 56] методом ЭПР-спектроскопии установлено, что в результате высокоэнергетичной имплантации алмаза ионами обра-

зуются квазиодномерные упорядоченные стабильные структуры вдоль направления облучения – треки ионов с повышенной микроволновой электропроводностью. Показано, что наблюдаемая анизотропия ширины, амплитуды и g -фактора линии ЭПР в исследуемых образцах определяется главным образом направлением имплантации и образованием в алмазной матрице аксиально-симметричных структур с нететраэдрическим ближним порядком.

Исследован [57] электронный парамагнитный резонанс алмаза, синтезированного из изотопа углерода ^{13}C . При комнатной температуре наблюдается P1-центр (одионые атомы азота в C-форме) и широкая линия ($g = 2,003$, ширина $6,5$ мТл), связанная с магнитно-взаимодействующими атомами азота. При температуре жидкого азота дополнительно регистрируется парамагнитный центр W8. Сравнение характеристик центра W8 с его параметрами в образцах алмаза, имеющих обычный изотопный состав, позволяет подтвердить микроструктуру этого центра как связанного с примесными атомами Ni. Предложен механизм уширения линий P1-центра в результате сверхтонкого взаимодействия парамагнитного электрона с ядрами ^{13}C .

Легирование алмаза и алмазных пленок электрически активной примесью обычно осуществляется в процессе синтеза или имплантации ионов. Альтернативным методом введения примеси в алмаз является трансмутационное легирование. В [58] исследовались алмазные пленки, легированные ^{10}B с общей концентрацией $\sim 10^{20}$ см $^{-3}$. Облучение пленок проводилось в течение четырех недель в потоке тепловых нейтронов ($1,1 \cdot 10^{14}$ н/см 2 ·с) и быстрых нейтронов с $E > 0,1$ МэВ ($1,3 \cdot 10^{14}$ н/см 2 ·с). Концентрация атомов лития после облучения за счет реакции $^{10}B(n, \alpha)^7Li$ составляла $4,2 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$. Нейтронно-облученные образцы отжигались при 1000 °С в течение 8 ч в атмосфере аргона, а затем в вакууме в интервале температур $1300 \div 1600$ °С в течение 20 мин на каждой стадии отжига. Облучение нейтронами привело к появлению в спектре ЭПР линии с $g = 2,0015$ и шириной $2,27$ мТл, обусловленной оборванными C–C-связями, а также наблюдался сигнал от парамагнитного азота в C-форме (P1-центр) с большим временем релаксации ($> 10^{-5}$ с). Столь сильное уширение линии в спектре ЭПР объясняется присутствием атомов лития. После отжига при 1000 °С наблюдался сигнал с $g = 2,0023$ и шириной $0,21$ мТл, параметры которого не изменялись в процессе последующего отжига. При этом

сигнал парамагнитного азота (P1-центров) с большими временами релаксации оказался меньше уровня чувствительности спектрометра ($3 \cdot 10^{12}$ спин/мТл). После отжига алмазная пленка восстановила свои исходные параметры.

В [59–62] исследовались синтетические алмазы (массой до 0,5 карат), выращенные на аппаратах типа «разрезная сфера» на предприятии «Адамас-БГУ», и поликристаллические алмазные пленки, выращенные CVD-методом в легированной азотом углеводородной атмосфере. Впервые наблюдалось инвертирование сигнала ЭПР атомов азота в монокристаллах синтетического алмаза и поликристаллических алмазных пленках при комнатной температуре при увеличении мощности СВЧ-излучения (до 70 мВт в H_{102} -резонаторе). Улучшение структурного совершенства пленок (по данным комбинационного рассеяния света) приводит к уменьшению СВЧ-мощности, при которой происходит инвертирование сигнала (первой производной от резонансного поглощения СВЧ-излучения по магнитному полю). Инвертирование синфазного сигнала ЭПР (частота модуляции магнитного поля 100 кГц) обусловлено бистабильностью координации атома азота (P1-центра) в алмазной матрице [63]. Эффект инвертирования синфазного сигнала ЭПР атомов азота в C-форме (P1-центров) в монокристаллах синтетического алмаза и поликристаллических алмазных пленках используется для контроля их качества.

В результате проведенных исследований предложены механизмы образования углеродных кластеров и нанотрубок, разработаны физические основы синтеза новых углеродных материалов и активного управления их свойствами за счет использования ионно-лучевого и радиационного воздействия и электрохимического синтеза, установлены особенности структурирования углеродных материалов и влияние структурного фактора на механизм переноса электронов. Проведенный комплекс исследований показывает, что модифицирование полимеров ионной имплантацией, в том числе в сочетании с диффузионным легированием и термообработкой, позволяет не только формировать электропроводящие слои, магнитные и немагнитные тонкие металлические пленки, но и активно управлять их свойствами, что наряду с пластичностью и дешевизной делает их перспективными не только для создания масок при изготовлении интегральных микросхем, но и в качестве функциональных материалов для микро-, опто- и наноэлектроники.

