

ДВОЙНИКОВАНИЕ В ФУЛЛЕРИТОВЫХ ПЛЕНКАХ ПРИ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ АРГОНОМ

А.И. Бажин, А.Н. Троцан, С.В. Чертопалов, В.А. Ступак

Донецкий национальный университет

Украина

Поступила в редакцию 31.10.2011

Экспериментально установлено радиационно-стимулированное двойникование в фуллеритовых пленках C_{60} при облучении ионами аргона невысоких энергий и рассмотрен механизм бездислокационной пластической деформации фуллеритов двойникованием.

Ключевые слова: фуллерен, ионное облучение, двойникование, аморфизация.

Експериментально встановлено радіаційно-стимульоване двійникування в фуллеритових плівках C_{60} при опроміненні іонами аргону невисоких енергій та розглянуто механізм бездислокаційної пластичної деформації фуллеритів двійникуванням.

Ключові слова: фуллерен, іонне опромінення, двійникування, аморфізація.

In this paper the radiation-stimulated twinning in fullerite C_{60} films irradiated with low energy (3 – 4 keV) argon ions have been determined experimentally. The mechanism of dislocation-free plastic deformation leading to twinning has been considered.

Keywords: fullerene, ion irradiation, twinning, amorphization.

ВВЕДЕНИЕ

Многофакторность воздействия ионных пучков на материалы, наряду с особенностями их природы и строения, в частности, для молекулярных кристаллов, усложняет изучение закономерностей формирования в их приповерхностных слоях уникальных структурно-фазовых состояний, обеспечивающих изменение свойств. В отношении трансформации фуллеритовых пленок при ионном облучении накоплен большой экспериментальный материал, касающийся, в основном, высокоэнергетических тяжелых ионов [1 – 10], причем, единого мнения о механизме процессов, происходящих при облучении фуллеритовых пленок пока нет.

В работе [1] на основании исследования дифракции электронов показано, что исходные пленки, богатые фуллереном C_{60} , состоят из кристаллических и аморфных областей и при ионной имплантации при малой дозе $1 \cdot 10^{16} \text{ Ar}^+ \text{ см}^{-2}$ молекулы фуллеренов не распадаются. В работе [2] пленки C_{60} облучали тяжелыми ионами Хе с энергией 320 кэВ при дозах в диапазоне $10^{12} - 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и изучали зависимость сопротивления пленок от дозы облучения. Установив прыжковый механизм проводимости облученных пленок C_{60} , авторы [2] сравнили полученную дозовую зави-

симость проводимости с опубликованными аналогичными данными для облученных алмаза и плавленного кварца и пришли к заключению, что молекулы C_{60} при таком облучении распадаются на шестьдесят отдельных атомов углерода. По их оценке энергия, передаваемая каждой молекуле C_{60} при торможении одного иона Хе с энергией 320 кэВ, намного превышает энергию связи углерода в любой из известных его форм.

В работе [3] с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния изучены структурные изменения пленок C_{60} , осажденных на кремниевые подложки и облученных ионами Н, Не, С и Аг с энергиями от 60 до 600 кэВ при дозах $10^{12} - 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. При низких дозах ($2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$) для всех типов ионов обнаружена полимеризация фуллеренов, которую авторы [3] пояснили сильным возбуждением молекул C_{60} вследствие того, что большая часть энергии тормозящегося иона передается электронной подсистеме фуллерена. Когда потери энергии иона на электронное и ядерное торможение становятся соизмеримыми происходит и полимеризация, и аморфизация пленок. При высоких дозах облучения установлено доминирование аморфизации, которая, по мнению авторов работы [3], заключается в разрушении молекул C_{60} и обра-

зовании слоя аморфного углерода. Полимеризация и аморфизация пленок C_{60} наблюдались также и при облучении пленок ионами аргона с энергией менее 10 кэВ [9].

В работе [4] представлены результаты моделирования процессов повреждения и распыления молекул фуллеренов ионами Ag и Kr с энергией 100 кэВ и тяжелыми ионами Bi с энергией 15 кэВ. Показано, что в основе этих процессов лежит основной механизм столкновительной (ядерной) передачи энергии от ионов молекулам фуллерена, причем, в столкновительном каскаде не все молекулы разрушаются, а выжившие молекулы формируют фрактальную структуру.

