

УДК 666.7:66.083; 535.8; 535.24

АТОМНО-СИЛОВАЯ ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ПРОВОДИМОСТИ И МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ BC_x -ПЛЁНОК, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО НАПЫЛЕНИЯ

© П. В. Зинин¹, А. А. Быков¹, Р. И. Романов², А. А. Корнеева¹,
А. В. Андреев¹, А. Ю. Белых¹, С. Ю. Краснобородько¹,
В. А. Кукушкин¹

¹Научно-технологический центр уникального приборостроения РАН,
117342, Москва, ул. Бутлерова, 15

²Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
115409, Москва, Каширское шоссе, 31
E-mail: bykov@ntcup.ru

Материалы с нестандартными физическими свойствами широко востребованы в разных областях науки и техники, начиная от микроэлектроники и заканчивая тяжёлыми промышленными установками. В своё время международными научными коллективами проведены математические расчёты, показывающие, что наиболее перспективными являются соединения В—С-структур, которые при определённых внешних условиях и соотношениях концентраций обладают сильными химическими sp^2 - и sp^3 -связями. Таким материалам характерна высокая твёрдость, стойкость к агрессивным средам, а также возникает свойство электропроводности. Данная работа направлена на синтез и исследование углеродсодержащих плёнок BC_x . Представлены результаты измерения тонкой плёнки BC_5 . Получены спектральные характеристики плёнки, данные о толщине её слоя, проводимости и составе при помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Ключевые слова: лазерное напыление, BC_x , алмазоподобные плёнки, проводящие плёнки.

DOI: 10.15372/AUT20240210

EDN: IJDVZJ

Введение. Исследования плёночных материалов широко востребованы в различных областях промышленности и электроники. Существует множество различных вариантов использования покрытий. Например, в машиностроении плёнки могут применяться в качестве защитных покрытий в парах трения, скольжения, качения и защищать детали, работающие в агрессивных средах [1, 2]. В электронике такие покрытия могут использоваться в качестве проводников, устойчивых к воздействию высоких температур и механическим повреждениям.

В связи с этим большой интерес вызывают алмазоподобные плёнки, которые относятся к группе углеродных материалов с сильными химическими sp^2 - и sp^3 -связями, теоретически обладающие проводящими или, напротив, изолирующими свойствами, стойкие к химическим и механическим воздействиям.

Сегодня существуют различные способы выращивания алмазоподобных плёнок, но с точки зрения подбора и оптимизации параметров технологического процесса напыления наиболее гибким является метод импульсного лазерного напыления (Pulsed Laser Deposition, PLD). Этот метод довольно часто применяют для создания сложных многослойных структур из набора материалов и тонких моноструктур [3, 4]. Наиболее важной особенностью PLD-метода является конгруэнтный перенос напыляемого материала от мишени без изменения её морфологии, что достигается за счёт высокой начальной скорости

нагрева вещества лазерным импульсом и отсутствия термоэрозии, присущей методам термического испарения.

Для создания плёнок с заданными свойствами используются различные неорганические соединения, например углеродсодержащие кристаллические соединения в системе В—С—N [5], легированные бором и азотом. Гетероалмазные соединения, такие как BC_x , при напылении на подложку могут образовывать плёнку с высокой концентрацией sp^3 -связей и обладать свойствами, близкими к алмазу, такими как высокая теплопроводность, высокая твёрдость и электропроводность. Из-за большой ширины запрещённой зоны алмазы и алмазоподобные покрытия являются электрическими изоляторами, а для возникновения в них проводимости они должны быть легированы ионами бора либо азота, и в этом случае плёнки будут p -полупроводниками [6].

Цель представленной работы заключается в изучении электрических свойств плёнок BC_5 , а также природы химических связей между атомами углерода и бора в получаемых плёнках.

Исследование топологии поверхности плёнок и их проводимости. В предыдущей работе [7] приведены описание аппаратного комплекса для осаждения плёнок и параметры его работы. Ряд процессов по напылению тонких плёнок был осуществлён при использовании данного комплекса. Распыляемая в камере мишень получена при помощи прессования смеси бора и углерода. Полученная таблетка BC_5 испарялась импульсным лазерным излучением при давлении в камере $5 \cdot 10^{-6}$ Па в течение четырёх часов. В данной работе приведены обобщённые результаты исследования трёх образцов плёнок, напылённых при одинаковых параметрах работы установки. В качестве подложки использовался монокристаллический сапфир.