1. Бубель О.Н., Вырко С.А., Кисляков Е.Ф., Поклонский Н.А. // Письма в ЖЭТФ. 2000. Т. 71. № 12. С. 741.
2. Поклонский Н.А., Кисляков Е.Ф., Бубель О.Н., Вырко С.А. // ЖПС. 2002. Т. 69. № 3. С. 283.
3. Поклонский Н.А., Кисляков Е.Ф., Бубель О.Н., Вырко С.А. // Вестн. Фонда фундамент. исслед. 2005. № 3. С. 18.
4. Poklonski N.A., Kislyakov E.F., Bubel' O.N., Vyrko S.A. // Nanomodeling / Ed. by A. Lakhtakia, S.A. Maksimenko. Proceedings of SPIE (the SPIE 49th Annual Meeting), Denver, Colorado USA, 2–6 August 2004. Vol. 5509 / SPIE. Bellingham, 2004. P. 179.
5. Поклонский Н.А. Точечные группы симметрии. Мн., 2003.
6. Поклонский Н.А., Кисляков Е.Ф., Федорук Г.Г., Вырко С.А. // ФТТ. 2000. Т. 42. № 10. С. 1911.
7. Ершова О.В., Лозовик Ю.Е., Попов А.М. // Там же. 2007. Т. 49. № 10. С. 1914.
8. Poklonski N.A., Kislyakov E.F., Kuzmin L. // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Reviews and Short Notes to Nanomeeting-2005, Minsk, 24–27 May 2005 / Ed. by V.E. Borisenko et al. Singapore, 2005. P. 235.
9. Жданок С.А., Горбатов С.В., Михайлов А.А. // Инж.-физ. журн. 2007. Т. 80. № 6. С. 44.
10. Жданок С.А., Горбатов С.В., Михайлов А.А. // Там же. 2008. Т. 81. № 2. С. 203.
11. Поклонский Н.А., Кисляков Е.Ф., Вырко С.А. // ФТП. 2003. Т. 37. № 6. С. 735.
12. Поклонский Н.А., Кисляков Е.Ф., Сагайдак Д.И. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. № 5. С. 17.
13. Sviridov D.V., Odzhaev V.B., Kozlov I.P. // Electrical and Optical Polymers Systems / Ed. by T. Wise. New York, 1997. P. 387.
14. Свиридов Д.В. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 4. С. 363.
15. Оджаев В.Б., Козлов И.П., Попок В.Н., Свиридов Д.В. Ионная имплантация полимеров. Мн., 1998.
16. Hnatowicz V., Kvitek J., Dzmuran R. // Czech. J. Phys. 1984. Vol. B 34. P. 1315.
17. Hnatowicz V., Kvitek J., Dzmuran R. // Chemické listy. 1985. № 79. S. 1017.
18. Оджаев В.Б., Свиридов Д.В., Карпович И.А., Понарядов В.В. Современные методы исследования конденсированных материалов: Курс лекций для студентов физ. и хим. фак. Мн., 2003.
19. Vacik J., Cervena J., Fink D. // Radiation Eff. Def. in Solids. 1997. Vol. 143. P. 139.
20. Vacik J., Hnatowicz V., Cervena J. // Nucl. Instr. and Meth. B. 2000. Vol. 166–167. P. 637.
21. Vacik J., Hnatowicz V., Cervena J. // Ibid. 1999. Vol. 148. P. 1126.
22. Козлов И.П., Оджаев В.Б., Карпович И.А. // ЖПС. 1998. Т. 65. № 3. С. 377.
23. Оджаев В.Б., Попок В.Н., Азарко И.И. Физика электропроводящих полимеров: Курс лекций для студентов физ. фак. Мн., 2000.
24. Odzhaev V.B., Azarko I.I., Karpovich I.A. // Mater. Letters. 1995. Vol. 23. P. 163.
25. Popok V.N., Odzhaev V.B., Kozlov I.P. // Nucl. Instr. and Meth. B. 1997. Vol. B 129. P. 60.