В работе [5] методом электронной спектроскопии потерь энергии изучена аморфизация тонких (200 нм) пленок C_{60} пучком ионов Ag с энергией 2 кэВ. Авторы не наблюдали полимеризации, обнаруженной в работе [3], а установили, что аморфизация протекает постепенно. Они считают, что при первом взаимодействии тормозящегося иона Ag с молекулой C_{60} ей передается около 160 эВ при энергии связи молекулы C_{60} около 400 эВ. Поэтому возможно удаление атома углерода из молекулы, что может оставить ее в возбужденном и нестабильном состоянии, которое может привести к распаду молекулы.

В работе [6] при облучении пленок C_{60} ионами Bi^+ и N^+ наблюдали одновременно распыление и уплотнение пленок. Показано, что разрушение молекул C_{60} идет через частичную фрагментацию, а стадия формирования аморфного углерода наступает при больших дозах облучения, выше $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

В работе [7] установлено, что при облучении пленок C_{60} тяжелыми ионами Bi^+ с энергией 170 кэВ при дозе 10^{11} см^{-2} разрушается только около 10% молекул C_{60} . При более высоких дозах и энергиях пленки аморфизуются и уплотняются разбившимися молекулами. При облучении пленок C_{60} легкими ионами He с энергией 30 кэВ [8] разрушение молекул C_{60} начинается при дозах более 10^{13} см^{-2} и завершается (100% разрушения) при дозе $\sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Превращение пленки в полностью аморфный слой было достигнуто при дозе 10^{16} см^{-2} . Приняв во внимание, что энергия связи каждого атома углерода в мо-

лекуле C_{60} составляет 7,4 эВ, а объем молекулы $C_{60} - 700 \text{ \AA}^3$, авторы [8] рассчитали, что энергия, необходимая для появления одного свободного атома углерода 10^{-2} эВ/\AA^3 . Ими установлено, что началу разрушения молекул C_{60} соответствует передача энергии в $5 \cdot 10^{-3} \text{ эВ/\AA}^3$, а полное разрушение молекул наступает при передаче $0,5 \text{ эВ/\AA}^3$.

Приведенный анализ публикаций [1 – 9], посвященных ионному облучению фуллеритов C_{60} свидетельствует о том, что основное внимание уделялось воздействию тяжелых высокоэнергетических частиц, вызывающих аморфизацию и полимеризацию фуллерита, значительно меньше внимания уделено воздействию ионов невысоких энергий, а трансформация тонкой структуры фуллерита остается практически неизученной.

В нашей ранней работе [10] при облучении аморфно-кристаллических пленок C_{60} ионами аргона невысоких энергий (3 – 4 кэВ) при дозах облучения $10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-2}$ установлено повышение доли аморфной составляющей на 3 – 5% и значительная трансформация тонкой структуры кристаллической составляющей пленок вследствие повышения дефектности.

Настоящая работа посвящена исследованию основных закономерностей и механизмов формирования деформационных двойников в фуллеритовых пленках C_{60} при облучении ионами аргона невысоких энергий (3 – 4 кэВ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Пленки C_{60} получали термическим испарением при 460 °С очищенной фуллеритовой сажи в установке ВУП-5М при давлении $5 \cdot 10^{-5}$ Торр на нагретые до 160° свежесколотые в воздухе кристаллы NaCl и пластины титана. Скорость осаждения фуллерита C_{60} составляла 0.5 нм/мин. Полученные пленки имели толщину 30 – 90 нм.

Облучение композитов C_{60} -подложка осуществляли в вакуумной камере, где поддерживали давление $5 \cdot 10^{-6}$ Торр при помощи магниторазрядного насоса. Пучок ускоренных ионов аргона, сформированный с помощью газоразрядного высокочастотного источника, направляли нормально к поверхности в случае композита $C_{60}/NaCl$ и под углом 30° в слу-