Исследована топология поверхности и границ плёнок с применением атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме измерений с амплитудой колебаний кантилевера 50 нм для измерения шероховатости плёнки и её толщины на границе с подложкой (рис. 1, *a, c*). Перепад высот между подложкой и поверхностью плёнки составляет ~ 100 нм, значение средней квадратичной шероховатости (RMS) — 14,4 нм (рис. 1, *b*).

Проведено исследование поверхностей плёнок в контактном режиме методом отображения сопротивления растекания (Spreading Resistance Imaging, SRI). Для сканирования поверхности образца использовался контактный зонд модели HA_NC с проводящим покрытием из карбида вольфрама (W_2C), широко применяемый в АСМ. С целью сохранения геометрии острия иглы зонда просканирован участок поверхности плёнки площадью 2×2 мкм с показателем SetPoint = 1. В таком режиме уменьшается износ острия иглы и получается зарегистрировать несколько наборов данных с достаточным разрешением для дальнейшего анализа результатов. Просканировано два различных участка поверхности каждой плёнки (рис. 2).

Изображение на рис. 1, *a* было сделано раньше, чем изображение на рис. 1, *b*. Исходя из этого, можно предположить, что изменение максимального значения тока и большее количество тёмных пятен на изображении справа есть следствие истирания проводящего слоя на острие иглы зонда.

Карты токов на рис. 2 иллюстрируют значение тока, которое возникает между пружинным прижимным контактом на образце и проводящим покрытием АСМ-зонда при приложении напряжения к одному из них и заземлении другого. При получении карт токов напряжение ВВ подавалось на образец через пружинный прижимной контакт и было равно 0,5 В. Зонд при сканировании был заземлён. Из полученных данных следует, что проводимость в большей или меньшей степени наблюдается по всей поверхности плёнки BC_5 .

В качестве калибровочного образца использовался высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ), обладающий атомарно-гладкой поверхностью, и его показа-