26. Azarko I.I., Hnatowicz V., Kozlov I.P. // Phys. Stat. Sol. (a). 1994. Vol. 146. № 2. P. K23.
27. Козлов И.П., Оджаев В.Б., Попок В.Н. // ЖПС. 1998. Т. 65. № 4. С. 562.
28. Popok V.N., Azarko I.I., Odzhaev V.B. // Nucl. Instr. and Meth. B. 2001. Vol. 178/1-4. P. 305.
29. Odzhaev V.B., Jankovsky O.N., Karpovich I.A. // Vacuum. 2001. Vol. 63. № 4. P. 581.
30. Азарко И.И., Карпович И.А., Козлов И.П. // Поверхность. 1999. № 11. С. 83.
31. Лукашевич М.Г., Попок В.Н., Оджаев В.Б. // Докл. НАН Беларуси. 2004. Т. 48. № 4. С. 42.
32. Popok V., Karpovich I., Odzhaev V., Sviridov D. // Nucl. Instr. and Meth. B. 1999. Vol. 148. P. 1106.
33. Azarko I.I., Karpovich I.A., Kozlov I.P. // Solid State Commun. 1995. Vol. 95. № 1. P. 49.
34. Поклонский Н.А. Ионизационное равновесие и прыжковая электропроводность в легированных полупроводниках. Мн., 2004.
35. Козлова Е.И., Янковский О.Н., Оджаев В.Б. // Вестн. БГУ. Сер. 1. 1998. № 3. С. 49.
36. Odzhaev V.B., Popok V.N., Kozlova E.I. // Nucl. Instr. and Meth. B. 2000. Vol. 166-167. P. 655.
37. Macková A., Hnatowicz V., Odzhaev V.B. // Surf. and Coat. Technol. 2002. Vol. 158-159. P. 395.
38. Popok V.N., Khaibullin R.I., Bazarov V.V. // Nucl. Instr. and Meth. B. 2002. Vol. 191. № 1-4. P. 695.
39. Popok V.N., Lukashevich V.G., Gorbachuk N.I. // Phys. Stat. Sol. (a). 2006. Vol. 203. № 7. P. 1545.
40. Popok V.N., Stepanov A.L., Odzhaev V.B. // J. Appl. Spectroscopy. 2005. Vol. 72. № 2. P. 229.
41. Башмаков И.А., Доросинец В.А., Капуцкий Ф.Н. // Перспектив. материалы. 2008. № 1. С. 51.
42. Поклонский Н.А., Горбачук Н.И. Основы импедансной спектроскопии композитов. Мн., 2005.
43. Lukashevich M.G., Batlle X., Labarta A. // Nucl. Instr. Meth. B. 2007. Vol. 257. № 1-2. P. 589.
44. Popok V.N., Odzhaev V.B., Azarko I.I. // Nucl. Instr. and Meth. B. 2000. Vol. 166-167. P. 660.
45. Тонкопленочный переключатель: Пат. С1 ВУ, МПКН 01L 29/51 / № 2259. И.А. Карпович, И.П. Козлов, В.Б. Оджаев. Заявл. 28.11.1994; Оpubл. 30.09.1998 // Афіцыйны бюл. / Дзярж. пат. камітэт Рэсп. Беларусь. 1998.
46. Sviridov D.V. // Chemical Problems of the Development of New Materials and Technologies. Minsk, 2003. P. 88.
47. Поклонский Н.А., Лапчук Т.М., Горбачук Н.И. // ФТП. 2005. Т. 39. № 8. С. 931.
48. Shevchenko E., Matiushenko E., Kochubey D. // Chem. Commun. 2001. № 4. P. 317.
49. Толстых П.В., Пузырев М.В., Азарко И.И. // Вестн. БГУ. Сер. 1. 2007. № 3. С. 22.
50. Азарко И.И., Козлов И.П., Козлова Е.И. // Вакуум. техника и технология. 1993. Т. 3. № 5-6. С. 20.
51. Хомич А.В., Варнин В.П., Теремецкая И.Г. // Неорг. материалы. 2005. Т. 41. № 8. С. 928.
52. Poklonski N.A., Kocherzhenko A.A., Benediktovitch A.I. // Phys. Stat. Sol. (b). 2006. Vol. 243. № 6. P. 1212.
53. Dobrinets I.A., Zaitsev A.M., Poklonski N.A., Wieck A.D. // Proc. of Eighth International Symposium on Diamond Materials, Paris, France, April 27 – May 2, 2003 / Electrochemical Society, 2003. Abs #522.
54. Хомич А.В., Поклонский Н.А., Лапчук Н.М. // ЖПС. 2007. Т. 74. № 4. С. 485.
55. Erchak D.P., Efimov V.G., Zaitsev A.M. // Nucl. Instr. Meth. B. 1992. Vol. 69. № 4. P. 443.
56. Drozdova E.N., Penina N.M., Varichenko V.S. // Proc. of 3rd Int. Symposium on Diamond Films, St. Petersburg, Russia, June 16–19, 1996 / Ed. by P.J. Gielisse et al. Lancaster, 1998. P. 367.
57. Ерчак Д.П., Мартинович В.А., Вариченко В.С. // Вакуум. техника и технология. 1994. Т. 4. № 2. С. 46.
58. Varichenko V.S., Melnikov A.A., Penina N.M. // Proc. of 3rd Int. Symposium on Diamond Films, St. Petersburg, Russia, June 16–19, 1996 / Ed. by P.J. Gielisse et al. Lancaster, 1998. P. 353.
59. Поклонский Н.А., Лапчук Н.М., Лапчук Т.М. // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 80. № 12. С. 880.
60. Поклонский Н.А. // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. № 7. С. 61.
61. Поклонский Н.А., Лапчук Т.М., Баев В.Г., Гусаков Г.А. // ЖПС. 2006. Т. 73. № 1. С. 9.
62. Poklonski N.A., Lapchuk N.M., Khomich A.V. // Chin. Phys. Lett. 2007. Vol. 24. № 7. P. 2088.
63. Поклонский Н.А., Кисляков Е.Ф., Бубель О.Н., Вyrко С.А. // Углеродные наноструктуры: Сб. науч. тр. Мн., 2006. С. 260.

Поступила в редакцию 29.12.08.