

STRUCTURE AND PHASE TRANSFORMATION IN IMPLANTED TITANIUM-FULLERENE FILMS

***Baran L.V.**⁽¹⁾, **Shpilevsky E.M.**⁽²⁾, **Okatova G.P.**⁽³⁾

⁽¹⁾Belarusian State University, 4 F. Skorina Av., Minsk 220050, Belarus

⁽²⁾Institute of Heat and Mass transfer, 15 P. Brovki Str., Minsk 220072, Belarus

⁽³⁾NII Powder Metallurgy, 41 Platonov Str., Minsk 220071, Belarus

Introduction

The titanium-fullerene films are of great practical interest from the point of view of the formation of new compounds with the unique physical chemistry properties.

The studies, carried out in the works [1-3], did show that the formation of new phases in the system Ti – C₆₀ occurs both at the condensation stage of films and in the process of the subsequent annealing, in this case large mechanical stresses, which lead to the disturbance of the adhesion of backed films can appear.

The purpose of this work is the study of structural-phase transformations in the films titanium-fullerene, implanted by boron ions.

Results and discussion

Titanium-fullerene films were prepared using thermal vacuum evaporation plant "VUP-5M". The layers of metal and fullerene were consecutively deposited onto the oxidized single-crystal silicon plate. Sublimation fullerenes take place by temperature evaporator 773 K. Titanium-fullerene films implanted by ions boron (E = 80 keV). The implantation dose for the films was 1·10¹⁶ ion/sm² with the density of ion current 3,5 mkA/sm². Thickness of the layer was selected in such a way that the maximum of the defects, created by implantation, would fall to the interface of the layers of titanium and fullerite from the side of implantation, and the distant interface C₆₀ – Ti was not reached by the ions.

For calculating the distributions of defects in the implanted laminar structure the program TRIM was used.

Rentgenphase studies were carried out on the diffractometer DRON - 3.0 in copper K_α – radiation with the application of automation system on the base of personal computer, which includes all control functions of goniometer.

The structure of the films were investigated using the scanning electron microscope LEO 1455 VP, analysis of elemental composition were leaded using X-ray spectrum michroanalyser RÖNTEC and Auger spectrometer PHI – 600.

By the method of X-ray diffraction it is

established that during the condensation on the base layer is formed the nano-crystalline structure of fullerite, identified in the hexagonal syngony, and the subcrystalline structure of titanium α – modification. On the diffractogram are present also the lines of the small intensity of the mono-oxide of titanium.

Implantation by boron ions of titanium-fullerene films leads to the essential structural-phase changes. The intensity of the X-ray reflections of fullerite phase on the survey spectrum of X-ray diffraction increases almost in 10 times, and a number of new lines with large interplanar spacing appears, that can testify about the formation of new phase on the base of the lattice of fullerite, supposedly Ti_xO_yC₆₀.

The intensity of lines Ti decreases, that it is possible to explain by the radiation- accelerated diffusion of titanium atoms into the fullerite matrix. The line of phase TiO (102), which was present on the diffractogram titanium-fullerene sample before the ionic implantation, also disappears.

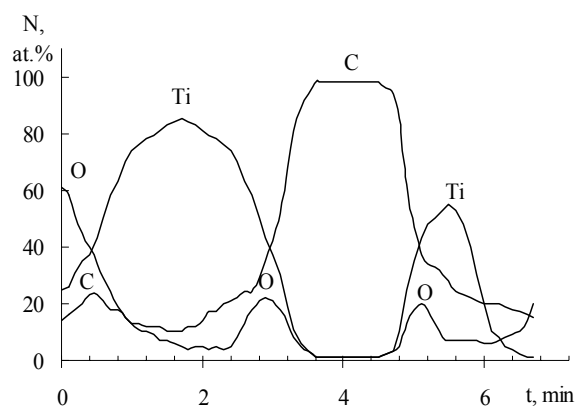
However, as the studies by the method of Auger spectroscopy showed, concentration of oxygen in the implanted films increases in comparison with those not implanted.