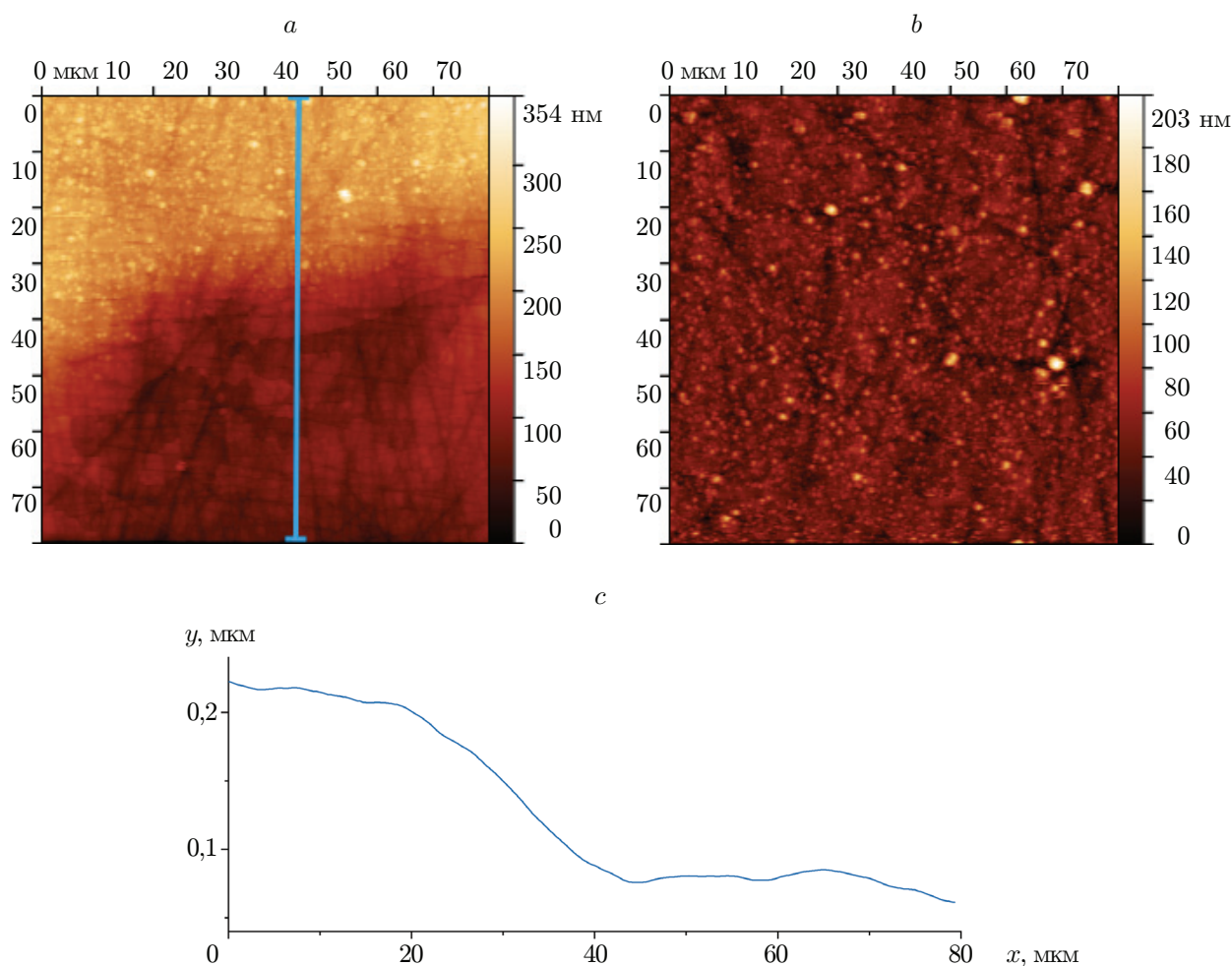


Рис. 1. Изображения топологии поверхности плёнки BC_5 : *a* — топология АСМ-образца на границе плёнка — подложка (тёмная часть — подложка, светлая — нанесённая плёнка); *b* — АСМ-топология поверхности плёнки ($\text{RMS} = 14,4 \text{ nm}$); *c* — профиль поверхности вдоль линии, указанной на рис. 1, *a*

тель проводимости известен. Получены графики вольт-амперной характеристики (ВАХ) для ВОПГ и плёнки BC_5 (рис. 3).

Согласно полученным значениям, сопротивление плёнки составило 36,8 кОм, а сопротивление ВОПГ — 41,8 кОм.

Спектральные и рентгеновские исследования. Спектры плёнок BC_5 исследовались методом комбинационного рассеяния света. Полученные результаты представлены на рис. 4.

Спектры всех образцов плёнок обладают двумя выраженными пиками: D-пиком $\sim 1356 \text{ cm}^{-1}$ и G-пиком $\sim 1547 \text{ cm}^{-1}$, также присутствует пик $\sim 1238 \text{ cm}^{-1}$. Наличие пика в области 1238 cm^{-1} говорит о присутствии в составе алмазоподобной фазы BC_5 . Также подобный пик может возникать при образовании фазы BC_x с высоким содержанием sp^3 -связей. D-пик 1356 cm^{-1} и G-пик 1547 cm^{-1} характерны для неупорядоченного углерода [8, 9]. Высокоэнергетический пик G 1547 cm^{-1} аналогичен пику графена и имеет слабую зависимость от содержания бора [9]. Следующий по интенсивности D-пик 1356 cm^{-1} относится к сильно асимметричным колебательным модам и в большей степени зависит от содержания бора в отличие от G-пика [8].

