

07

Влияние бора на структуру и проводимость тонких пленок, получаемых лазерной абляцией алмаза при 700°С

© Р.И. Романов¹, В.Ю. Фоминский^{1,¶}, П.В. Зинин², И.А. Троян³,
Д.В. Фоминский¹, П.С. Джумаев¹, В.П. Филоненко⁴

¹ Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,
Москва, Россия

² Научно-технологический центр уникального приборостроения РАН,
Москва, Россия

³ Федеральный научно-исследовательский центр „Кристаллография
и фотоника“ РАН, Москва, Россия

⁴ Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Москва,
Троицк, Россия

¶ E-mail: vyfominskij@mephi.ru

Поступило в Редакцию 2 марта 2018 г.

Исследованы структурные особенности тонких пленок СВ_x, полученных при импульсной лазерной абляции мишеней, изготовленных из прессованного алмазного порошка с добавлением порошка бора в соотношении атомов В/С = 0.33. Осаждение пленок проводилось на нагретые подложки, что обуславливало возможность диффузионных процессов на поверхности и в объеме пленок с участием атомов С и В. Установлено, что выбранные условия получения пленок обеспечивали их эффективное легирование бором ($0.4 \leq x \leq 0.6$). Внедрение атомов В сопровождалось образованием химических связей В–С, а формирование графитовых sp^2 -связей и их упорядочение в нанокластеры с ламинарной упаковкой подавлялось. При комнатной температуре пленки обладали очень низким удельным сопротивлением ($\sim 1.4 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$) и проявляли металлический тип проводимости при понижении температуры до 77 К.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.12.46286.17275

Известно, что при относительно небольшом содержании В (1–3 at.%) электрофизические свойства алмаза существенно изменяются, и он может проявлять сверхпроводимость при температурах 4–11 К.

Теоретические исследования показывают, что алмазы могут быть даже высокотемпературными сверхпроводниками с температурой перехода около 60 К, если концентрация В в решетке составит 20–30% [1]. Синтез наногетероалмаза в условиях сверхвысоких давлений и температур подтвердил прогноз о том, что введение атомов В в алмаз не должно приводить к значительному искажению его кубической ячейки [2].

К настоящему времени наиболее высокие температуры перехода в сверхпроводящее состояние (~ 55 К) обнаружены у пленок, полученных путем импульсного лазерного сплавления тонких чередующихся нанослоев В и алмазоподобного С [3]. Борсодержащие пленки С кроме сверхпроводящих характеристик могут проявлять целый комплекс интересных электрофизических, оптических и механических свойств [4], которые обуславливают интенсивное развитие исследований тонкопленочных (наномасштабированных) метастабильных материалов $СВ_x$ наряду с изучением „массивных“, в том числе микроструктурированных, материалов на основе гетероалмазов.

Для получения тонкопленочных материалов $СВ_x$ используются различные методы химического и физического осаждения из паровой фазы, включая импульсное лазерное осаждение (ИЛО). Применение ИЛО обуславливает ряд специфических эффектов, которые привлекают особое внимание к этому методу [5,6]. Можно отметить гибкость метода в получении различных по локальному состоянию алмазоподобных структур и возможность варьирования отношения В/С в широких пределах. Анализ результатов ряда работ (например, [3,4]) показал, что интересные и важные свойства пленок $СВ_x$ могут реализоваться в метастабильных состояниях, для формирования которых не требуется экстремальной неравновесности процессов. Скорость охлаждения жидкой фазы, используемой для получения сверхпроводящих пленок из смеси С–В в [3], может составлять $\sim 10^{10}$ К/с [7]. Диссипация энергии при охлаждении паровой фазы (конденсация лазерного факела) и в тепловых пиках (внедрение ионов лазерного факела) протекает гораздо быстрее [7,8], если ИЛО проводится при нормальных условиях.

Цель настоящей работы заключается в изучении структурообразования пленок $СВ_x$, получаемых методом ИЛО на подогретую подложку, когда изменяется кинетика транспортных и химических процессов, а также в исследовании электрофизических свойств этих пленок. В настоящее время подавляющее число работ по ИЛО алмазоподобных пленок выполнено с применением мишеней из графита. При лазерной абляции

таких мишеней могут образовываться атомные кластеры, которые после осаждения на подложку оказывают определенное влияние на локальную структуру пленки, способствуя росту графитовых кластеров. Для исключения этого эффекта в данной работе лазерной абляции подвергалась мишень, полученная из порошков алмаза и бора, а пленка $СВ_x$ осаждалась на подложку, нагретую до 700°C . Такая температура может активировать как процессы диффузии В в углеродной матрице пленки и ее структурную модификацию [4], так и формирование sp^2 -связей между атомами С [9].

