

УДК 541.67

ТВЕРДОФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ПЛЕНКАХ ФУЛЛЕРИТ–ВИСМУТ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ОТЖИГЕ

© 2019 г. Л. В. Баран*, **

Белорусский государственный университет,
220030 Минск, Республика Беларусь

*E-mail: brlv@mail.ru

**E-mail: baran@bsu.by

Поступила в редакцию 12.12.2018 г.

После доработки 28.01.2019 г.

Принята к публикации 05.02.2019 г.

Методами атомно-силовой микроскопии и рентгеноструктурного анализа исследовано изменение структуры, шероховатости поверхности и фазового состава тонких пленок фуллерит–висмут, осажденных на подложки из окисленного монокристаллического кремния, при термическом воздействии в вакууме. Установлено, что свежесоздаваемые пленки висмута имеют поликристаллическую структуру в виде тонких пластинок со средней арифметической шероховатостью поверхности 13.72 нм. Термический отжиг при 490 К приводит к незначительной рекристаллизации пленок и уменьшению средней арифметической шероховатости до 12.74 нм. После термического воздействия при 540 К средняя арифметическая шероховатость пленок составляет 10.32 нм, кристаллиты приобретают форму глобул со средним размером 100 нм, на рентгенограммах появляются новые рентгеновские рефлексы, свидетельствующие об образовании фуллерида висмута.

Ключевые слова: тонкие пленки, фуллерит–висмут, фазообразование, атомно-силовая микроскопия, шероховатость поверхности.

DOI: 10.1134/S0207352819080031

ВВЕДЕНИЕ

Молекулы фуллеренов являются сильными акцепторами электронов, благодаря чему образуют новые соединения – фуллериды металлов [1]. На сегодняшний день наиболее изученными являются свойства фуллеридов щелочных и щелочноземельных металлов. Допирование фуллерита атомами щелочных металлов приводит к появлению металлического характера проводимости, а при понижении температуры – к высоко-температурной сверхпроводимости (например, для K_3C_{60} $T_c = 19$ К, для Rb_3C_{60} $T_c = 29$ К) [2].

Вследствие большой энергии связи между атомами не щелочных металлов формирование фуллеридов с такими металлами затруднено и требует особых условий эксперимента. Так, при совместном осаждении паров компонентов в вакууме методом спектроскопии комбинационного рассеяния света обнаружено взаимодействие между молекулами фуллерена и атомами некоторых переходных (Co, Ni, Pd) [3–5] и карбидообразующих (Ti, Nb) [6, 7] металлов.

В ряде работ сообщается о синтезе фуллеридов с полуметаллами (In, Sn, Sb, Te). Такие системы проявляют повышенные значения проводимости при сохранении ее полупроводникового характе-

ра, однако структура указанных фуллеридов не была идентифицирована [8, 9].

Целью работы является установление закономерностей изменения структуры и фазового состава двухслойных пленок фуллерит–висмут, подвергнутых термическому отжигу в вакууме.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки фуллерит–висмут получены методом резистивного испарения в вакууме на установке ВУП–5М при давлении остаточных паров воздуха в камере 1.3×10^{-3} Па. В качестве подложек использовались окисленные монокристаллические пластины кремния с ориентацией поверхности (111). Пленки фуллерита толщиной 600 нм и висмута толщиной 400 нм осаждались на неподогреваемые подложки последовательно в одном цикле, без разгерметизации вакуума, чтобы избежать воздействия кислорода на фуллеритовый слой. Для напыления использовался фуллеритовый порошок C_{60} чистоты 99.9% и висмут химической чистоты. Сублимация фуллеренов осуществлялась из эффузионной танталовой ячейки при температуре 870 К. Термический отжиг пленок фуллерит–висмут осуществлялся в малоинерционной