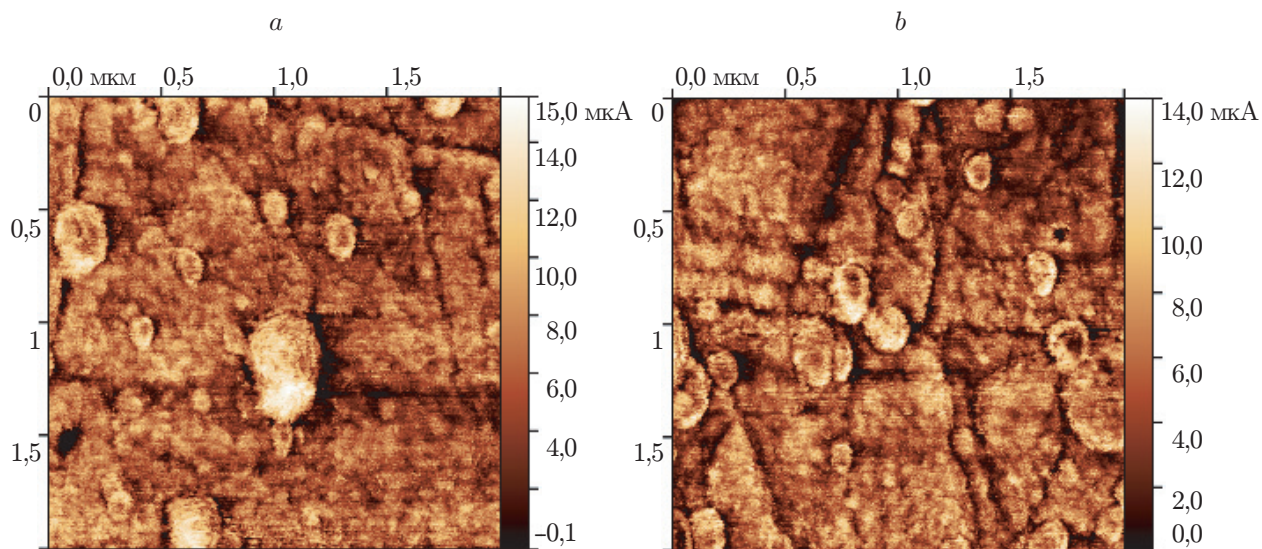


Рис. 2. Карта токов, полученная методом SRI на двух разных участках плёнки BC_5 размером 2×2 мкм: *a* — первый участок, крупные зёрна; *b* — второй участок, зёрна меньшего размера

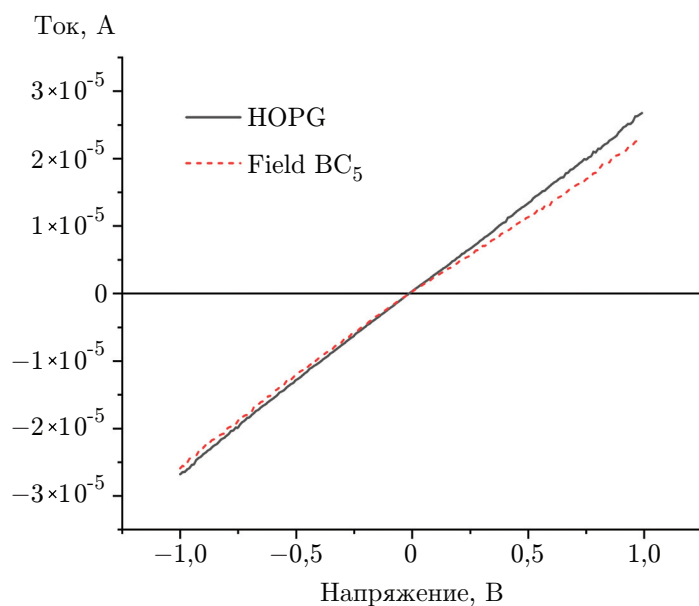


Рис. 3. Кривые ВАХ для образца ВОПГ и плёнки BC_5

О принадлежности данных плёнок к алмазоподобным может говорить как наличие двух выраженных пиков D и G, так и пик $\sim 1238 \text{ см}^{-1}$, который является пиком 1190 см^{-1} , смещённым в более высокочастотную область из-за содержания sp^3 -связей. Исходя из обзора литературы, такие пики могут также появляться в графите. Возникновение D-пигов в окрестности 1350 см^{-1} связано с возбуждающей линией лазера, находящейся в зелёной области спектра и характерно для графитовых фаз типа $g\text{-BC}_x$ [10–12].

С помощью рентгено-фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе Theta Probe (Thermo Scientific) в условиях высокого вакуума с монохроматическим источником рентгеновского излучения $\text{Al-K}\alpha$ (1486,6 эВ) проанализированы химическое состояние и состав плёнок. Фотоэлектронные спектры были получены с использованием фиксированного ре-

