

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 539.216.2

ВЛИЯНИЕ АТОМНОЙ ДОЛИ МЕТАЛЛА НА ШЕРОХОВАТОСТЬ  
ПОВЕРХНОСТИ И ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ  
ПЛЕНОК ФУЛЛЕРИТ–ВИСМУТ

© 2022 г. Л. В. Баран\*

Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, Минск, 220030 Беларусь

\*e-mail: baran@bsu.by

Поступила в редакцию 04.02.2021 г.

После доработки 11.02.2021 г.

Принята к публикации 29.09.2021 г.

Методами атомно-силовой и растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, рентгенофазового анализа и комбинационного рассеяния света исследованы морфология поверхности, элементный и фазовый состав, а также электросопротивление пленок фуллерит–висмут с разной атомной долей металла (2–5%), полученных из совмещенного атомно-молекулярного потока на подложках из окисленного монокристаллического кремния. Установлена зависимость размера структурных элементов, основных параметров шероховатости поверхности, фазового состава и электросопротивления пленок от атомной доли висмута.

*Ключевые слова:* атомно-силовая микроскопия, пленки фуллерит–висмут, фазовый состав, шероховатость пленки, удельное электросопротивление

DOI: 10.31857/S004418562201003X

## ВВЕДЕНИЕ

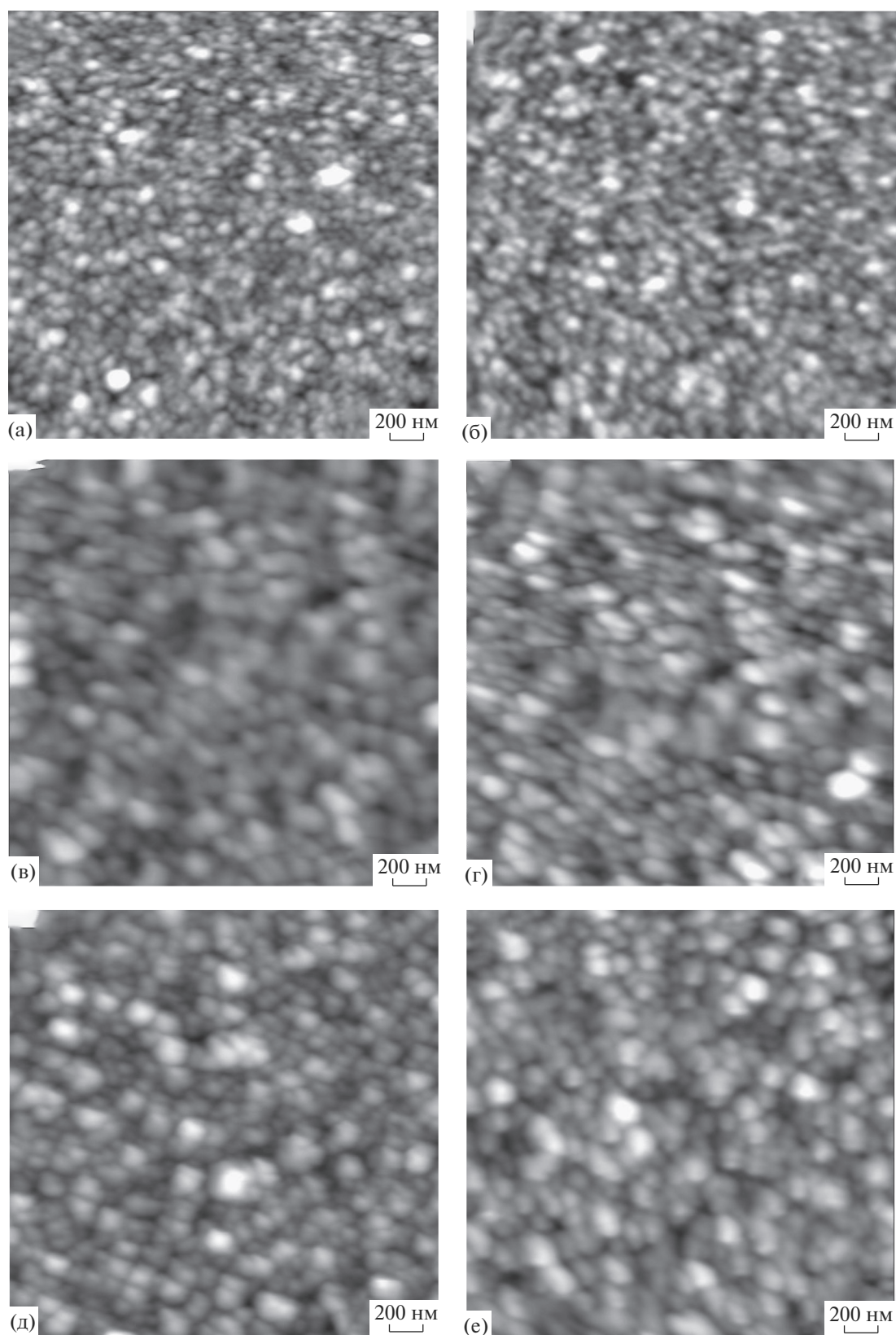
Эксплуатационные свойства готовых изделий определяются многими факторами, среди которых можно выделить шероховатость поверхности. В связи с созданием новых технологий обработки материалов особую актуальность приобретают проблемы формирования качества поверхности. Они отчетливо проявляются в области нанотехнологий, для которых шероховатость рассматривается не как вторичная характеристика, являющаяся откликом структуры поверхностного слоя на воздействие того или иного физического процесса (как в обработке резанием, например), а как свойство самой структуры, тем более что размеры модифицированных слоев сопоставимы с длиной свободного пробега в них электронов.

