

# Модификация наноструктуры алмазоподобных пленок углерода бомбардировкой ионами ксенона

© И.А. Файзрахманов<sup>¶</sup>, В.В. Базаров, А.Л. Степанов\*<sup>¶¶</sup>, И.Б. Хайбуллин

Казанский физико-технический институт Казанского научного центра Российской академии наук, 420029 Казань, Россия

\* Институт физики 1, Технический университет Аахена, D-52056 Аахен, Германия

(Получена 2 сентября 2002 г. Принята к печати 6 ноября 2002 г.)

Изучено влияние бомбардировки тяжелыми ионами Хе (энергия  $E_i = 80$  кэВ) на оптические свойства, низкотемпературную проводимость и наноструктуру алмазоподобных пленок углерода (DLC). Установлены ряд специфических особенностей поведения графитоподобных нанокластеров, которые не наблюдаются при бомбардировке пленок легкими ионами. В области низких доз облучения ( $D < 6 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup>) происходит уменьшение концентрации и размеров нанокластеров. При относительно высоких дозах бомбардировки ( $D > 1.2 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>) эффективная оптическая щель, определенная из зависимости Тауца, становится отрицательной, что связано с большой плотностью электронных состояний дефектов внутри щели. В этой области изменяется температурная зависимость проводимости, хотя сам механизм остается прыжковым. Ширина зоны дефектных состояний, образующейся в результате облучения, по которой осуществляется перенос зарядов, составляет 0.07 эВ, что близко к ранее полученному нами значению.

## 1. Введение

Алмазоподобные пленки углерода (DLC) являются наноструктурированным материалом, в котором в качестве наночастиц выступают наноразмерные фрагменты графитовых плоскостей — графитоподобные нанокластеры. Присутствие этих нанокластеров определяет большинство свойств DLC-пленок. В частности, оптические свойства в видимой области спектра, низкотемпературная электропроводность определяются концентрацией и средним размером графитоподобных нанокластеров в образце, что является проявлением квантово-размерного эффекта. Это обстоятельство позволяет управлять свойствами DLC-пленок через параметры наночастиц. Подобная возможность существует и для других наноструктурированных материалов. Поэтому разработка соответствующих методов управления параметрами наночастиц является актуальной задачей. Одним из таких методов может стать ионная имплантация, которая позволяет к тому же проводить синтез наночастиц [1,2].

Как показали предыдущие наши исследования [3,4], графитоподобные нанокластеры весьма устойчивы к бомбардировке легкими ионами (ионы С<sup>+</sup>, энергия  $E_i = 20$  кэВ). Механизм аморфизации за счет накопления радиационных дефектов, который характерен для бомбардировки твердых тел легкими ионами, неэффективен для DLC-пленок.

В данной работе исследуется влияние на наноструктуру алмазоподобных пленок бомбардировки тяжелыми ионами Хе<sup>+</sup> (энергия  $E_i = 80$  кэВ). Удельные потери энергии этих ионов в углеродной мишени составляют  $-dE_i/dx = 240$  эВ/Å, что более чем на порядок выше удельных потерь энергии ионов углерода

( $E_i = 20$  кэВ) — 14 эВ/Å. Энергия смещения атомов углерода в графите составляет  $\sim 40$  эВ, а в алмазе  $\sim 80$  эВ. Таким образом, удельные потери энергии ионов ксенона превышают эти значения, а в случае ионов углерода оказываются заметно меньшими. Подобное различие в энергетических потерях ионов ксенона и углерода приводит к существенному различию структурных изменений в алмазоподобных пленках углерода, вызванных бомбардировкой этими ионами, быть может, еще более существенному по сравнению с механизмами аморфизации кремния.

