

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПЛЕНОК ОЛОВО-ФУЛЛЕРИТ, ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ БОРА

Л.В. Баран

Белорусский государственный университет,
220030, Минск, пр. Независимости, 4, e-mail: baran@bsu.by

Методами растровой электронной, атомно-силовой и электросиловой микроскопии и рентгенофазового анализа проведены исследования структуры, фазового состава и локальных электрических свойств двухслойных пленок олово-фуллерит, подвергнутых имплантации ионами В⁺ ($E = 80$ кэВ, $\Phi = 5 \cdot 10^{17}$ ион/см²). Установлено, что в результате ионной имплантации происходит перемешивание слоев олова и фуллерита, твердофазное взаимодействие, в результате которого формируется гетерофазная структура с неоднородными локальными электрическими свойствами.

Введение

Металлофуллеритовые пленки имеют широкую перспективу использования в наноэлектронике, нелинейной оптике, фотонике. Допирование фуллерита атомами различных металлов приводит к изменению его электрофизических свойств в широком диапазоне: от диэлектрических до сверхпроводящих [1, 2]. Получать нанокompозитные материалы на основе металлов и фуллеренов можно различными способами: методом конденсации из совмещенного атомно-молекулярного потока, путем термического отжига слоистых систем металл-фуллерит, сплавлением в тигле легкоплавких металлов и фуллеренов, ионной имплантацией и др.

Целью настоящей работы являлась исследование структурно-фазового состояния и локальных электрических свойств двухслойных пленок олово-фуллерит, имплантированных ионами бора.

Интерес к исследованиям пленок олово-фуллерит обусловлен возможной перспективой их использования в качестве анодного материала в литий-ионных аккумуляторах [3, 4].

Методика эксперимента

Пленки получены методом термического напыления в вакууме на установку ВУП-5М. В качестве подложек использовались окисленные монокристаллические кремниевые пластины с ориентацией поверхности (111). Сначала наносилась пленка фуллерита толщиной 150 нм, затем слой олова толщиной 130 нм. Исходные материалы С₆₀ и Sn имели чистоту не хуже, чем 99,9 % и 99,999 % соответственно.

Пленки имплантировались ионами бора с энергией 80 кэВ. Доза имплантации составила $5 \cdot 10^{17}$ ион/см² при плотности ионного тока 3,5 мкА/см². Фазовый состав пленок контролировался на дифрактометре «ДРОН – 4.13» в медном K_α - излучении. Методы атомно-силовой (АСМ) и электросиловой микроскопии (ЭСМ) использовались для исследования топографии поверхности и локальных электрических свойств пленок олово-фуллерит [5]. Измерения проводились на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 PRO (ЗАО «НТ-МДТ», Зеленоград, Россия). В качестве зондовых датчиков использовались стандартные проводящие кантилеверы для полуконтактных методов (NSG10/TiN, $\omega =$

266 кГц, коэффициент жесткости 11,5 Н/м, толщина покрытия TiN 20-30 нм, радиус закругления зонда 35 нм, электросопротивление 100 мкОм·см).

Результаты эксперимента

Свежесконденсированные пленки фуллерита имеют гранулированную структуру со средним размером гранул 80 нм (рис. 1а). При конденсации на слой С₆₀ олово образует зерна размером 300-600 нм, которые, срастаясь, создают сложную лабиринтную структуру (рис. 1б).

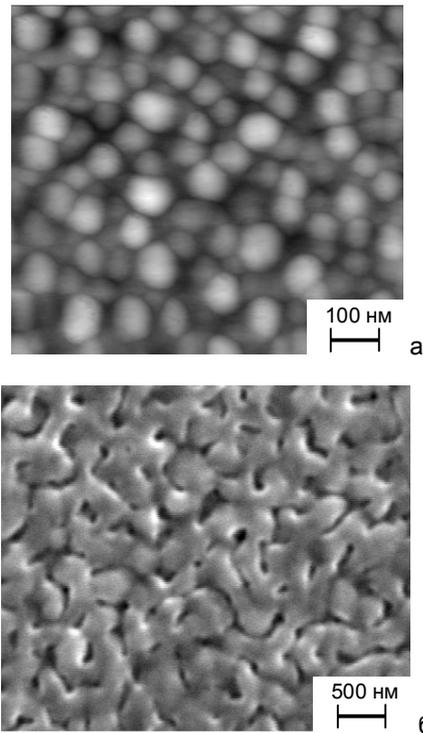


Рис. 1. Структура свежесконденсированных пленок фуллерита (а) и олова (б)