Известно, что осаждение пленок из паровой фазы представляет собой сложный многостадийный процесс, включающий стадии массо- и теплопереноса, адсорбции и десорбции, а также стадии формирования твердой фазы и кристаллизации. Различные типы структур, возникающие на поверхности, определяются преобладанием термодинамически неустойчивых или равновесных состояний. Существенный вклад в образование поверхностных структур разного типа вносят несовершенства строения подложки, на которую конденсируется пленка, и которые в свою оче-

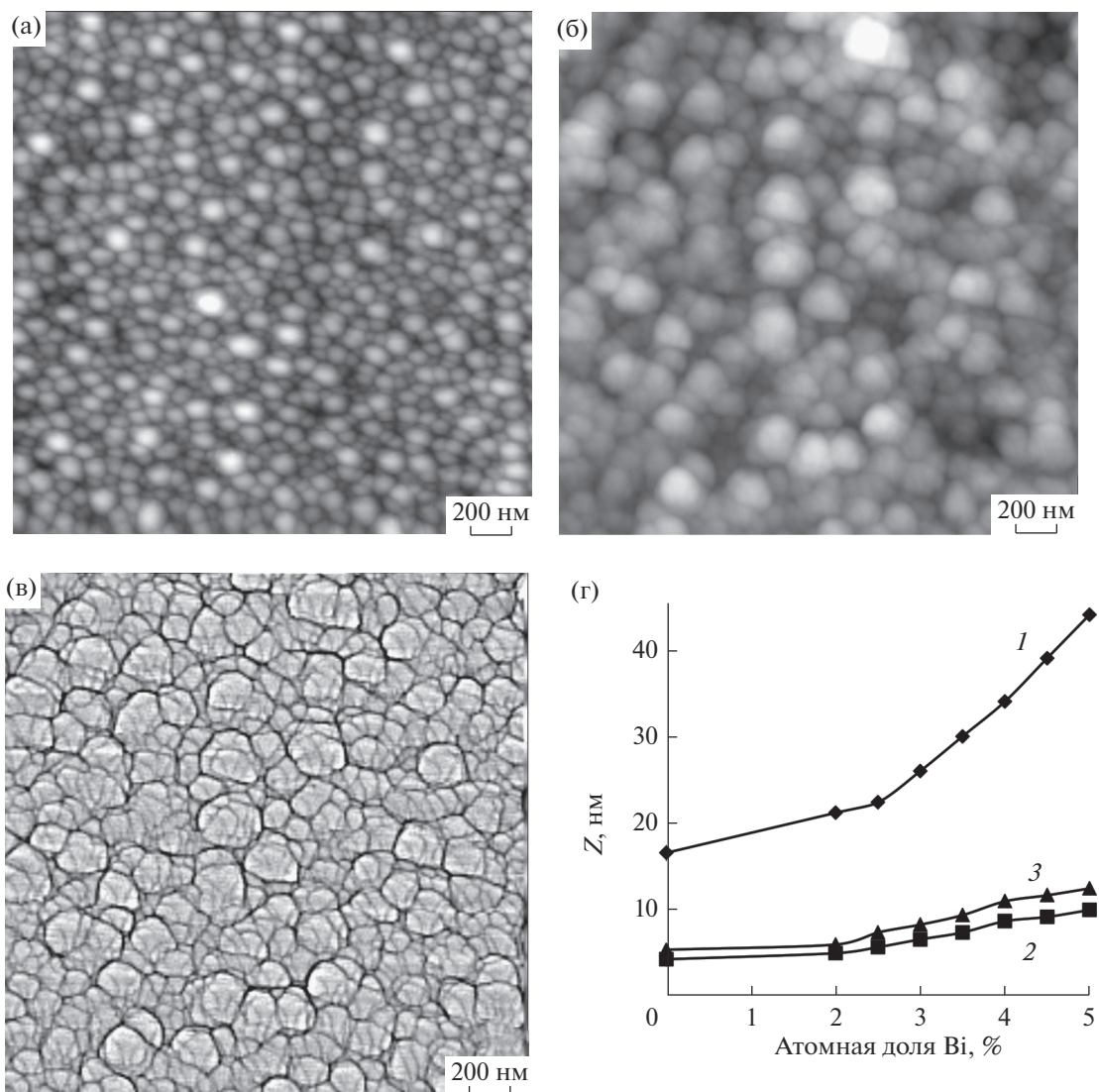
редь влияют на плотность и равномерность распределения элементов рельефа по площади, а также технологические параметры осаждения (степень вакуума, скорость распыления материала, температура подложки и др.).