чае C_{60}/Ti . Энергия ионов 3–4 кэВ, доза облучения $10^{14} - 10^{15}$ ион·см $^{-2}$. Рентгенографические исследования композитов проводили с помощью дифрактометра ДРОН-4-07, а электронно-оптические исследования пленок C_{60} – с помощью электронного микроскопа УЭМВ-100ЛМ. Пленки фуллерита отделяли от подложки NaCl погружением пакетов в дистиллированную воду, а от титана – электрохимическим методом в 0.4% водном растворе плавиковой кислоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенными исследованиями установлено, что исходные пленки фуллерита являются аморфно-кристаллическими, а их облучение изменяет как микроструктуру пленок, так и субструктуру кристаллической составляющей. Соотношение аморфной и кристаллической структурных составляющих в исходных пленках, определенное по соотношению площадей, занимаемых каждой из них, зависит от типа подложки. Доля аморфной составляющей пленок на NaCl составляет –10%, а на титане –17%. Кристаллические островки пленок C_{60} имеют ГЦК-решетку с параметром $a = 1.427 \pm 0.005$ нм на NaCl и $a = 1.437 \pm 0.005$ нм на титане.

Облучение пленок ионами аргона с энергией 4 кэВ при дозе 10^{18} ион·м $^{-2}$ не изменяет типа решетки C_{60} , но незначительно повышает ее параметр, вызывает дробление кристаллитов на блоки и азимутальную разориентировку этих блоков, что проявляется в изменении характера дифракционной картины, кроме того, изменяется соотношение аморфной и кристаллической составляющей фуллеритовой пленки (рис. 1а, б). Доля аморфной составляющей увеличивается до 15–22% в основном за счет областей, прилегающих к границам кристаллов.

Дислокационная структура облученной пленки C_{60} усложняется вследствие расщепления полных дислокаций на частичные с образованием растянутых узлов сетки, в которых наблюдаются дефекты упаковки. Плотность дислокаций возрастает почти на два порядка. Наблюдаемые муаровые картины не содержат лишних полулиний, а лишь искривляются и сдвигаются, что свидетельствует о

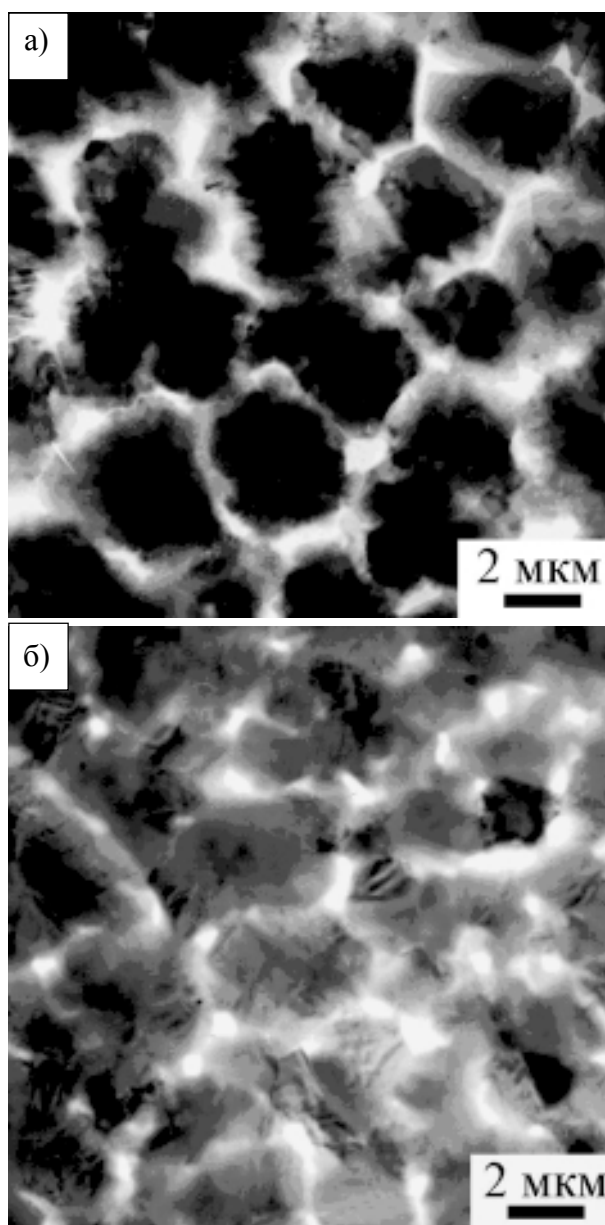


Рис. 1. Морфология исходной (а) и облученной (б) пленок C_{60} , полученных на титановой подложке.

расположении дислокаций в плоскости, параллельной поверхности пленки.