On fig. 1 presented profiles of elements distribution on thickness of three-layered titanium-fullerene-titanium films with condensed on the oxidized silicon.

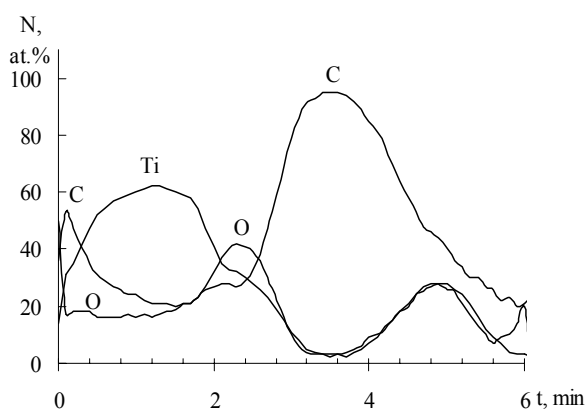
Atom part of oxygen in upper titanium layer changes from 60 % on surface to 6 % in depth of film, in under titanium layer it averages 7 %, on interface with fullerite film – 20 %.

High oxygen content caused by the less density of titanium film in comparison with the the bulk Ti After the ionic implantation the atomic fraction of oxygen increases throughout the entire depth of upper film two, which is related to increase in the sorption capacity of films because of the creation of a large quantity of defects. Possibly, the disappearance of the lines of the oxide of titanium on the diffractogram is related to the formation of the new thermodynamic more advantageous phase: Ti_xO_yC₆₀.

* E-mail: brlv@mail.ru



a)



b)

Fig. 1. Profiles of elements distribution by the thickness of titanium-fullerene-titanium films: a — starting, b — implanted.

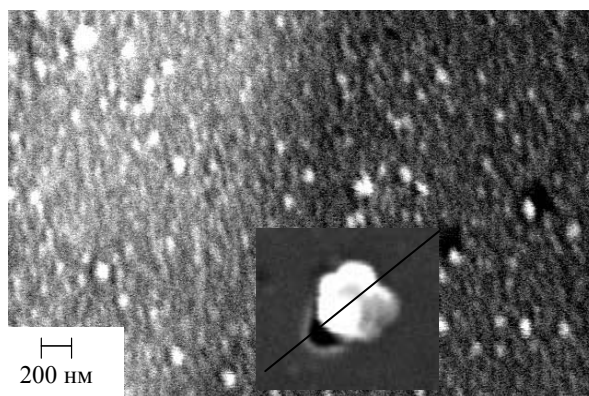
It is established by the method of Auger spectroscopy and scanning electron microscopy that after ionic implantation an increase of the atomic fraction of carbon in the upper film of titanium occurs. In the electronic photograph of the structure of the implanted film (Fig. 2) are visible the bright formations with the dimension of 100...250 nm, some of them reach 500...700 nm. It is established by the method of X-ray spectral microanalysis that these particles consist of Ti, C and O.

An increase of the atomic fraction of carbon phase in the titanium layer can be explained by the radiation-accelerated diffusion.

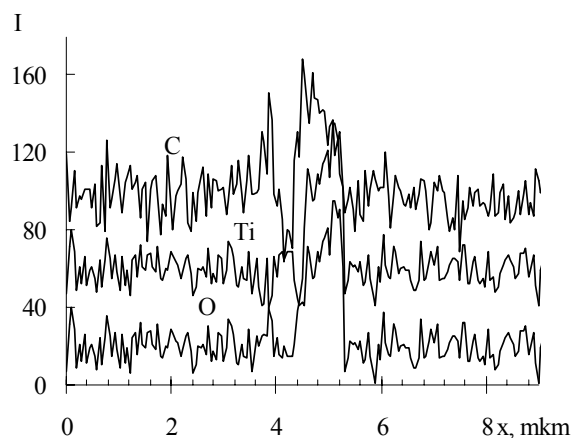
Conclusions

1. In the process of the condensation of the layer of fullerite to the underlying layer of titanium, and then layer of titanium to the layer of fullerite occurs the intensive diffusion of both titanium into the layer of fullerite and molecules of fullerene into the layer of titanium.