## 2. Методика эксперимента

Алмазоподобные пленки углерода толщиной  $d \approx 60$ –80 нм на стеклянной подложке были получены методом ионного распыления графита [5] и имели типичные для алмазоподобных пленок оптические и электрические свойства (ширина запрещенной зоны  $E_g = 1.1$ –1.2 эВ, показатель преломления  $n \approx 2.0$ , сопротивление  $R \gtrsim 10^5$  МОм). Имплантация проводилась ионами Хе с  $E_i = 80$  кэВ и дозами в интервале  $6 \cdot 10^{12}$ – $3 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>. Плотность ионного тока не превышала 2 мкА/см<sup>2</sup>. Образцы крепились на водоохлаждаемом держателе.

Как и в предыдущих работах [3,4], были исследованы оптические свойства и низкотемпературная проводимость DLC-пленок. В работе [4] нами было показано, что в рамках кластерной модели структуры DLC-пленок параметры Тауца ( $E_{gT}$ ,  $B_1$ ), входящие в спектральную зависимость коэффициента поглощения  $\alpha(E)$  в видимой области спектра, определяются средним размером нанокластеров (величина  $E_{gT}$ ) и их концентрацией (величина  $B_1$ ):

$$\alpha E = B_1(E - E_{gT})^2, \quad (1)$$

<sup>¶</sup> E-mail: fiak@kfti.kcn.ru

<sup>¶¶</sup> E-mail: stepanov@physik.rwth-aachen.de

$$B_1 [\text{эВ} \cdot \text{см}^{-1}] \approx 5.2 \cdot 10^{16} N_0, \quad (2)$$

$$E_{gT} \approx 6/n_0^{0.5}, \quad (3)$$

где  $N_0$  — концентрация (в  $\text{см}^{-3}$ ) графитоподобных нанокластеров в пленке,  $n_0$  — среднее число шестиугольных колец, составляющих кластер,  $E$  — энергия фотонов.

Низкотемпературная проводимость в DLC-пленках осуществляется по механизму прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка и описывается классической зависимостью Мотта [6]

$$R = R_0 \exp(T_0/T)^{1/4}, \quad (4)$$

где  $R$  — сопротивление образца,  $T$  — температура. В этом случае  $T_0$  определяется параметром туннелирования  $a$  и плотностью локализованных состояний вблизи уровня Ферми  $N(E_F)$ :

$$T_0 = 16a^3/kN(E_F). \quad (5)$$

В работе [4] нами было показано, что  $T_0$ , так же как и оптическая щель Тауца  $E_{gT}$ , определяется средним размером нанокластеров через параметр туннелирования  $a$ , причем  $T_0$  в большей степени, чем  $E_{gT}$ . Таким образом, данные оптических и электрических измерений позволяют получать информацию о размерах и концентрации графитоподобных нанокластерах в DLC-пленках и следить за их изменением при различных обработках.

В отличие от предыдущих работ [3,4], когда толщина пленки выбиралась равной  $d \approx R_p + \Delta R_p$  и она практически не менялась при бомбардировке (коэффициент распыления  $S < 1$ ), в данной работе толщина пленки была заметно больше, чем толщина имплантированного слоя (средний проецированный пробег ионов  $R_p \approx 40$  нм, среднеквадратичное отклонение  $\Delta R_p \approx 7$  нм). Это связано с тем, что при бомбардировке ионами Хе коэффициент распыления  $S > 1$  и эффект распыления замечен уже при дозах  $D > 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . Поэтому считалось, что исследуемая пленка состоит из двух слоев — имплантированного толщиной  $d_1$  и неимплантированного, толщина которого  $d_2$  зависит как от толщины исходного образца, так и дозы имплантации. В приближении эффективной среды можно записать

$$\alpha = a\alpha^i + b\alpha^0, \quad (6)$$

где  $\alpha$  — коэффициент поглощения, определенный из спектров отражения и пропускания,  $\alpha^i$  — коэффициент поглощения имплантированного слоя,  $\alpha^0$  — коэффициент поглощения исходного образца;

$$a = d_1/(d_1 + d_2), \quad (7)$$

$$b = d_2/(d_1 + d_2). \quad (8)$$

Из этих соотношений вычислялся коэффициент поглощения  $\alpha^i$  и определялись  $E_{gT}$  и  $B_1$  для имплантированного слоя.