На рентгенограмме свежесконденсированных пленок олова представлено узкими интенсивными линиями (рис. 2), которые индицируются в тетрагональной сингонии (пространственная группа симметрии I4/amd). Параметры решетки олова, рассчитанные по центру тяжести линий (103) и (400), составляют $a = 0.5778$ нм, $c = 0.3194$ нм, что на 0.9 % больше и на 0.4 % мень-

ше, чем параметры a и c соответственно для эталона массивного олова β -модификации. При конденсации на фуллеритовый слой в пленке олова возникают внутренние механические напряжения, обусловленные несоответствием параметров решеток контактирующих материалов (фуллерита и олова), различием коэффициентов термического расширения ($\alpha_{C_{60}} = 40 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{Sn} = 30 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и структурными дефектами.

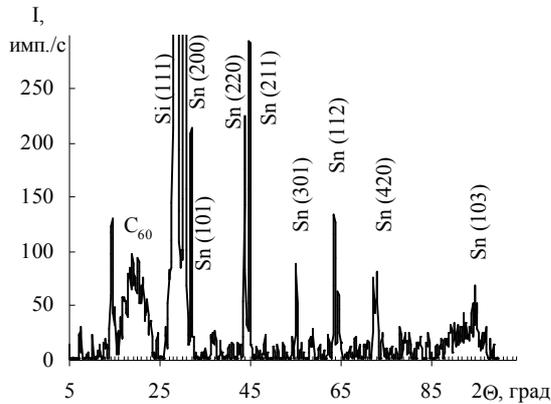


Рис. 2. Рентгенограмма свежеконденсированных пленок Sn – C₆₀

В области малых углов на рентгенограмме наблюдается гало, образованное линиями, соответствующими отражениям от плоскостей решетки фуллерита. Часть линий индицируется в гексагональной сингонии, хотя кристаллиты порошка, используемого для сублимации, имели ГЦК решетку. Трансформация ГЦК решетки в ГПУ обусловлена высокой скоростью осаждения молекул C₆₀ [6]. В слое фуллерита присутствуют напряжения сжатия, о чем свидетельствует смещение центра тяжести линий из положения равновесия в сторону больших углов.

Распределение электрических сил и емкости вблизи поверхности пленок олово-фуллерит однородно, о чем свидетельствует отсутствие контраста на ЭСМ-изображениях (рис. 3).

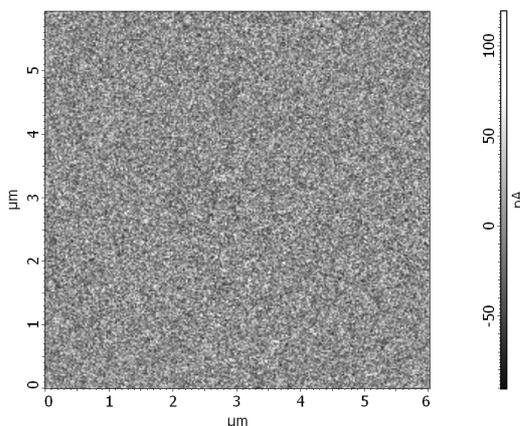


Рис. 3. ЭСМ-изображение распределения z -составляющей электрических сил вблизи поверхности свежеконденсированных пленок Sn – C₆₀

Импантация ионами бора пленок олово-фуллерит приводит к значительным структурно-

фазовым изменениям в пленках. На РЭМ-изображении пленок, полученном в отраженных электронах, хорошо видна двухфазность полученной структуры (рис. 4): светлые области соответствуют металлической фазе, темные — углеродной, причем размер структурных элементов углеродной фазы составляет 50-100 нм.