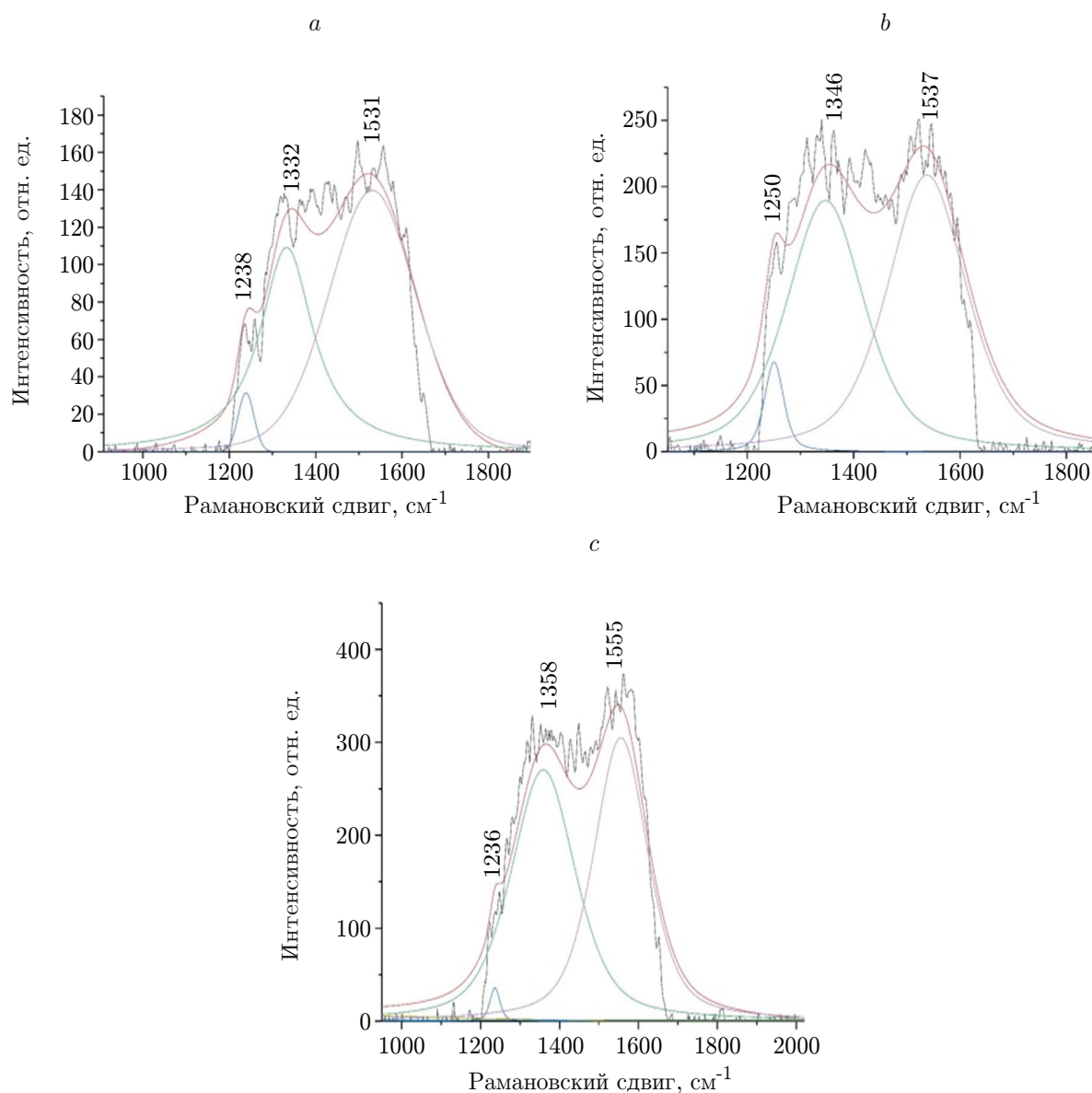


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния трёх образцов, полученных в одинаковых условиях: *a* — D-пик 1332 см^{-1} и G-пик 1531 см^{-1} ; *b* — D-пик 1346 см^{-1} и G-пик 1537 см^{-1} ; *c* — D-пик 1358 см^{-1} и G-пик 1555 см^{-1}

жима пропускания анализатора (FAT) с энергией пропускания 50 эВ. Снимались спектры поверхности после травления ионами аргона с нагрузкой 1 кэВ в течение 5 с.