Оптические параметры пленок определялись по спектрам отражения  $\tilde{R}(\lambda)$  и пропускания  $\tilde{T}(\lambda)$ , которые измерялись на двухлучевом спектрофотометре „Hitachi-330“ в области длин волн  $350 \lesssim \lambda \lesssim 900$  нм. По величине толщины пленки  $d$  и спектрам  $\tilde{T}(\lambda)$  и  $\tilde{R}(\lambda)$  в приближении „тонкая пленка на прозрачной подложке“ рассчитывались спектральные зависимости показателя преломления  $n(\lambda)$ , коэффициента экстинкции  $k(\lambda)$  и коэффициента поглощения  $\alpha(\lambda) = 4\pi k/\lambda$ .

Температурные зависимости электросопротивления измерялись в интервале температур  $T = 20 - 300$  К двухконтактным методом. Так как сопротивление имплантированного слоя  $R_i \ll R_0$ , двухслойная структура пленок не учитывалась. Контакты из серебра наносились методом термического испарения в вакууме. Из температурных зависимостей электросопротивления определялись энергия активации и механизм проводимости.

Толщина исходных пленок определялась интерференционным методом. Изменение толщины пленок вследствие ионного распыления оценивалось из положения первого интерференционного минимума на спектрах отражения. Кроме того, экспериментальные результаты показали, что при дозах  $\sim 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  пленка толщиной  $\sim 65$  нм практически полностью распыляется. Этот результат также позволяет получить приблизительную оценку скорости распыления DLC-пленки при бомбардировке ионами ксенона.

### 3. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 и 2 приведены дозовые зависимости  $B_1$  и  $E_{gT}$ . Наблюдается существенное отличие в поведении оптических параметров и, соответственно, микроструктуры DLC-пленок от случая бомбардировки легкими ионами углерода [4]. Во-первых, уже при дозах  $6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  наблюдается заметное уменьшение концентрации графитоподобных частиц, о чем свидетельствует уменьшение параметра  $B_1$ . На этой стадии

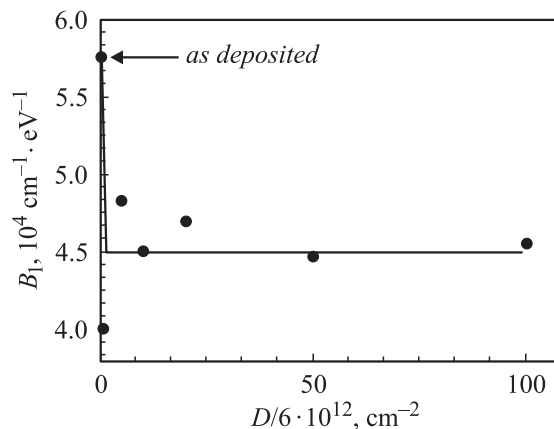
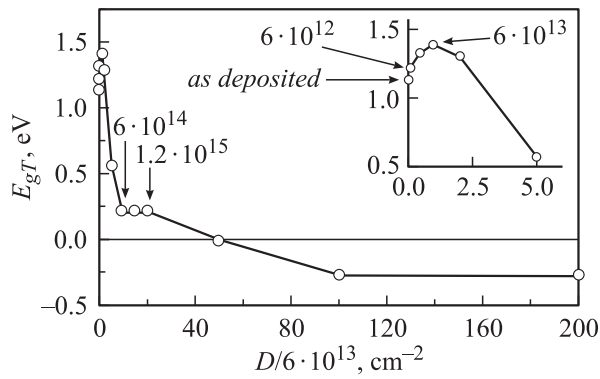


Рис. 1. Зависимость параметра  $B_1$  от дозы бомбардировки ионами Хе<sup>+</sup>.