Интерес к исследованию пленочных структур фуллерит–металл обусловлен рядом их привлекательных свойств: высокотемпературной сверхпроводимостью [1–3], нелинейными оптическими свойствами [4–7], возможностью варьировать в широком диапазоне электрическими и механическими свойствами [8–15]. Благодаря способности сублимировать при достаточно низких температурах фуллерит является весьма перспективным материалом для получения на его основе пленочных покрытий в вакууме, а большой размер междоузельных и внутримолекулярных пустот в кристалле фуллерита позволяет внедрять в них практически любой элемент таблицы Менделеева и получать материалы с новыми свойствами – фуллериды [16–20].

Целью работы является исследование зависимости шероховатости поверхности, структурно-фазового состояния и удельного электросопротивления пленок фуллерит–висмут от атомной доли металла.



**Рис. 1.** АСМ-изображения морфологии поверхности пленок фуллерит–висмут с разной атомной долей металла: (а) 2; (б) 2.5; (в) 3; (г) 3.5; (д) 4; (е) 4.5%.



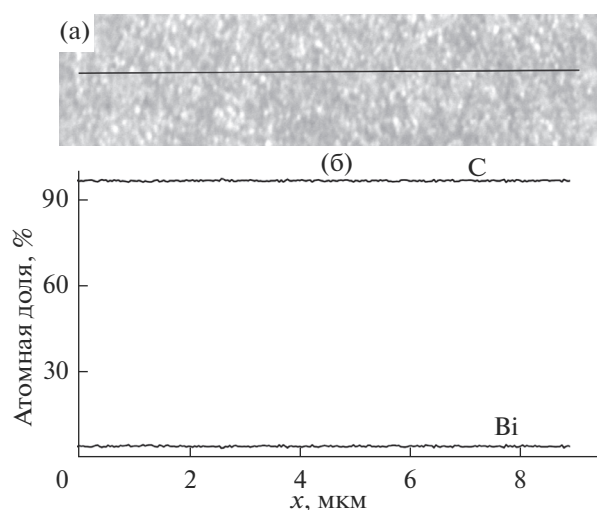
**Рис. 2.** АСМ-изображения морфологии поверхности пленок фуллерита (а), фуллерит–висмут с атомной долей металла 5% до (б) и после применения фильтра Лапласа (в); изменение основных параметров шероховатости пленок от атомной доли висмута (г): 1 – средняя шероховатость; 2 – среднеарифметическая шероховатость; 3 – среднеквадратичная шероховатость.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методом термического напыления в вакууме на установке ВУП-5М получены пленки фуллерит–висмут с атомной долей металла 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5 и 5%. Из совмещенного атомно-молекулярного потока пленки конденсировались на подложки из окисленного монокристаллического кремния с ориентацией поверхности (111). В качестве исходных компонентов использовались фуллереновый порошок  $C_{60}$  чистоты 99.9% и висмут химической чистоты. Атомная доля металла задавалась массой навески, а затем контролировалась методом рентгеноспектрального микроанализа с помощью безазотного энерго-