2. Results of boron ion implantation ($E = 80 \text{ keV}$, $D = 1 \cdot 10^{16} \text{ ion/sm}^2$) of three-layered



a)



b)

Fig. 2. Structure (a) and distribution of elements (b) in titanium-fullerene-titanium films after the ion implantation.

titanium-fullerene-titanium are formation of new phase $\text{Ti}_x\text{O}_y\text{C}_{60}$, mixing titanium and fullerene layer and increase mass oxide part in films.

Work is executed with the support of the Belorussian republic fund for basic research (Grant P01-116).

References

1. Shpilevsky E.M., Baran L.V., Shpilevsky M.E., Chekan V.A., Okatova G.P. Internal mechanical stress in titanium-fullerene films. Abstract «FFS-2002». Minsk 2002. P. 38. (In Belarus)
2. Shpilevsky E.M., Baran L.V., Okatova G.P. Interaction of fullerenes C_{60} with titanium and copper in films structures by vacuum annealing. Proceedings of the 9th Conference «Vacuum science and technics». M., 2002. P. 293-297. (In Russian)
3. Norin L., Jansso U., Dyer C., Jacobsson P., McGinnis S. On the existence of transition and characterization of Ti_xC_{60} . Chem. Mater. 1998. V. 10, № 4. P. 1184-1190.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ПЛЕНКАХ ТИТАН – ФУЛЛЕРЕН

*Баран Л.В.⁽¹⁾, Шпилевский Э.М.⁽²⁾, Окатова Г.П.⁽³⁾

⁽¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Ф. Скорины, 4, Минск, 220050, Беларусь

⁽²⁾Институт тепло- и массообмена АН, ул. П. Бровки, 15, Минск, 220072, Беларусь

⁽³⁾НИИ порошковой металлургии с ОП, ул. Платонова, 41, Минск, 220071, Беларусь

Введение

Титан-фуллереновые пленки представляют большой практический интерес с точки зрения образования новых соединений с уникальными физико-химическими свойствами. Исследования, проведенные в работах [1-3], показали, что образование новых фаз в системе Ti – C₆₀ происходит как на стадии конденсации пленок, так и в процессе последующего отжига, при этом могут возникать большие механические напряжения, приводящие к нарушению адгезии пленок с подложкой.

Целью настоящей работы является изучение структурно-фазовых превращений в пленках титан – фуллерен, имплантированных ионами бора.

Результаты и обсуждение

Титан-фуллереновые пленки получены методом термического испарения в вакууме на установке ВУП-5М. На окисленную монокристаллическую кремниевую пластину последовательно осаждались слои металла и фуллеренов. Сублимация фуллеренов происходила при температуре испарителя 773 К. Пленки титан – фуллерен имплантировались ионами бора с энергией 80 кэВ. Доза имплантации пленок составила $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² при плотности ионного тока 3,5 мкА/см². Толщина слоев выбиралась таким образом, чтобы максимум дефектов, создаваемых имплантацией, приходился на границу раздела слоев титана и фуллерита со стороны имплантации, а дальняя граница раздела C₆₀ – Ti ионами не достигалась. Для расчета распределений дефектов в имплантированной слоистой структуре использовали программу TRIM.

Рентгенофазовые исследования выполнялись на дифрактометре ДРОН – 3.0 в медном K_α – излучении с применением системы автоматизации на базе персонального компьютера, включающей все функции управления гониометром. Структура пленок исследовалась на растровом электронном микроскопе LEO 1455 VP, анализ элементного состава проводился с помощью рентгеноспектрального микроанализатора RÖNTEC и оже-спектрометра PHI – 600.