**Рис. 2.** Зависимость оптической щели  $E_{gT}$  DLC-пленок от дозы бомбардировки ионами  $\text{Xe}^+$ . На вставке — область низких доз. Указаны дозы в  $\text{см}^{-2}$ .

заметного изменения размеров нанокластеров не наблюдается. В дальнейшем концентрация нанокластеров не изменяется (рис. 1). Этот факт свидетельствует, по нашему мнению, о том, что в исходной пленке имеется определенное количество нанокластеров, структура которых становится неустойчивой в условиях генерации плотных радиационных каскадов. В качестве таковых могут выступать цепочечные или близкие к ним по структуре нанокластеры. Этот процесс наиболее эффективен в области доз, меньших той дозы, при которой начинается перекрытие радиационных каскадов от отдельных ионов. Оценка этой дозы (среднеквадратичное отклонение ионов ксенона в поперечном направлении составляет 6 нм) дает величину  $\sim 10^{12} \text{ см}^{-2}$ . Мы не изучали эту область по техническим причинам, но по крайней мере в области  $D > 6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  уменьшение концентрации нанокластеров уже не наблюдается.

Далее идет этап, когда наиболее существенным является эффект уменьшения размеров нанокластеров (рис. 2). Это, конечно, не означает, что такой процесс не происходит и при меньших дозах облучения — концентрация таких кластеров была небольшой, и вследствие этого они не влияли заметным образом на средний размер наночастиц. Уменьшение размеров нанокластеров связано, как мы полагаем, с эффектом баллистического растворения в условиях плотного радиационного каскада. В нанокластере создаются несколько вакансий, часть из которых рекомбинирует с атомами окружающей матрицы, а часть диффундирует к границе кластера и тем самым уменьшает его размер.

При дозах  $D > 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  наблюдается быстрый рост нанокластеров, и этот этап является общим, так как наблюдается при имплантации любых ионов, отличаются только характерные дозы бомбардировки. Ясно, что рост нанокластеров происходит за счет присоединения атомов углерода алмазоподобной матрицы, поскольку других источников атомов углерода нет. По мере истощения этого источника сначала скорость роста нанокластеров уменьшается, а затем рост вообще

прекращается. Однако, в отличие от случая бомбардировки ионами углерода, дальнейшее облучение ионами ксенона ( $D > 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ) приводит к дальнейшему уменьшению величины  $E_{gT}$ , и она даже становится отрицательной. Ранее мы ничего подобного не наблюдали. Понятно, что отрицательная величина  $E_{gT}$  не имеет физического смысла и ее нельзя связать с размерами нанокластеров.

Мы полагаем, что в этой области доз облучения наиболее существенным становится процесс накопления радиационных дефектов в нанокластерах. Это ведет к появлению состояний внутри энергетической щели отдельного нанокластера. В результате эффективная оптическая щель образца заполняется дефектными состояниями, которые дают дополнительный вклад в оптическое поглощение. Поэтому в исследованной нами спектральной области ( $350 < \lambda < 900 \text{ нм}$ ) зависимость Тауца для коэффициента поглощения должна быть модифицирована:

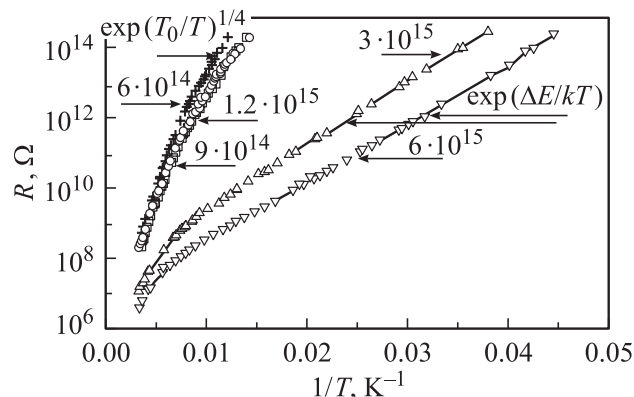
$$E\alpha = B_1(E - E_g)^2 + EC(E), \quad (9)$$