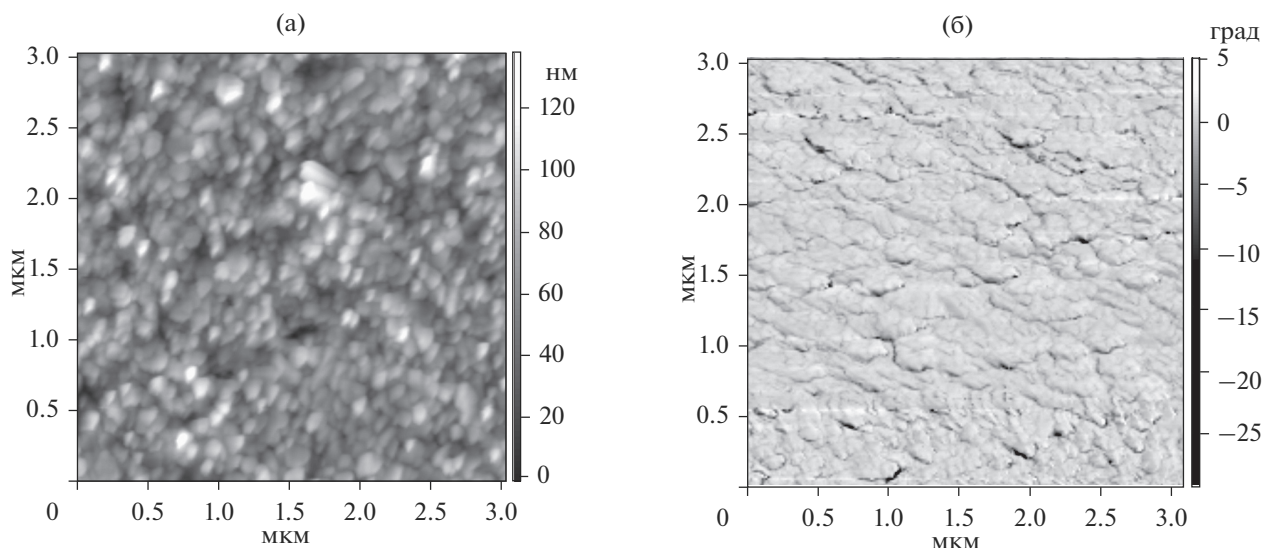


Рис. 1. АСМ-изображения свежеосажденных пленок фуллерит–висмут: а – в режиме топографии, б – в режиме фазового контраста.

вакуумной печи при 490 и 540 К в течение 2 ч, при этом давление остаточных паров не превышало значения 2.7×10^{-3} Па. Исследование топографии поверхности пленок проводилось методом атомно-силовой микроскопии на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro в режиме амплитудно-частотной модуляции [10]. Использовались кантилеверы висцерного типа с радиусом закругления кончика иглы 1–3 нм. Основные параметры шероховатости пленок рассчитывались по области сканирования 5×5 мкм в пяти разных точках образца. Фазовый состав пленок контролировался с помощью многофункционального дифрактометра Ultima IV в геометрии параллельного пучка. Спектры комбинационного рассеяния (КР) света регистрировались с помощью спектрально-аналитического комплекса на базе конфокального микроскопа Nanofinder. Для возбуждения образца применялось лазерное излучение с длиной волны $\lambda = 473$ нм. Во избежание фотоиндуцированных изменений в образцах мощность лазера ослаблялась с помощью фильтров до значений менее 0.5 Вт/см².

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Методом атомно-силовой микроскопии установлено, что пленки висмута, осажденные на пленку фуллерита, имеют вид пластинчатых кристаллов (рис. 1). Длина кристаллов варьируется от 30 до 180 нм, а толщина от 5 до 20 нм. Среднее аспектное соотношение длина/толщина составляет около 10. Средняя шероховатость поверхности, измеренная по 10 наибольшим высотам, составляет 69.3 нм, при этом средняя арифметическая шероховатость не превышает 13.72 нм. Пленка рыхлая, латеральный размер пор составляет 50–200 нм (темные области на изображении ре-

льефа поверхности (рис. 1а)), но фаза фуллерита на поверхности не наблюдается, о чем свидетельствует отсутствие контраста на изображении поверхности пленки, снятом в режиме фазового контраста (рис. 1б).