На рис. 5 приведены спектры остовых уровней C1s и B1s с разложениями, снятые после травления поверхностного слоя плёнки. Разложение спектра C1s содержит линии с центрами на 283,0, 284,0, 284,5 и 285,4 эВ, а также 286,5 эВ. Линии на 284,5 и 285,4 эВ соответствуют sp^2 - и sp^3 -гибридизированным состояниям, которые связаны только с атомами углерода [13]. Линия на 283,0 эВ ассоциируется с sp^2 -гибридизированными состояниями атомов углерода, имеющими связи с атомами бора [14]. По аналогии линия с центром на 284,0 эВ, вероятно, соответствует sp^3 -гибридизированным состояниям атомов углерода, имеющих связи с атомами бора. Наконец, линия с центром примерно на 286,5 эВ соответствует связям с кислородом [13]. Расчёт общей концентрации sp^3 -гибридизированных

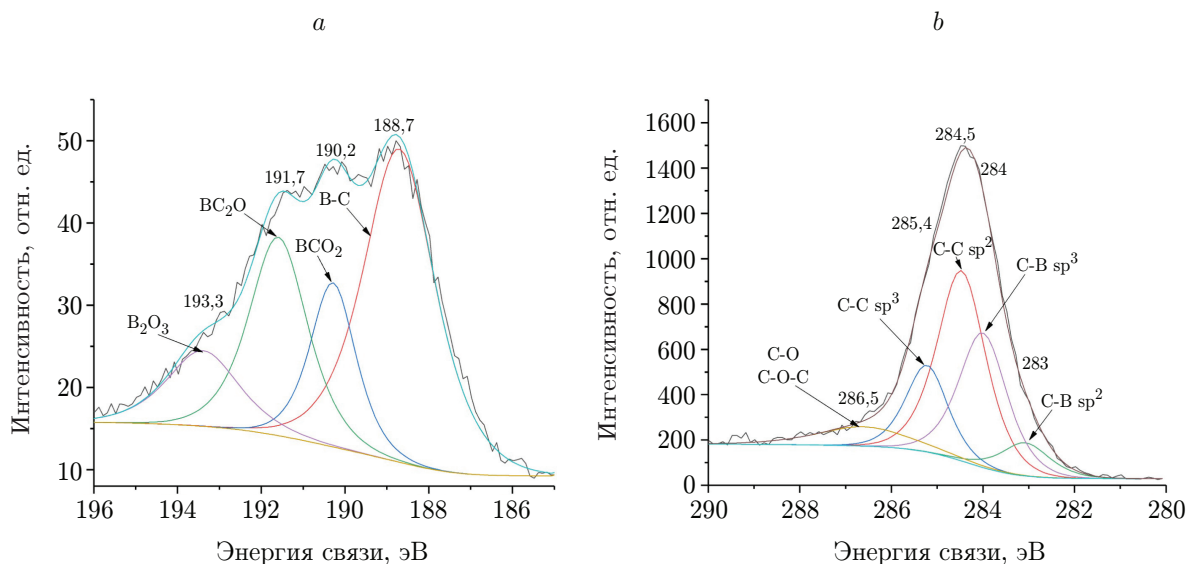


Рис. 5. Рентгеновские фотоэлектронные спектры: *a* — остовых уровней C1s и *b* — B1s

состояний атомов углерода, выполненный по приведённому разложению, даёт значение примерно 0,5. Однако следует отметить, что этот расчёт может иметь только оценочный характер, поскольку такие состояния относительно слабо различаются по энергии связи, и соответствующие им пики накладываются друг на друга.

Разложение спектра B1s содержит линии с центрами на 188,7, 190,2, 191,7 и 193,3 эВ. Линия с центром на 188,7 эВ соответствует состояниям бора, растворённого в углеродной решётке [15]. Линии с центрами на 190,2 и 191,7 эВ связаны с присутствием тройных соединений C—B—O. Линия на 193,3 эВ ассоциируется с оксидом бора B_2O_3 [15]. Концентрация бора, рассчитанная по РФЭС-спектрам, составила примерно 11,9 ат. %.

Заключение. Методом лазерного напыления на подложку из кремния получена плёнка BC_5 . Определено, что её сопротивление ниже, чем у пиролитического графита. Незначительное отличие проводимости плёнки BC_5 от пиролитического графита обусловлено недостаточной степенью легирования углеродного соединения бором. Несмотря на это, в спектральном составе данной плёнки выражены пики D (1394 см^{-1}) и G (1599 см^{-1}), которые свидетельствуют о высоком содержании графитовой фазы $g-BC_x$. По результатам, полученным с РФЭС, также видно, что sp^2 - и sp^3 -гибридизированные состояния относятся к атомам углерода. Это позволяет предполагать, что данная плёнка относится к алмазоподобной проводящей структуре.