где  $C(E)$  — поглощение, обусловленное дефектными состояниями. Если теперь предположить, что в области больших энергий падающего излучения ( $E > E_g$ ) величина  $C(E)$  слабо зависит от энергии, т. е. приблизительно постоянна, то спектр поглощения может быть аппроксимирован линейной зависимостью в координатах Тауца:

$$(E\alpha)^{1/2} = [B_1(E - E_g)^2 + EC(E)]^{1/2} \\ \approx B_1^{1/2}[E - (E_g - C/2B_1)], \quad (10)$$

$$E_{gT} = E_g - C/2B_1. \quad (11)$$

Из этого выражения следует, что при больших концентрациях радиационных дефектов экспериментально измеряемая величина оптической щели определяется не только размерами нанокластеров, но и концентрацией дефектов. В случае, когда  $C/2B_1 > E_g$ , величина оптической щели  $E_{gT}$ , определенная из зависимости Тауца, становится отрицательной. Поскольку  $C$  приблизительно пропорциональна концентрации дефектов  $N_d$ , то дозовая зависимость  $E_{gT}$  в области  $D > 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  определяется кинетикой накопления радиационных дефектов. Из рис. 2 видно, что, в конце концов, концентрация радиационных дефектов достигает насыщения. Таким образом, последний этап связан с процессом генерации и накопления радиационных дефектов в нанокластерах, который, так же как и в случае облучения ионами углерода, сдвинут в сторону более высоких доз по сравнению с однородными по структуре материалами. В пользу предложенной модели служат данные по термическому отжигу в вакууме образцов с  $E_{gT} < 0$ . Отжиг при  $T = 350^\circ\text{C}$  в течение 15 мин приводит к увеличению оптической щели до  $\sim 0.7 \text{ эВ}$  и уменьшению проводимости на несколько порядков. При этом наблюдается заметное



**Рис. 3.** Температурная зависимость сопротивления DLC-пленок, бомбардированных ионами ксенона. Указаны дозы в  $\text{см}^{-2}$ .

уменьшение толщины пленки, а показатель преломления увеличивается от  $\sim 1.9$  до  $\sim 2.3$ . Этап дефектообразования в нанокластерах является характерным не только для случая бомбардировки тяжелыми ионами ксенона. Аналогичные дозовые зависимости наблюдаются при бомбардировке DLC-пленок более легкими ионами, такими как медь или аргон.

На рис. 3 приведены температурные зависимости электросопротивления углеродных пленок, облученных различными дозами ионов Хе. В области доз ( $D < 10^{15} \text{см}^{-2}$ ), где идут процессы роста нанокластеров, проводимость осуществляется по механизму прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка ( $R \propto \exp(T_0/T)^n$ ,  $n = 1/4$ ). Параметр  $T_0$ , как и в случае облучения ионами углерода [4], уменьшается с увеличением дозы облучения, что связано с увеличением размеров нанокластеров. В области дефектообразования ( $D > 1.2 \cdot 10^{15} \text{см}^{-2}$ ) наблюдается резкое уменьшение сопротивления (приблизительно на 2 порядка) и изменение температурной зависимости электросопротивления — она описывается экспоненциальной зависимостью с  $n = 1$ , т.е. приобретает термически активационный характер. Однако механизм проводимости остается прыжковым. В этой области доз из-за увеличения концентрации дефектов проводимость осуществляется за счет прыжков носителей заряда по ближайшим дефектным состояниям [6]. Этот вывод согласуется с вышеприведенной интерпретацией результатов оптических измерений для данной области доз облучения.