На рентгенограмме свежеосажденных пленок фуллерит–висмут присутствует большинство линий висмута ромбической модификации (пр. гр. $R\bar{3}m$, параметр решетки 0.4745 нм) в заданном интервале углов 2θ , что свидетельствует о поликристаллической структуре пленки (рис. 2). Однако анализ интегральной интенсивности рентгеновских рефлексов показал, что наблюдается преимущественная ориентация кристаллитов (003), что свидетельствует о текстурированности пленок висмута. Дифракционных рефлексов от фуллеритовой фазы на спектре не наблюдается, что обусловлено поглощением рентгеновского излучения пленкой висмута толщиной 400 нм, покрывающей слой фуллерита, и нанокристаллической структурой осажденной пленки фуллерита [11]. На вставке рис. 2 приведена рентгенограмма пленки C_{60} без покрывающего слоя висмута, на которой фуллеритовая фаза представлена рентгеновскими пиками небольшой интенсивности и гало в области углов $2\theta = 15$ –22 град, что подтверждает мелкодисперсность пленки C_{60} .

После термического отжига при $T = 490$ К незначительно увеличиваются размеры кристаллитов: длина до 100–170 нм, толщина до 30 нм (рис. 3), при этом среднее аспектное соотношение длина/толщина уменьшается до 6. Пленка уплотняется, утолщаются кристаллы. Средняя шероховатость поверхности, измеренная по 10-ти наибольшим высотам, составляет 64.7 нм, при этом средняя арифметическая шероховатость уменьшается до 12.74 нм.

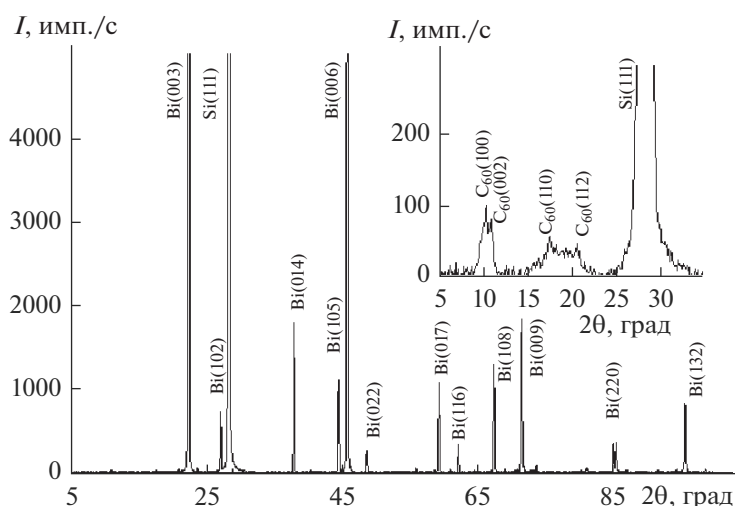


Рис. 2. Рентгенограмма свежеосажденных пленок фуллерит–висмут (на вставке рентгенограмма пленки фуллерита без слоя висмута).

После отжига при $T = 540$ К кристаллы теряют огранку, имеют глобулярную форму со средним латеральным размером 100 нм (рис. 4). Шероховатость поверхности, измеренная по 10-ти наибольшим высотам, составляет 64.2 нм, при этом средняя арифметическая шероховатость уменьшается до 10.32 нм. На АСМ-изображении распределения фазового сдвига колебаний кантилевера по поверхности пленок наблюдается контраст, свидетельствующий о неоднородности свойств различных участков пленки, что может быть обусловлено образованием новых фаз в системе фуллерит–висмут или выходом фуллеритовой фазы на поверхность (рис. 4б).

Как показал анализ рентгенограмм пленок после термического воздействия отжиг при 490 К не приводит к заметным изменениям фазового состава, лишь незначительно увеличивается интен-

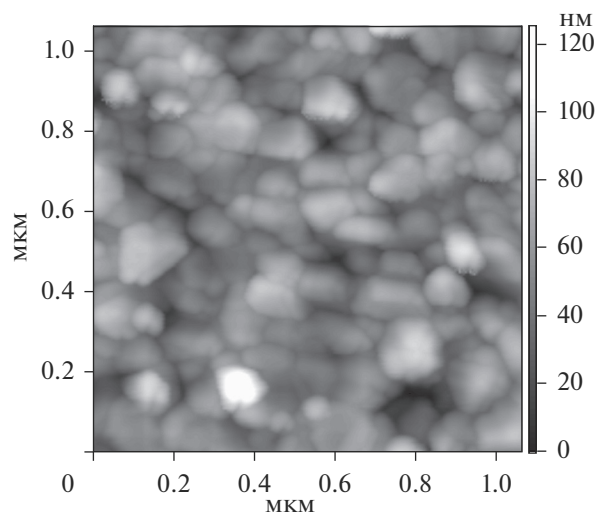


Рис. 3. АСМ-изображения пленок фуллерит–висмут после термического отжига при $T = 490$ К.