Финансирование. Исследование проведено в рамках работ по Государственному заданию Научно-технологического центра уникального приборостроения РАН «Разработка новых методов и средств для изучения поведения вещества в условиях высоких давлений и температур» (FFNS-2022-0008). Спектральные исследования плёнок были выполнены на уникальной научной установке «Лазерный нагрев в ячейках высокого давления» на базе НТЦ УП РАН (№ 507563, <https://unu.ntcup.ru/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brazhkin V. V., Lyapin A. G., Hemley R. J. Harder than diamond: Dreams and reality // Phil. Mag. A. 2002. **82**, Iss. 2. P. 231–253.

2. **Voevodin A. A., Donley M. S., Zabinski J. S., Bultman J. E.** Mechanical and tribological properties of diamond-like carbon coatings prepared by pulsed laser deposition // Proc. of the Int. Conf. Metallurgical Coatings and Thin Films (Surface and Coatings Technology). San Diego, USA, 24–28 April, 1995. Vol. 76–77. P. 534–539.
3. **Sreenivas V., Subedi B., Boyd I. W., Chrisey D. B.** Handbook of Laser Technology and Applications. 2nd ed. Boca Raton (USA), Abingdon (UK): CRC Press, 2021. Vol. 3. Ch. 10. P. 111–124.
4. **Singh R. K., Narayan J.** Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films: Physics and theoretical model // Phys. Rev. B. 1990. **41**, Iss. 13. P. 8843–8859.
5. **Zinin P. V., Ming L. C., Kudryashov I. et al.** Pressure- and temperature-induced phase transition in the B–C system // Journ. Appl. Phys. 2006. **100**. 013516.
6. **Bouchacourt M., Thevenot F.** The properties and structure of the boron carbide phase // Journ. Less-Common Metals. 1981. **82**, Iss. 1-2. P. 227–235.
7. **Зинин П. В., Ляшенко А. И., Быков А. А. и др.** Разработка установки импульсного лазерного напыления для получения углеродосодержащих наноплёнок, легированных ионами бора // Физические основы приборостроения. 2022. **11**, № 4. С. 24–29.
8. **Zinin P. V., Ming L. C., Ishii H. A. et al.** Phase transition in BC_x system under high-pressure and high-temperature: Synthesis of cubic dense BC_3 nanostructured phase // Journ. Appl. Phys. 2012. **111**, Iss. 11. 114905. DOI: 10.1063/1.4723275.
9. **Lowther J. E., Zinin P. V., Ming L. C.** Vibrational energies of graphene and hexagonal structured planar B-C complexes // Phys. Rev. B. 2009. **79**. 033401.
10. **Fominski V. Yu., Romanov R. I., Vasil'evskii I. S. et al.** Pulsed laser modification of layered B-C and mixed BC_x films on sapphire substrate // Diam. Relat. Mater. 2021. **114**. 108336. DOI: 10.1016/j.diamond.2021.108336.
11. **Boubiche N., Hamouchi J. E., Hulik J. et al.** Kinetics of graphitization of thin diamond-like carbon (DLC) films catalyzed by transition metal // Diam. Relat. Mater. 2019. **91**. P. 190–198.
12. **Chu P. K., Li L.** Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films // Mater. Chem. Phys. 2006. **96**, Iss. 2–3. P. 253–277.
13. **Paik N.** Raman and XPS studies of DLC films prepared by a magnetron sputter-type negative ion source // Surface & Coatings Technol. 2005. **200**, Iss. 7. P. 2170–2174.
14. **Shirasaki T., Derré A., Ménétrier M. et al.** Synthesis and characterization of boron-substituted carbons // Carbon. 2000. **38**, Iss. 10. P. 1461–1467.
15. **Jacques S., Guette A., Bourrat X. et al.** LPCVD and characterization of boron-containing pyrocarbon materials // Carbon. 1996. **34**, Iss. 9. P. 1135–1143.

Поступила в редакцию 15.11.2023

После доработки 15.11.2023

Принята к публикации 26.12.2023