В пленках C_{60} , сформировавшихся на Ti, облучение приводит к образованию призматических дислокационных петель внедрения. На изображении наиболее крупных петель виден полосчатый контраст, характерный для дефектов упаковки. Наряду с дислокационными петлями в облученных пленках наблюдаются мелкие поры, которые могут быть следствием коагуляции вакансий. Крупные поры, формирующиеся при росте пленки C_{60} , углубляются, что проявляется в увеличении числа экстинкционных полос на изображении их краев.

Установлено, что в кристаллитах, ориентированных $(110)C_{60} \parallel (001)NaCl$, облучение вызывает двойникование, проявляющееся в наличии на микроэлектронограммах тяжёлых вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ (рис. 2а). Появление таких тяжёлых свидетельствует о том, что двойникование происходит в узких областях, по расположенной перпендикулярно поверхности пленки плоскости (111) , след которой четко виден на электронно-микроскопической снимке (рис. 2б). Тонкие пластинки двойников, чередуясь с прослойками матрицы C_{60} , образуют многослойные пакеты. Согласно [13], такие тонкие двойниковые прослойки представляют собой непрерывный пакет дефектов упаковки. Следовательно, двойникование C_{60} при облучении ионами аргона с энергией 4 кэВ – это результат накопления

дефектов упаковки. Каждый дефект упаковки производит смещение слоя на $a/3 [111]$, а последовательность введенных облучением дефектов упаковки вызывает сдвиг в кристаллите, эквивалентный механическому двойникованию.

Механизм радиационно-стимулированного двойникования может заключаться в следующем. При ионном облучении в имплантируемом слое увеличивается концентрация внедренных ионов. За счет диффузии концентрация внедренных ионов уменьшается, так что устанавливается некоторая стационарная концентрация внедренных ионов. Из-за наличия этих внедренных ионов аргона происходит расширение решетки, вызывающее двухосное напряженное состояние. По оценкам, приведенным в работе [11], величина двухосного напряжения сжатия, возникающего при ионной имплантации, состав-

ляет: $\sigma \approx E \frac{Ihb^3}{3D}$, где E – модуль Юнга;

I – интенсивность потока ионов [$m^{-2} \cdot c^{-1}$]; h – глубина проективного пробега; b – межатомное расстояние; D – коэффициент диффузии.

Оценим величину возникающих напряжений. При значениях коэффициента диффузии внедренных ионов при температуре облучения около 800 К, $D \approx 10^{-16} - 10^{-17}$ м/с, интенсивности потока $I \approx 10^{18}$ м⁻²·с⁻¹, глубине проективного пробега $h \approx 10$ нм и $b = 0.5$ нм напряжение сжатия составит около $(10^{-3} - 10^{-2}) E$ (модуль Юнга фуллерита C_{60} $E = 12$ ГПа [12]). Такое напряжение превышает предел текучести для фуллерита C_{60} ($\sigma_T = 2.65$ МПа [13]) и происходит пластическая деформация фуллерита.

Особенностью этой пластической деформации является то, что она происходит в стесненных условиях, в области проективного пробега h и в тонком слое за областью имплантации, толщина которого порядка h , т.е. толщина деформируемого слоя оказывается меньше размера области, необходимого для образования дислокации. Поэтому радиационно-стимулированная пластическая деформация фуллерита может происходить по бездислокационному механизму. Она связана