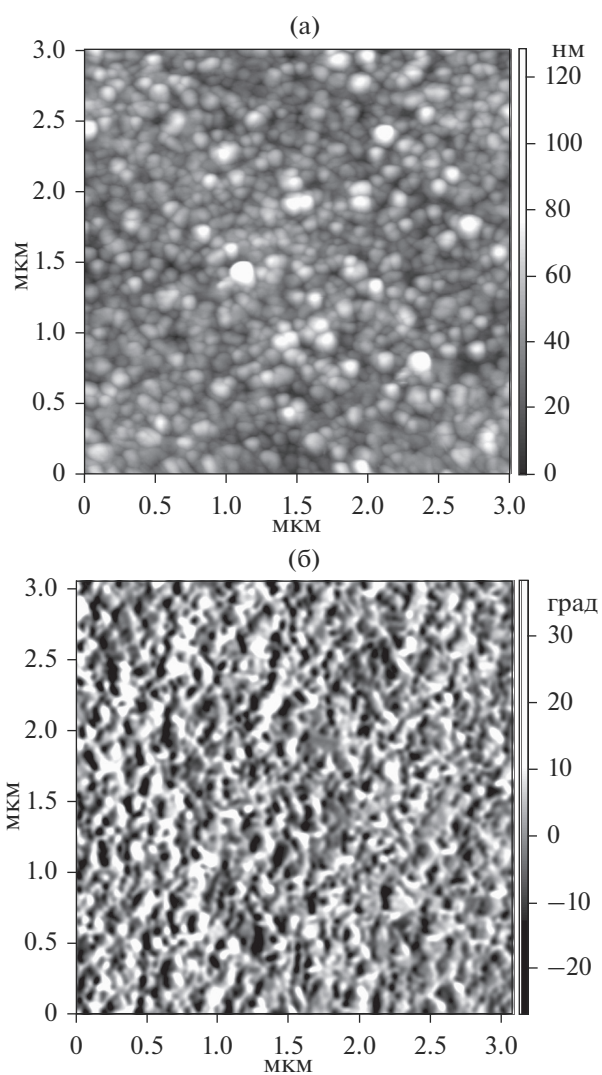


Рис. 4. АСМ-изображения пленок фуллерит–висмут после термического отжига при $T = 540$ К: а – в режиме топографии, б – в режиме фазового контраста.

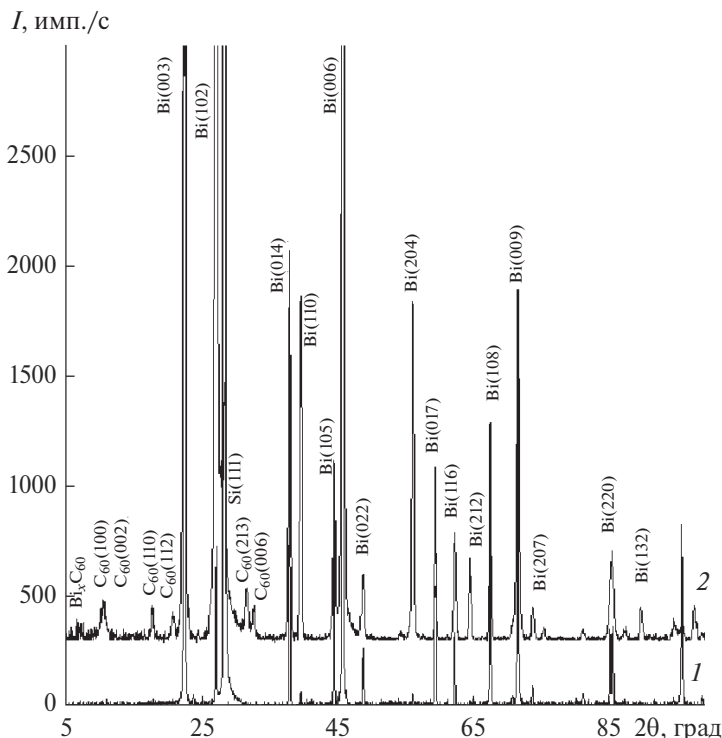


Рис. 5. Рентгенограммы пленок фуллерит–висмут после термического отжига: 1 – при $T = 490$ К, 2 – при $T = 540$ К.