дисперсионного микроанализатора Aztec Energy Advanced X-Max 80 (Oxford Instruments, Великобритания). Погрешность определения концентрации висмута составила не более 0.05%. Давление остаточных паров газа в вакуумной камере при получении образцов не превышало значения  $1.3 \times 10^{-3}$  Па. Сублимация фуллеренов происходила из танталовой лодочки в диапазоне температур 750–900 К. Толщина полученных пленок фуллерит–висмут с разной атомной долей металла составила 1 мкм.

Метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) использовался для исследования морфологии поверхности и определения основных параметров



**Рис. 3.** Морфология поверхности пленок фуллерит–висмут с атомной долей металла 3% (а) и распределение элементов вдоль линии (б).

шероховатости пленок фуллерит–висмут. Измерения проводились на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro (NT-MDT, Россия). При проведении измерений в качестве зондовых датчиков использовались стандартные кантилеверы для бесконтактных методов с резонансной частотой  $\omega = 230$  кГц и коэффициентом жесткости 15.1 Н/м. Радиус кривизны кончика иглы составлял менее 10 нм. Фазовый анализ образцов проводился на многофункциональном рентгеновском дифрактометре Ultima IV (Rigaku, Япония). Структура пленок определялась на растровом электронном микроскопе LEO 1455 VP (Carl Zeiss, Германия). Для обнаружения твердофазного взаимодействия между молекулами  $C_{60}$  и атомами висмута изучались спектры комбинационного рассеяния, полученные с помощью спектрально-аналитического комплекса на базе конфокального микроскопа Nanofinder (СП ЛОТИС ТИИ, Беларусь, и Tokyo Instruments Inc., Япония). Для возбуждения образца использовалось лазерное излучение с длиной волны  $\lambda = 532$  нм. Мощность лазера была ослаблена с помощью фильтров до значений менее  $0.5$  Вт/см<sup>2</sup>, чтобы избежать фотоиндуцированных изменений в образцах и их разогрева. Электрическое сопротивление пленок измеряли четырехзондовым методом на приборе Jandel RM3000 Test Unit (Jandel Engineering Limited, Великобритания). Значения поверхностного электрического сопротивления фиксировались прямыми показаниями, затем они пересчитывались в значения удельного электрического сопротивления.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом АСМ в режиме амплитудно-частотной модуляции [21] установлено, что пленки фуллерит–висмут с атомной долей металла 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5 и 5% имеют нанокристаллическую структуру (рис. 1, 2). По сравнению с чисто фуллеритовой пленкой размер структурных элементов пленок  $C_{60} - 2$  ат. % Bi уменьшается почти в 2 раза: от 80 нм в пленках  $C_{60}$  до 45 нм в пленках  $C_{60} - 2$  ат. % Bi (рис. 1а, 2а). Такое уменьшение размера структурных элементов может быть объяснено высокими скоростями диффузии компонентов в процессе конденсации, вследствие чего атомы висмута диффундируют на границы растущих зерен фуллерита и формируют отдельные сегрегации, тем самым препятствуя дальнейшему росту зерен  $C_{60}$ . При дальнейшем увеличении содержания металла в пленках размер структурных элементов увеличивается и достигает в среднем 100 нм в пленках  $C_{60} - 4.5$  ат. % Bi.