Методом рентгеновской дифракции установлено, что при конденсации на подложке формируется нанокристаллическая структура фуллерита, индицируемая в гексагональной сингонии, и субкристаллическая структура титана α – модификации. На дифрактограмме присутствуют также линии небольшой интенсивности монооксида титана.

Имплантация ионами бора титан – фуллереновых пленок приводит к существенным структурно-фазовым изменениям. Интенсивность рентгеновских рефлексов фуллеритовой фазы на обзорном спектре рентгеновской дифракции увеличивается почти в 10 раз, и появляется ряд новых линий с большими межплоскостными расстояниями, что может свидетельствовать об образовании новой фазы на базе решетки фуллерита, предположительно Ti_xO_yC₆₀. Интенсивность линий Ti уменьшается, что можно объяснить радиационно-ускоренной диффузией атомов титана в фуллеритовую матрицу. Исчезает и линия фазы TiO (102), которая присутствовала на дифрактограмме титан – фуллеренового образца до ионной имплантации.

Однако, как показали исследования методом оже-спектроскопии, концентрация кислорода в имплантированных пленках увеличивается по сравнению с неимплантированными. На рис. 1 представлены профили распределения элементов по толщине трехслойных пленок титан – фуллерен – титан, осажденных на окисленный кремний. Атомная доля кислорода в верхнем слое титана изменяется от 60 % на поверхности до 6 % в глубине пленки, в нижнем слое титана составляет в среднем 7 %, на границах раздела с фуллеритовой пленкой — 20 %. Высокое содержание кислорода обусловлено меньшей плотностью титановой пленки по сравнению с массивным Ti. После ионной имплантации атомная доля кислорода увеличивается по всей глубине верхней пленки в два раза, что связано с увеличением сорбционной способности пленок из-за создания большого количества дефектов. Возможно, исчезновение линий оксида титана на дифрактограмме связано с образова-

*E-mail: brlv@mail.ru

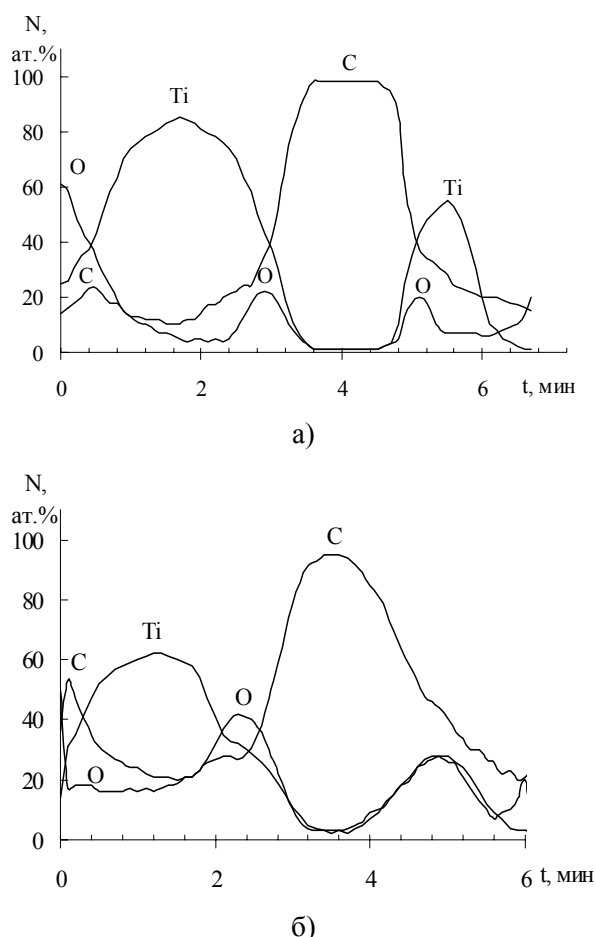


Рис. 1. Профили распределения элементов по толщине пленок титан – фуллерен – титан: а — исходная; б — имплантированная.

нием новой термодинамически более выгодной фазы $Ti_xO_yC_{60}$.