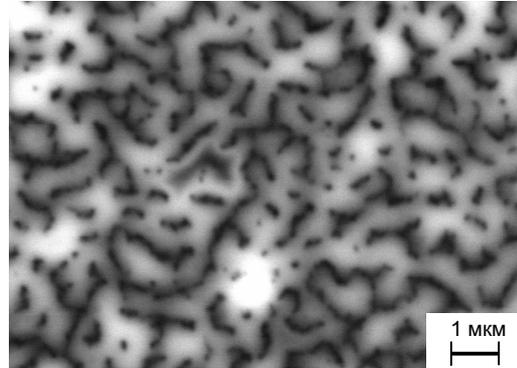


Рис. 4. Структура пленок олово-фуллерит, имплантированных ионами бора ($E = 80 \text{ кэВ}$, $\Phi = 5 \cdot 10^{17} \text{ ион/см}^2$)

На рентгенограммах имплантированных образцов уменьшается интенсивность линий, соответствующих дифракции рентгеновского излучения на решетке фуллерита (рис. 5), однако увеличивается интенсивность гало в области углов 85-100 град, что свидетельствует о значительном разупорядочении решетки фуллерита, так как нескоррелированные молекулы C₆₀ дают сигнал именно в этой области [7]. Пики олова становятся более узкими по сравнению с исходными образцами, происходит перераспределение их интенсивности, что обусловлено процессами рекристаллизации в процессе имплантации пленок.

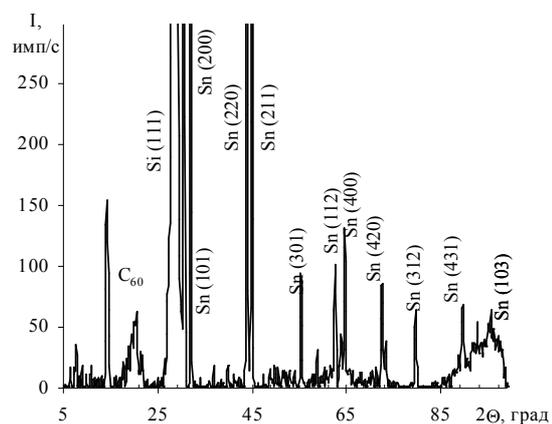


Рис. 5. Рентгенограмма пленок Sn – C₆₀ после имплантации ионов B⁺ ($E = 80 \text{ кэВ}$, $\Phi = 5 \cdot 10^{17} \text{ ион/см}^2$)

На ЭСМ-изображениях имплантированных пленок выделяются области с различной проводимостью, что свидетельствует о наличии разных фаз (рис. 6). Яркие области соответствуют фазе с большей проводимостью. Фуллерит обладает удельным электросопротивлением 10^7 Ом-см [2], белое олово — 10 мкОм-см . Следовательно, яркие области на ЭСМ-изображениях соответствуют