В пленках с атомной долей висмута 5% на поверхности наблюдаются крупные глобулы диаметром 150–300 нм, однако, используя соответствующий фильтр Лапласа программы обработки изображений Image Analysis, усиливающий контраст границ, можно обнаружить, что крупные образования состоят из мелких частиц размером 50–70 нм (рис. 2в).

На рис. 2г представлена зависимость изменения основных параметров шероховатости (средней шероховатости, среднеарифметической и среднеквадратичной шероховатости) от атомной доли висмута. Установлено, что основные параметры шероховатости пленок фуллерит–висмут увеличиваются с ростом содержания металла в пленках, что обусловлено уменьшением скорости напыления пленок (соответственно увеличением времени осаждения материала и теплового воздействия на растущую пленку от испарителя). Скорость испарения молекул  $C_{60}$  уменьшалась при увеличении атомной доли металла в целях однородного распределения металла по толщине пленки фуллерита.

Методом рентгеноспектрального микроанализа при сканировании электронным лучом вдоль выделенной линии установлено равномерное распределение висмута в пленках фуллерита (рис. 3) для всех концентраций металла.

Методом рентгенофазового анализа выявлено, что фуллерит имеет поликристаллическую структуру с гексагональной кристаллической решеткой, причем рентгеновские максимумы  $C_{60}$  (100) и (002) расщеплены (как видно на вставке рис. 4), что свидетельствует об искажениях кристаллической решетки фуллерита в результате внедрения атомов висмута в междоузлия. При увеличении атомной доли висмута в пленках на рентгено-