Методом оже-спектроскопии и растровой электронной микроскопии установлено, что после ионной имплантации происходит увеличение атомной доли углерода в верхней пленке титана. На электронной фотографии структуры имплантированной пленки (рис. 2) видны светлые образования размером 100...250 нм, отдельные из них достигают 500...700 нм. Методом рентгеноспектрального микроанализа установлено, что эти частицы состоят из Ti, C и O. Увеличение атомной доли углеродной фазы в титановом слое можно объяснить радиационно-ускоренной диффузией.

Выводы

1. В процессе конденсации слоя фуллерита на подстилающий слой титана, а затем слоя титана на слой фуллерита идет интенсивная диффузия как титана в слой фуллерита, так и молекул фуллерена в слой титана.

2. Имплантация ионами бора ($E = 80$ кэВ, $\Phi = 1 \cdot 10^{16}$ ион/см²) трехслойных пленок титан – фуллерен – титан приводит к образованию

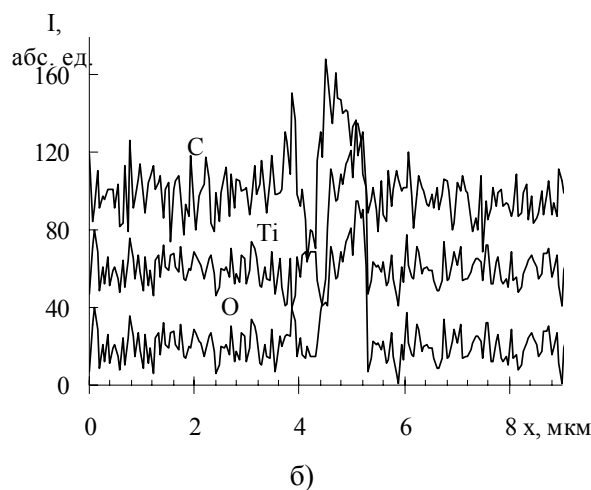
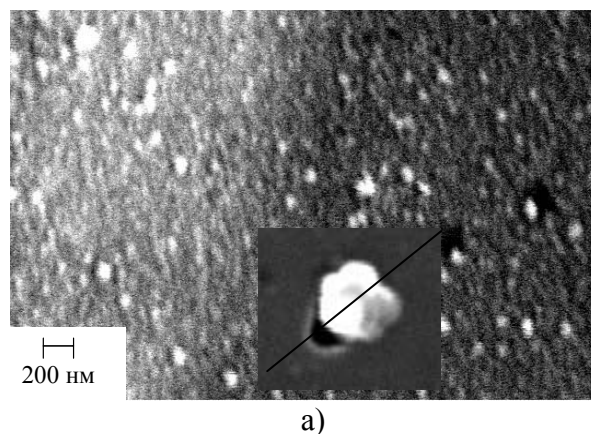


Рис. 2. Структура (а) и распределение элементов (б) в пленке титан – фуллерен – титан после ионной имплантации.

фазы $Ti_xO_yC_{60}$, перемешиванию слоев титана и фуллеренов, увеличению массовой доли кислорода в пленках.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Ф01 – 116)

Литература

1. Шпилевский Э.М., Баран Л.В., Шпилевский М.Э., Чекан В.А., Окатова Г.П. Внутренние механические напряжения в пленках титан-фуллерен. Сб. тез. докл. «Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах». Мн.: УП «Технопринт». 2002. С. 38.
2. Шпилевский Э.М., Баран Л.В., Окатова Г.П. Взаимодействие фуллеренов C_{60} с титаном и медью в пленочных структурах при отжиге в вакууме. Материалы IX научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника». М.: МИЭМ, 2002. С. 293-297.
3. Norin L., Jansso U., Dyer C., Jacobsson P., McGinnis S. On the existence of transition and characterization of Ti_xC_{60} . Chem. Mater. 1998. V. 10, № 4. P. 1184-1190.