Энергия активации низкотемпературной электропроводности составляет  $\Delta E = 0.034 \text{эВ}$  и практически не зависит от дозы облучения. Она совпадает с ранее полученным значением для образцов, бомбардированных ионами углерода [4]. Следовательно, ширина зоны дефектных состояний, образующейся в результате облучения, по которым осуществляется перенос заряда, не зависит от массы бомбардирующих ионов, она составляет  $\sim 0.07 \text{эВ}$ .

Таким образом, при бомбардировке DLC-пленок тяжелыми ионами, которые создают радиационные каскады с высокой плотностью смещенных атомов, наблюдаются более сложные структурные изменения, по сравнению с бомбардировкой легкими ионами. Исследования зависимости оптических свойств и низкотемпературной электропроводности DLC-пленок от дозы облучения позволяют выделить несколько характерных этапов:

- 1)  $D < 6 \cdot 10^{12} \text{см}^{-2}$  — разрушение части нанокластеров;
- 2)  $6 \cdot 10^{12} < D < 6 \cdot 10^{13} \text{см}^{-2}$  — уменьшение среднего размера нанокластеров;
- 3)  $6 \cdot 10^{13} < D < 6 \cdot 10^{14} \text{см}^{-2}$  — рост размеров нанокластеров;
- 4)  $6 \cdot 10^{14} < D < 1.2 \cdot 10^{15} \text{см}^{-2}$  — сильное замедление скорости роста нанокластеров;
- 5)  $D > 1.2 \cdot 10^{15} \text{см}^{-2}$  — генерация и накопление радиационных дефектов в нанокластерах.

Этапы 1, 2 при бомбардировке легкими ионами не наблюдаются, а этап 5 значительно менее эффективен.

Другим важным результатом является то, что величина оптической щели  $E_{gT}$  определяется не только размерами графитоподобных нанокластеров, но и зависит от концентрации дефектов структуры нанокластеров.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ „Ведущие научные школы“, № 00-15-96615.

## Список литературы

- [1] Г.Ф. Качурин, И.Е. Тыщенко, В. Скорупа, Р.А. Янков, К.С. Журавлев, Н.А. Паздников, В.А. Володин, А.К. Гутаковский, А.Ф. Лейер. ФТП, **31**, 730 (1997).
- [2] A.L. Stepanov, D. Hole. Recent Res. Devel. Appl. Phys., **5**, 1 (2002).
- [3] I.A. Faizrahmanov, V.V. Bazarov, V.A. Zhikharev, I.B. Khaibullin. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, **127/128**, 719 (1997).
- [4] И.А. Файзрахманов, В.В. Базаров, В.А. Жихарев, И.Б. Хайбуллин. ФТП, **35**, 612 (2001).
- [5] И.А. Файзрахманов, И.Б. Хайбуллин. Поверхность, № 5, 88 (1996).
- [6] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1974).

Редактор Л.В. Шаронова

## A modification of the nanostructure of diamond-like carbon films by Xe-ion bombardment

I.A. Faizrakhmanov, V.V. Bazarov, A.L. Stepanov\*,  
I.B. Khaibullin

Kazan Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
420029 Kazan, Russia

\* Physikalisches Institut der Aachen Technical  
University (RWTH),  
D-52056 Aachen, Germany

**Abstract** The influence of a heavy Xe-ion (the energy 80 keV) bombardment on optical properties, the low-temperature conductivity and nanostructure of diamond-like carbon (DLC) films has been investigated. It is established that there are a number of specific features peculiar to the behavior of graphite-like nanoclusters that are not observed under the bombardment of DLC films with light ions. At low irradiation doses ( $D < 6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ) decrease in the concentration and size of nanoclusters occurs. Under comparatively high irradiation doses ( $D > 1.2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ) the effective optical gap, determined from the Tauc plot, becomes negative. This is related with high concentrations of defect states in the gap. Within this dose range the temperature dependence of the conductivity changes, although the mechanism of conductivity remains that of hopping. The width of the defect state band due to the irradiation is  $\sim 0.07 \text{ eV}$  being close to the value earlier obtained by the authors for  $\text{C}^+$ -implanted samples.