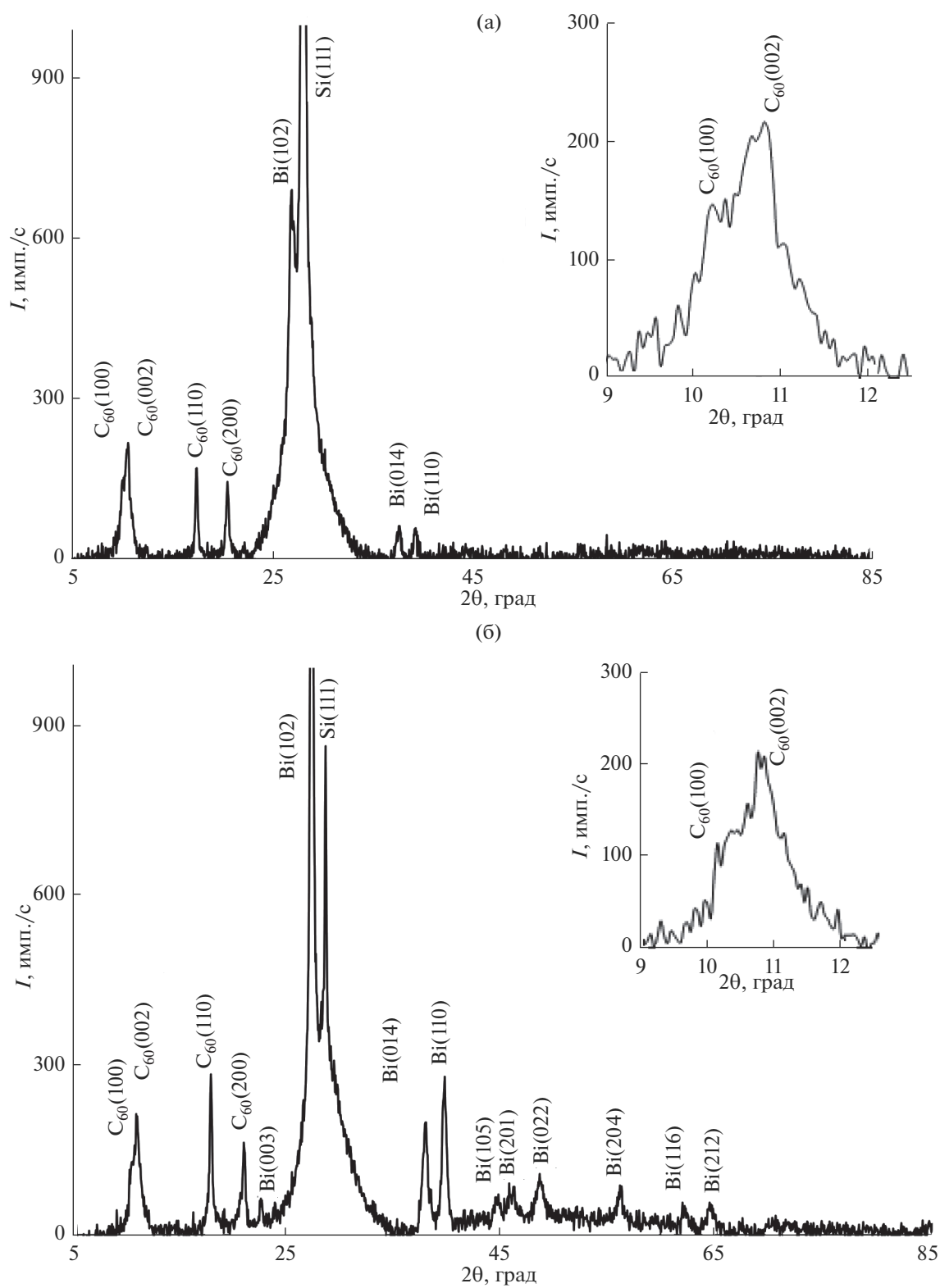


Рис. 4. Рентгенограммы пленок фуллерит–висмут с разной атомной долей металла: (а) 3; (б) 5%.

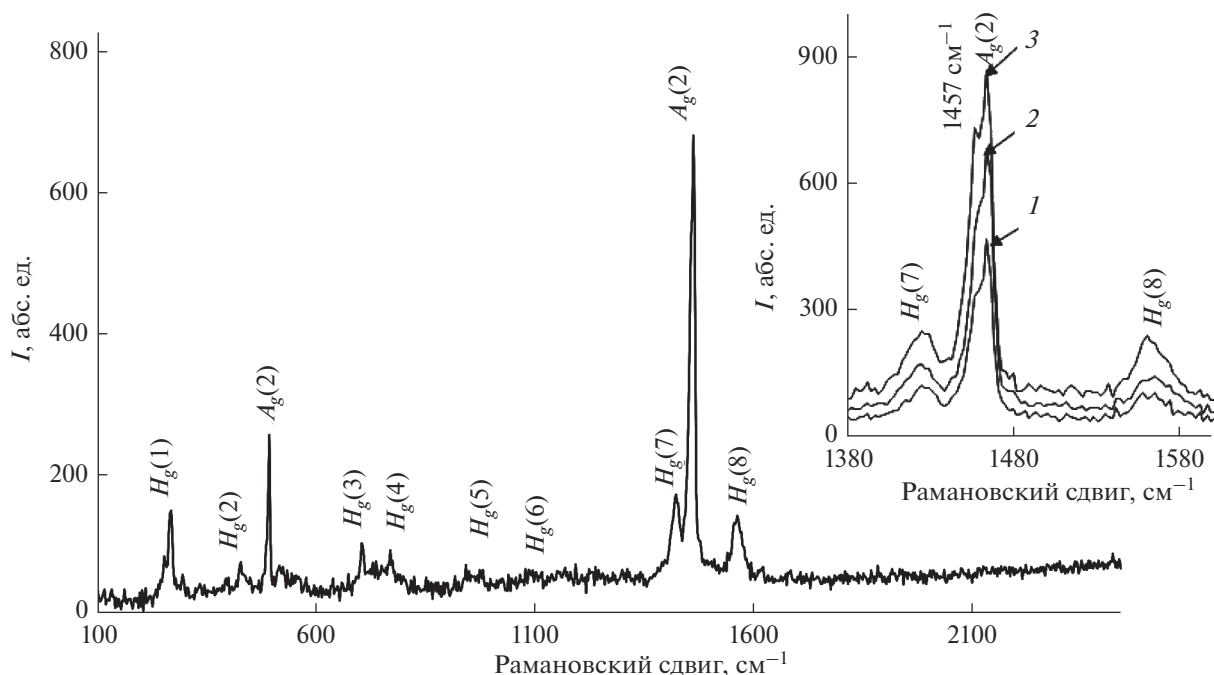


Рис. 5. Спектр комбинационного рассеяния света пленок фуллерит–висмут с атомной долей металла 2% (на вставке фрагменты КР-спектров пленок фуллерит–висмут с разной атомной долей металла: 1 – 2% Вi; 2 – 3.5% Вi; 3 – 5% Вi).