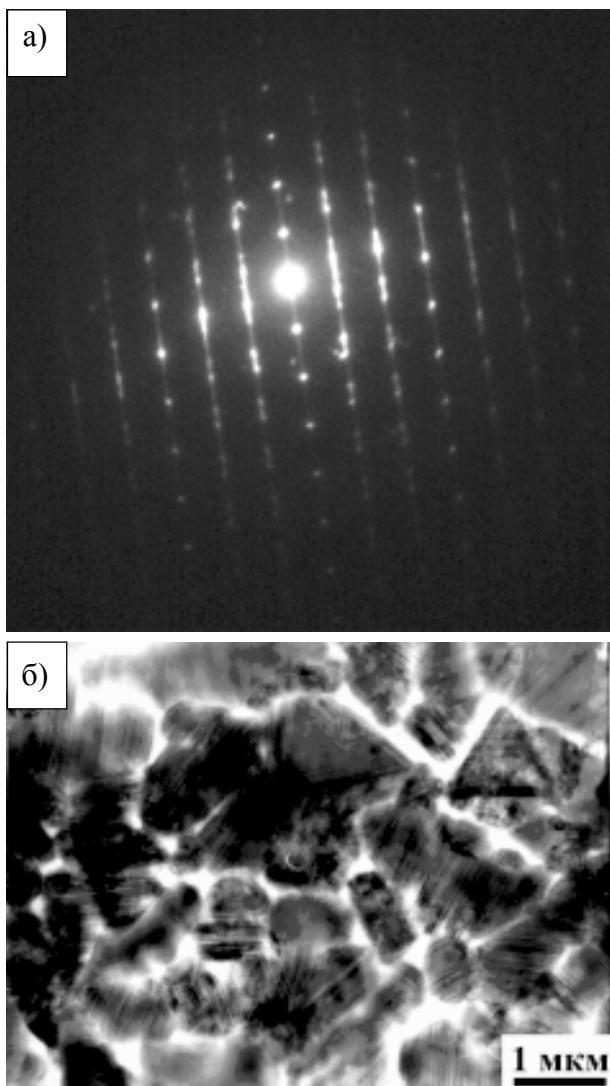


Рис. 2. Микроэлектронограмма (а) и электронно-микроскопическое изображение двойников (б) плёнки фуллерита C_{60} , осаждённой на NaCl.

с образованием двумерных дефектов (дефектов упаковки, двойниковых границ, плоскости сдвига и т.п.). Двойник зарождается неограниченным расширением дефекта упаковки под напряжением.

Таким образом, двойникование в фуллеритовых пленках C_{60} при облучении ионами аргона с энергиями ≤ 4 кэВ протекает как результат радиационно-стимулированной пластической деформации фуллерита по бездислокационному механизму.

Данная работа выполнялась в рамках проекта ГФФИ Ф38/356-2011.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gupta V.K., Bhushan V., Capp C., Voe J.V. Materials characterization and effect of purity and ion implantation on the friction and wear of sublimed fullerene films//*J. Mater. Res.* – 1994. – Vol. 9, № 11. – P. 2823-2838.
2. Kalish R., Samoiloff A., Hoffman A., Uzan-Saguy C., McCulloch D., Praver S. Disintegration of C_{60} by heavy-ion irradiation//*Phys. Rev. B.* – 1993. – Vol. 48, № 24. – P. 18235-18238.
3. Palmeshofer L., Kastner J. Ion bombardment of C_{60} : Raman study of amorphization and polymerization//*Nucl. Instr. and Meth. B.* – 1995. – Vol. 96. – P. 343-346.
4. Fink D., Klett R., Syimkowiak P., Kastner J., Palmeshofer L., Chadderton L.T., Wang L., Kuzmany H. Ion beam radiation damage of thin fullerene films//*Nucl. Instr. and Meth. B.* – 1996. – Vol. 108, № 1-2. – P. 114-124.
5. Hoffman A., Praver S., P.J.K. Paterson. An EELS study of the effect of 2 keV Ar^+ ion irradiation on thin C_{60} films//*Surf. Sci.* – 1996. – Vol. 352-354. – P. 374-378.
6. Zawislak F.C., Behar M., Fink D., Grande P.L., da Jornada J.A.H., Kaschny J.R. Very large sputtering yields of ion irradiated C_{60} films//*Phys. Lett. A.* – 1997. – Vol. 226. – P. 217-222.
7. Foerster C.E., Lepienski C.M., Serbena P.C., Zawislak F.C. Ion irradiation hardening of C_{60} thin films//*Thin Solid Films.* – 1999. – Vol. 340. – P. 201-204.
8. Foerster C.E., Serbena P.C., Lepienski C.M., Baptista D.L., Zawislak F.C. The effect of fluence on the hardening of C_{60} films irradiated with He and N ions//*Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.* – 1999. – Vol. B148. – P.634-638.