Для получения пленок $СВ_x$ использовался лазер на алюмоиттриевом гранате, излучающий на четвертой гармонике (длина волны 266 nm). Энергия излучения в импульсе наносекундной длительности достигала 40 mJ, плотность энергии в зоне абляции составляла $\sim 7\text{ J/cm}^2$. Для получения пленок из аморфного углерода ($a\text{-C}$) облучалась мишень из графита, а для получения пленок $СВ_x$ использовалась мишень, содержащая частицы алмаза размером до $1\text{ }\mu\text{m}$ (75%) и бора размером до $5\text{ }\mu\text{m}$ (25%), т.е. состав мишени описывался формулой $СВ_{0.33}$. Осаждение проводилось в вакуумной камере при давлении $\sim 10^{-3}\text{ Pa}$.

Пленки, осажденные на кристаллы соли NaCl за 2.5 min, переносились в воде на металлические сетки и исследовались методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и микродифракции (МД), спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРС). ЭРС-измерения показали, что состав полученных пленок $СВ_x$ отличался от состава мишени в сторону повышенной концентрации бора ($x \sim 0.4$). Пленки $СВ_x$ имели аморфную структуру (рис. 1), картина МД которой отличалась от картины МД для пленок $a\text{-C}$. Внедрение В снижало интенсивность отражения, соответствующего координационной сфере с радиусом $\sim 0.4\text{ nm}$, и вызывало диффузное уширение других рефлексов, соответствующих сферам с меньшим радиусом. Отражение, отвечающее наибольшему межатомному расстоянию, обусловлено, вероятно, дифракцией на кластерах с ламинарной упаковкой плоскостей (наноразмерных графеновых кластерах) [9]. Изменения картины МД указывало на то, что атомы В препятствовали процессам локального упорядочения, которые протекали в пленках $a\text{-C}$.

На вставке к рис. 1 приведены спектры ХПЭЭ в области плазменных потерь для полученных пленок. Видно, что при внедрении В происходит сдвиг пика в область больших энергий. Частота плазмонов

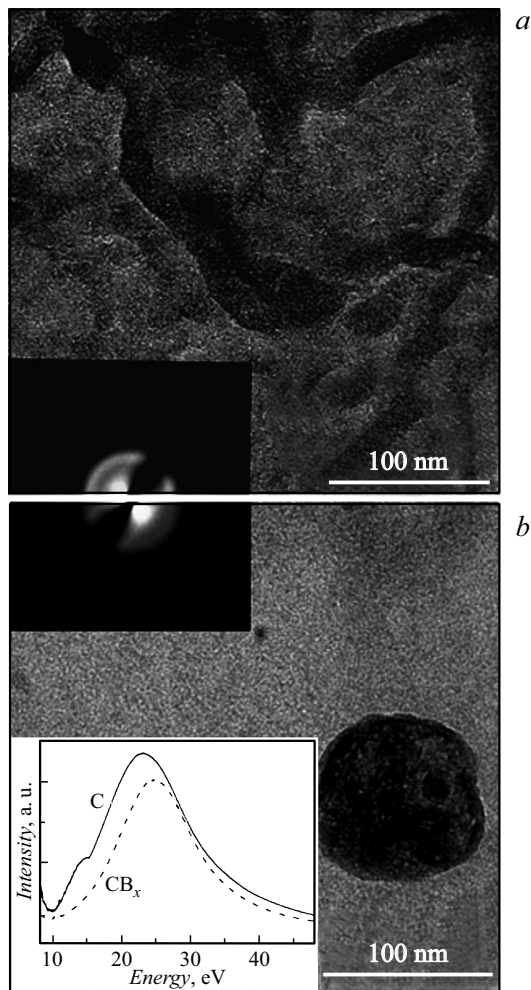


Рис. 1. Изображения ПЭМ и МД для пленок a -C (a) и CB_x (b), полученных методом ИЛО с использованием графитовой и В-алмазной мишеней соответственно. На вставке приведены спектры ХПЭЭ в области плазмонных потерь.