граммах увеличивается количество и интенсивность линий, соответствующих отражению рентгеновского излучения от плоскостей кристаллической решетки металла, что обусловлено наличием кристаллитов висмута. Таким образом, при осаждении пленок из совмещенного атомно-молекулярного потока формируется гетерофазная структура, содержащая интеркалированный атомами Вi фуллерит и поликристаллическую фазу висмута.

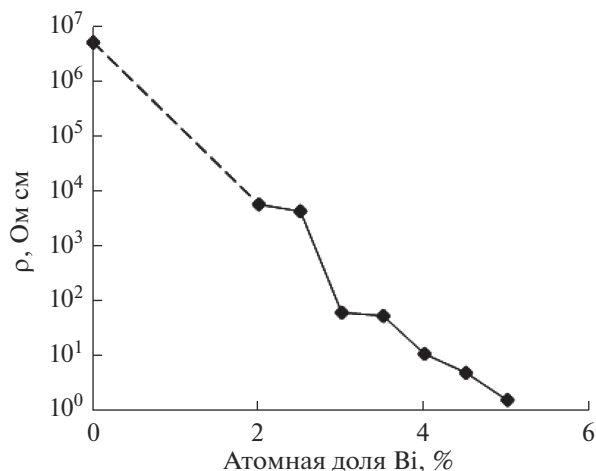


Рис. 6. Зависимость удельного электросопротивления пленок фуллерит–висмут от атомной доли металла.

Взаимодействие атомов висмута с молекулами  $C_{60}$  исследовано методом комбинационного рассеяния света (КР). На рис. 5 представлены КР-спектры пленок с разным содержанием металла. В спектре комбинационного рассеяния пленки  $C_{60}$  – 5 ат. % Вi проявляются все десять колебательных мод, характерных для молекул фуллерена: две “дыхательные”  $A_g$  – моды, соответствующие симметричным колебаниям всей молекулы ( $492.3\text{ см}^{-1}$ ) и пентагонов ( $1464.2\text{ см}^{-1}$ ) и 8  $H_g$ -мод, активных в КР, что свидетельствует о наличии фуллеритовой фазы в пленках. Вместе с тем, появляется плечо  $1457\text{ см}^{-1}$  у тангенциальной моды  $A_g(2)$ , которое наиболее ярко выражено в пленках с максимальным содержанием висмута (вставка на рис. 5). Появление новой линии в спектрах комбинационного рассеяния, смещенной на  $12\text{ см}^{-1}$  по сравнению с положением моды  $A_g(2)$  может быть обусловлено частичным переносом электронов с атома металла на молекулу фуллерена. Согласно результатам, полученным в работе [22], смещение пентагональной пинч-моды  $A_g(2)$  на  $6\text{ см}^{-1}$  соответствует переносу одного электрона с атома металла на молекулу фуллерена. Таким образом, в пленках фуллерит–висмут наряду с молекулами фуллерена присутствуют комплексы  $Bi_2C_{60}$ .

На рис. 6 представлена зависимость удельного электросопротивления пленок фуллерит–висмут от атомной доли металла. Установлено, что при увеличении атомной доли металла от 2 до 5%

удельное электросопротивление пленок уменьшается почти на 3 порядка. Такое уменьшение электросопротивления может быть обусловлено образованием комплексов  $\text{Bi}_2\text{C}_{60}$  и переносом заряда по металлической фазе, образующей непрерывную сетку включений в фуллеритовой матрице.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, методом атомно-силовой микроскопии установлено, что шероховатость пленок фуллерит-висмут с атомной долей металла 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5 и 5%, конденсированных на подложки из окисленного монокристаллического кремния из совмещенного атомно-молекулярного потока, увеличивается от 21 до 44 нм при изменении атомной доли металла от 2 до 5% соответственно. Выявлено, что легирование фуллерита 2 ат. % висмута приводит к уменьшению латерального размера структурных элементов почти в 2 раза: от 80 нм в пленках  $\text{C}_{60}$  до 45 нм в пленках  $\text{C}_{60}$  – 2 ат. % Bi. Увеличение атомной доли металла до 5% приводит к росту латерального размера структурных элементов до 70–100 нм.