9. Сошников И.П., Лунев А.В., Гаевский М.Э., Роткина Л.Г., Барченко В.Т. Особенности распыления фуллереновых пленок C_{60} при бомбардировке ионами и атомами аргона с энергией 0.1 – 1 keV//ЖТФ. – 2000. – Т. 70, Вып. 6. – С. 98-101.
10. Бажин А.И., Троцан А.Н., Лазаренко С.В., Чертопалов С.В., Миникаев Р.А., Шалимов А.В. Трансформация фуллеритовых пленок C_{60} при облучении ионами аргона невысоких энергий//Известия академии наук. Серия физическая. – 2002. – Т. 66, № 7. – С. 1019-1022.
11. Штремель М.А. Прочность сплавов. Ч.II. Деформация. – М.: МИСиС, 1997. – 527 с.
12. Солонин Ю.М., Горбань В.Ф., Грайворонская Е.А. Получение структуры и определение механических свойств монокристаллов фуллерита C_{60} //Доповіди національної академії наук України. – 2008. – № 4. – С. 114-119.
13. Лубенец С.В., Фоменко Л.С., Изотов А.Н., Николаев Р.К., Осипьян Ю.А., Сидоров Н.С. Спайность кристаллов фуллерита C_{60} //ФТТ. – 2005. – Т. 47, Вып. 5. – С. 865-869.

LITERATURA

1. Gupta V.K., Bhushan V., Sarr S., Voe J.V. Materials characterization and effect of purity and ion implantation on the friction and wear of sublimed fullerene films//*J. Mater. Res.* – 1994. – Vol. 9, № 11. – P. 2823-2838.
2. Kalish R., Samoiloff A., Hoffman A., Uzan-Saguy C., McCulloch D., Praver S. Disintegration of C_{60} by heavy-ion irradiation//*Phys. Rev. B.* – 1993. – Vol. 48, № 24. – P. 18235-18238.
3. Palmeshofer L., Kastner J. Ion bombardment of C_{60} : Raman study of amorphization and polymerization//*Nucl. Instr. and Meth. B.* – 1995. – Vol. 96. – P. 343-346.
4. Fink D., Klett R., Syimkowiak P., Kastner J., Palmeshofer L., Chadderton L.T., Wang L., Kuzmany H. Ion beam radiation damage of thin fullerene films//*Nucl. Instr. and Meth. B.* – 1996. – Vol. 108, № 1-2. – P. 114-124.
5. Hoffman A., Praver S., P.J.K. Paterson. An EELS study of the effect of 2 keV Ar^+ ion irradiation on thin C_{60} films//*Surf. Sci.* – 1996. – Vol. 352-354. – P. 374-378.
6. Zawislak F.C., Behar M., Fink D., Grande P.L., da Jornada J.A.H., Kaschny J.R. Very large sputtering yields of ion irradiated C_{60} films//*Phys. Lett. A.* – 1997. – Vol. 226. – P. 217-222.
7. Foerster S.E., Lepienski S.M., Serbena R.S., Zawislak F.C. Ion irradiation hardening of S_{60} thin

- films//Thin Solid Films. – 1999. – Vol. 340. – P. 201-204.
8. Foerster S.E., Serbena R.S., Lepienski S.M., Baptista D.L., Zawislak F.C. The effect of fluence on the hardening of C_{60} films irradiated with He and N ions//Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 1999. – Vol. B148. – P. 634-638.
 9. Soshnikov I.P., Lunev A.V., Gayevskiy M.E., Rotkina L.G., Barchenko V.T. Osobennosti raspilyeniya fullerenovykh plenok C_{60} pri bombardirovke ionami i atomami argona s energiyey 0.1 – 1 keV//ZhTF. – 2000.– T. 70, Vyp. 6. – S. 98-101.
 10. Bazhin A.I., Trotsan A.N., Lazarenko S.V., Chertopalov S.V., Minikayev R.A., Shalimov A.V. Transformatsiya fulleritovykh plenok C_{60} pri obluchenii ionami argona nevysokikh energiy//Izvestiya akademii nauk. Seriya fizicheskaya. – 2002. – T. 66, № 7. – S. 1019-1022.
 11. Shtremel M.A. Prochnost splavov. Ch. II. Deformatsiya. – M.: MISiS, 1997. – 527 s.
 12. Solonin Yu.M., Gorban V.F., Grayvoronskaya Ye.A. Polucheniye struktury i opredeleniye mekhanicheskikh svoystv monokristallov fullerita C_{60} //Dopovidi natsionalnoi akademii nauk Ukraïni. – 2008. – № 4. – S. 114-119.
 13. Lubenets S.V., Fomenko L.S., Izotov A.N., Nikolayev R.K., Osipyay Yu.A., Sidorov N.S. Spaynost kristallov fullerita $S60$ //FTT. – 2005. – T. 47, Vyp. 5. – S. 865-869.