сивность рефлексов висмута за счет протекающей рекристаллизации.

На рентгенограмме пленок, отожженных при 540 К (рис. 5), в области малых углов появляются рефлексы, соответствующие дифракции рентгеновского излучения на плоскостях кристаллической решетки фуллерита гексагональной модификации (пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$, параметры решетки составляют $a = 1.0020$ нм, $c = 1.638$ нм) [12]. Однако соотношение интенсивностей отражений от ГПУ-фазы данного композита не соответствует значениям, характерным для чистого фуллерита. Тот факт, что наиболее сильной линией на ди-

фрактограмме является отражение (002), свидетельствует о формировании структуры, в которой часть атомов висмута занимает октаэдрические пустоты кристаллической решетки фуллерита [13]. Авторы работы [13] показали, что наличие примеси в пустотах кристаллической решетки фуллерита существенным образом влияет на вид дифракционной картины, приводя к значительному изменению соотношения интенсивностей рентгеновских отражений. С целью количественного определения степени влияния внедренной в фуллерит примеси на вид дифракционной картины теоретически рассчитаны и построены концен-

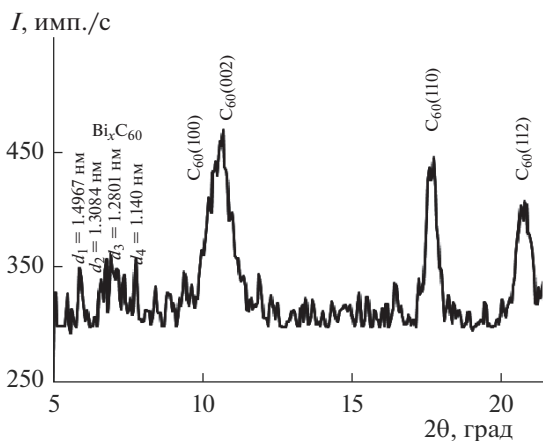


Рис. 6. Фрагмент рентгенограммы пленок фуллерит–висмут после термического отжига при $T = 540$ К.

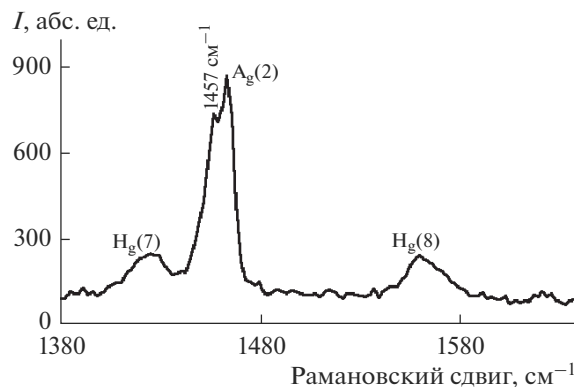


Рис. 7. Спектр комбинационного рассеяния света пленок фуллерит–висмут после термического отжига при $T = 540$ К.

традиционные зависимости интенсивностей рентгеновских отражений для модельных систем фуллерита с атомами висмута в междоузлиях кристаллической решетки.

Как видно из рис. 6, отражения от плоскостей C_{60} (111), (201) и (321) расщеплены, что свидетельствует об искажении кристаллической решетки фуллерита за счет внедрения атомов висмута в междоузлия. В области $2\theta = 6-8$ град наблюдается ряд линий с межплоскостными расстояниями 1.4967, 1.3084, 1.2801, 1.1140 нм, которые (предположительно) соответствуют отражениям рентгеновского излучения от плоскостей кристаллической решетки новой фазы Bi_xC_{60} с параметрами решетки, большими, чем параметры решетки чистого фуллерита. Твердофазное взаимодействие между атомами висмута и фуллеритом подтверждается и методом комбинационного рассеяния света. Так, наличие плеча 1457 см^{-1} у Ag(2)-линии (рис. 7), отвечающей за симметричные колебания пентагонов молекулы C_{60} , свидетельствует о переносе электронов от атома металла на молекулу, как показано в работе [14].