Методами рентгенофазового анализа и КР-спектроскопии установлено твердофазное взаимодействие между молекулами  $\text{C}_{60}$  и атомами висмута с образованием комплексов  $\text{Bi}_2\text{C}_{60}$ . Методом рентгенофазового анализа выявлено, что при конденсации молекул  $\text{C}_{60}$  и атомов висмута на подложки из окисленного монокристаллического кремния формируются нанокompозитные пленки, содержащие интеркалированный висмутом фуллерит и нанокристаллиты металла, обеспечивающие значительное уменьшение удельного электросопротивления пленок при увеличении атомной доли металла.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hetfleisch F., Stepper M., Roeser H.-P. et al. // Physica C: Superconductivity and its applications. 2015. V. 513. P. 1.*
2. *Takabayashi Y., Prassides K. // Struct. Bond. 2017. V. 172. P. 119.*
3. *Kulbachinskii V.A., Lunin R.A., Velikodny Yu.A. et al. // J. Low Temp. Phys. 2016. V. 185. P. 502.*
4. *Yeshchenko O.A., Kozachenko V.V., Berezovska N.I. et al. // Nanostructure. 2017. Springer Science+Business Media, LLC. P. 1.*
5. *Burtone L., Fischer J., Leo K. et al. // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. № 4. P. 045432.*
6. *Liu X., Guo L.J., Zheng Y. // Nanoscale Research Letters. 2017. № 12. P. 543.*
7. *Ivanova V.N. // J. Structural Chemistry. 2000. V. 41. № 1. P. 135.*
8. *Kowalska E., Czerwosz E., Kozłowski M. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2010. V. 101. P. 737.*
9. *Hou J.G., Li X., Wang H. et al. // J. Physics and Chemistry of Solids. 2000. V. 61. № 7. P. 995.*
10. *Shin J., Yoon S.-Y., Choi H. et al. // Metals and Materials International. 2013. V. 19. № 4. P. 851.*
11. *Baran L.V. // Inorganic Materials. 2010. V. 46. № 8. P. 824.*
12. *Popov M., Buga S., Vysikaylo Ph. et al. // Phys. Status Solidi A. 2011. V. 208. P. 2783.*
13. *Asgharzadeh H., Faraghi H., Kim H.S. // Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.). 2017. V. 30. № 10. P. 973.*
14. *Jaehyuck Shin, Kwangmin Choi, Serge Shiko et al. // Composites. Part B: Engineering. 2015. V. 77. P. 194.*
15. *Salvan G., Pacurariu R., Li W. et al. // Applied Physics A: Materials Science Processing. 2011. V. 103. № 2. P. 433.*
16. *Nyberg M., Luo Y., Qian L. et al. // Physical Review B. 2001. V. 63. P. 115117-7.*
17. *Talyzin A.V., Jansson U. // Thin Solid Films. 2003. V. 429. P. 96.*
18. *Quintavalle D., Simon F., Jánossy A. et al. // Phys. Stat. Sol. B. 2007. V. 244. № 11. P. 3853.*
19. *Bulychev B.M., Lunin R.A., Krechetov A.V. et al. // J. Physics and Chemistry of Solids. 2004. V. 65. № 2–3. P. 337.*
20. *Баран Л.В., Гусакова С.В. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2006. № 12. С. 49. (Baran L.V., Guskova S.V. // Poverkhnost'. Rentgenovskiyе, sinkhrotronnyye i neytronnyye issledovaniya. 2006. № 12. P. 49.)*
21. *Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: Техносфера, 2004. 144 с. (Mironov V.L. Osnovy skaniruyushchey zondovoy mikroskopii. M.: Tekhnosfera, 2004. 144 p.)*
22. *Mich M.G., Lannin J.S. // J. Phys. Chem. Sol. 1993. V. 54. № 12. P. 1801.*