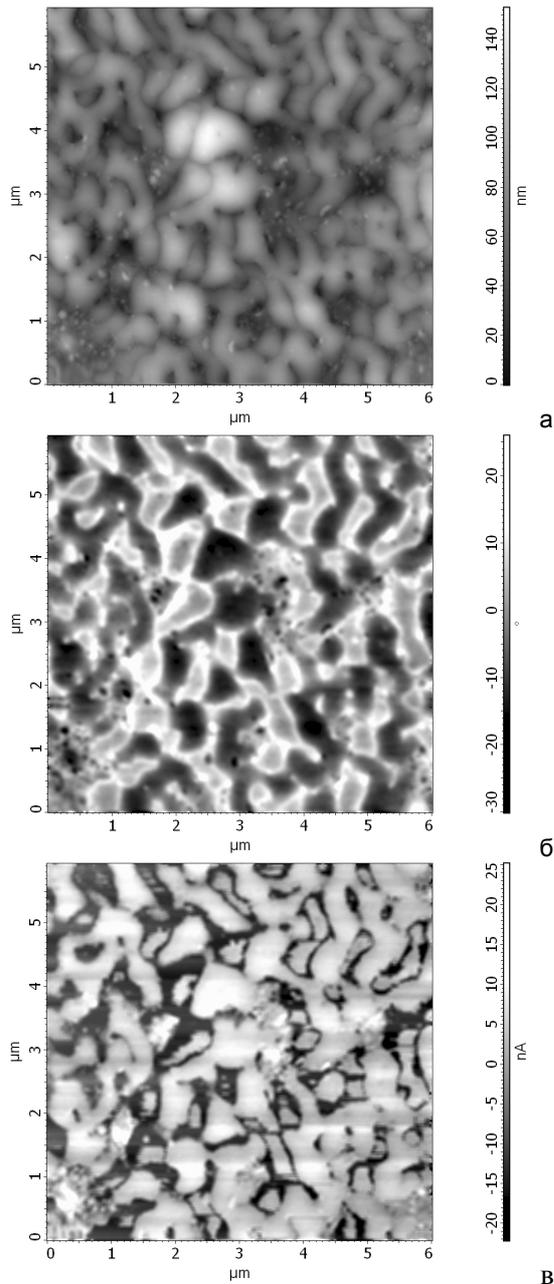


Рис. 6. Структура (а) и ЭСМ-изображения распределения z-составляющей электрических сил (б) и емкости (с) вблизи поверхности пленок олово-фуллерит после имплантации ионов B^+ ($E = 80$ кэВ, $\Phi = 5 \cdot 10^{17}$ ион/см 2)

MODIFICATION OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF TIN – FULLERITE FILMS IRRADIATED BY BORON IONS

Luidmila Baran

Belarusian State University, Nezavisimosti Av. 4, Minsk 220030, Belarus

e-mail: baran@bsu.by

By methods of raster electronic, atomic force and electronic force microscopy and X-ray diffraction the research of change of structure, phase composition, and local electronic properties of the tin – fullerite films, subjected to implantation by B^+ ions ($E = 80$ keV, $F = 5 \cdot 10^{17}$ ions/cm 2) are submitted. It is established, that as a result of Boron ion implantation of two-layered tin – fullerite films, tin and fullerite interdiffusion on surfaces, that is the solid-phase interaction and as a result of which forms the heterophase with heterogeneous local electric properties.

фазе, обогащенной металлом. Измерения емкости системы зонд-образец имплантированных пленок коррелируют с распределением z-составляющей электрических сил (рис. 6).

Полученные распределения емкости, z-составляющей электрических сил дают наглядную качественную характеристику локальных электрических свойств образцов. Появление ярких областей на изображениях емкости свидетельствует о присутствии диэлектрической фазы на поверхности. Этой фазой может быть фуллерит или фуллеренсодержащая фаза.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что при конденсации на окисленный монокристаллический кремний атомов олова и молекул фуллерена формируется гранулированная структура пленки фуллерита гексагональной модификации со средним размером гранул 80 нм и лабиринтоподобная структура тетрагонального олова с характерными размерами структурных элементов 500 нм.

Ионная имплантация бором двухслойных пленок олово – фуллерит приводит к перемешиванию слоев и рекристаллизации пленок, за счет чего образуется гетерофазная структура с неоднородными локальными электрическими свойствами.

Список литературы

1. Елецкий А.В. // Успехи физ. наук. - 2000. - Т. 170. - 2. - С. 113-142.
2. Сидоров Л.Н. и др. Фуллерены. – М.: Экзамен, 2004. – 688 с.
3. Wei-Ming Zhang, Jin-Song Hu, Yu-Guo Guo, Shu-Fa Zheng, Liang-Shu Zhong, Wei-Guo Song, Li-Jun Wan. // Advanced Materials. - 2008. - V. 20. - 6. - P. 1160.
4. Guanglei Cui, Yong-Sheng Hu, Linjie Zhi, Dongqing Wu, Ingo Lieberwirth, Joachim Maier, Klaus Müllen. // Small. 2007. - V. 3. - 12. - P. 2066.
5. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. – М.: Техносфера, 2004. – 144 с.
6. Baran L.V. // Crystallography Reports. – 2006. - V. 51. – 4. - P. 690.
7. Королев Ю.М. и др. // Докл. АН. – 2000. – Т. 374. – 1. – С. 74.