Отражения от плоскостей кристаллической решетки висмута также претерпевают изменения. Появляются рентгеновские линии висмута (110), (204), (212) и (207), отсутствующие на рентгенограммах свежесоздаваемых пленок, а также уменьшается интенсивность линий (003). Соотношение интенсивностей главных рентгеновских максимумов становится близким к литературным значениям, характерным для рентгенограмм от порошкового висмута.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что при осаждении пленок висмута толщиной 400 нм на подслое фуллерита толщиной 600 нм формируются пластинчатые нанокристаллиты металла со средней длиной 120 нм и толщиной 12 нм и преимущественной ориентацией (003), при этом средняя арифметическая шероховатость пленок составляет 13.72 нм. Термический отжиг пленок при $T = 490$ К приводит к незначительному увеличению размера кристаллитов за счет рекристаллизации. В результате отжига пленок фуллерит-висмут при температуре 540 К формируется гетерофазная глобулярная структура со средним латеральным размером структурных элементов 100 нм и арифметической шероховатостью поверхности 10.32 нм, содержащая кристаллиты чистого висмута, новой фазы Bi_xC_{60} и интеркалированный атомами висмута фуллерит.

нок фуллерит-висмут при температуре 540 К формируется гетерофазная глобулярная структура со средним латеральным размером структурных элементов 100 нм и арифметической шероховатостью поверхности 10.32 нм, содержащая кристаллиты чистого висмута, новой фазы Bi_xC_{60} и интеркалированный атомами висмута фуллерит.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидоров Л.Н. Фуллерены. М.: Издательство "Экзам-мен", 2004. 688 с.
2. Nomura Y, Sakai S., Capone M., Arita R. // J. Phys.: Condens. Matter. 2016. V. 28. P. 153001. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/15/153001>
3. Rymarczyk J., Czerwosz E., Kozłowski M. et al. // Polish J. Chemical Technology. 2014. V. 16. № 3. P. 18. <https://doi.org/10.2478/pjct-2014-0044>
4. Salvan G., Pacurariu R., Li W. et al. // App. Phys. A: Materials Science & Processing. 2011. V. 103. № 2. P. 433. <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6359-3>
5. Lavrentiev V., Stupakov A., Pokorný J. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2015. V. 48. P. 335002. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/33/335002>
6. Talyzin A.V., Jansson U. // Thin Solid Films. 2003. V. 429. P. 96. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00278-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00278-5)
7. Xiu Liu, Yajie Jia, Lijun Guo et al. // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2005. V. 87. P. 5. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.09.011>
8. Кульбачинский В.А., Кытин В.Г., Бланк В.Д. и др. // Физика и техника полупроводников. 2011. Т. 45. № 9. С. 1241.
9. Ke N., Cheung W.Y., Wong S.P. et al. // Carbon. 1997. V. 35. № 6. P. 759. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00032-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00032-8)
10. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: Техносфера, 2004. 144 с.
11. Баран Л.В. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2010. № 9. С. 84.
12. Архангельский И.В., Скокан Е.В., Великодный Ю.А. и др. // ДАН. 1998. Т. 363. № 4. С. 494.
13. Дроздов А.Н., Вус А.С., Пуха В.Е. и др. // Физическая инженерия поверхности. 2009. Т. 7. № 1-2. С. 142.
14. Kuzmany H., Matus M., Burger B., Winter J. // Adv. Mater. 1994. № 6. P. 731. <https://doi.org/10.1002/adma.19940061004>

Solid-Phase Interaction in Fullerite-Bismute Films at Thermal Annealing

L. V. Baran

The change in the structure, surface roughness and phase composition of thin fullerite-bismuth films deposited on substrates from oxidized single-crystalline silicon under thermal action in vacuum was studied using atomic-force microscopy and X-ray diffraction analysis. It is established that as-deposited bismuth films have a polycrystalline structure in the form of thin plates with an average arithmetic roughness of 13.72 nm. Thermal annealing of films at 490 K results in fractional recrystallization of the films and a decrease in the average arithmetic roughness to 12.74 nm. After thermal action at 540 K, the average arithmetic roughness of the films is 10.32 nm, the crystallites take the form of globules with a size of 100 nm, new X-ray reflections appear on the roentgenograms that indicate the formation of bismuth fulleride.

Keywords: thin films, fullerite-bismuth, phase formation, atomic force microscopy, surface roughness.