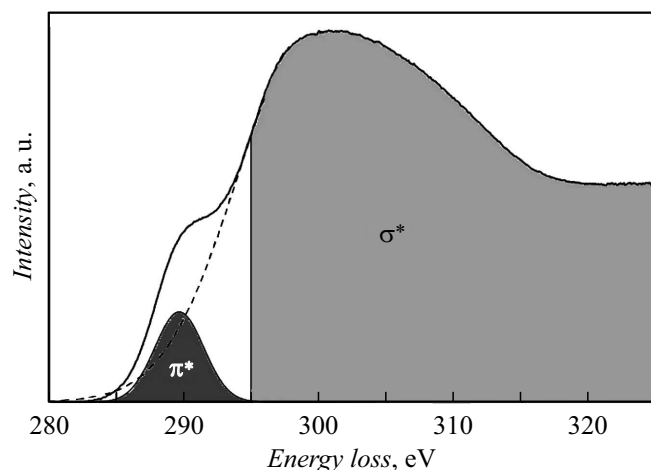


Рис. 2. Анализ спектров ХПЭЭ для определения отношения sp^2/sp^3 -связей атомов в полученных пленках. Приведено разложение К-края С-полосы потерь на π^* - и σ^* -электронах.

связана с электронной плотностью и зависит от двух конкурирующих факторов. С одной стороны, увеличение концентрации sp^3 -состояний ведет к росту электронной плотности и сопровождается сдвигом пика плазмонных потерь в сторону больших энергий. С другой стороны, увеличение концентрации В в пленках С может приводить к сдвигу пика в сторону меньших энергий. Это объясняется модификацией электронной структуры валентной зоны [10].

На рис. 2 представлены характерные результаты исследований пленок СВ_х методом спектроскопии ХПЭЭ в области взаимодействия анализирующего пучка с углеродом. Для обработки спектров использовалась традиционная методика, которая позволяет оценить концентрацию sp^2 - и sp^3 -связей в углеродной матрице пленки. В измеренных спектрах выделялись потери электронов анализирующего пучка на π^* - и σ^* -электронах пленки. Отношение площадей R этих пиков определяло концентрацию X sp^2 -связей: $X(sp^2) = 4R/(1 + R)$. Концентрация sp^3 -связей рассчитывалась как $X(sp^3) = 1 - X(sp^2)$. Анализ показал, что в пленке а-С концентрация sp^3 -связей составляла ~ 0.7 , а в пленке СВ_х она увеличивалась до 0.8.

Для исследования электрофизических свойств создавались более толстые пленки $СВ_x$ методом ИЛО на кремниевые пластины. Время осаждения увеличивалось до 30 min. Исследование этих пленок методом сканирующей электронной микроскопии показало, что пленки имели плотную структуру с гладкой поверхностью, на которой располагались отдельные частицы В субмикронных размеров. Анализ поперечного сечения пленок методом сканирующей электронной микроскопии позволил оценить толщину этих пленок, которая составляла ~ 90 nm. Согласно результатам ЭРС-измерений, эти пленки были еще в большей степени обогащены бором ($x \sim 0.6$), чем более тонкие пленки.

Результаты анализа состава пленок $СВ_x$, получаемых методом ИЛО из В-алмазной мишени, показали, что импульсная лазерная абляция такой мишени может протекать специфическим образом. В случае применения В-графитовых мишеней, как правило, отмечается преимущественное осаждение С. Потери В объясняются возможностью его преимущественного распыления осаждаемым потоком атомов В и С. Также отмечается склонность к формированию крупных частиц В в процессе абляции В-графитовых мишеней, что значительно снижает концентрацию В в паровой (атомарной) фракции лазерного факела [5]. Потери С при лазерной абляции В-алмазных мишеней могли быть обусловлены отрывом алмазных частиц от поверхности мишени и увеличением содержания В в поверхностном слое. Поскольку крупные алмазные частицы не обнаружены в большом количестве на поверхности пленки $СВ_x$, они либо плохо прилипали к ее поверхности, либо разлетались в большой телесный угол по сравнению с углом разлета атомарной фракции.

Измерение спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводилось на поверхности пленки $СВ_x$ до и после (рис. 3) ионного травления. На исходной поверхности пленки в спектре РФЭС доминировали линии от загрязнений С–О и С–Н. Эти загрязнения удалялись ионным распылением, однако ионно-иницированное перемешивание могло вызвать определенные изменения в химическом составе поверхности и обусловить транспортные процессы, в частности внедрение атомов О в глубь пленки $СВ_x$. При разложении спектра $С1s$ после ионного травления выявлены состояния, отвечающие связям С–В (283.3 eV, линия 1), sp^2 - (284.2 eV, линия 2) и sp^3 -связям (285 eV, линия 3) атомов С. Линия 4 при энергиях связи более 286.5 eV соответствовала связям С–О и С–О–С. При разложении спектра $В1s$

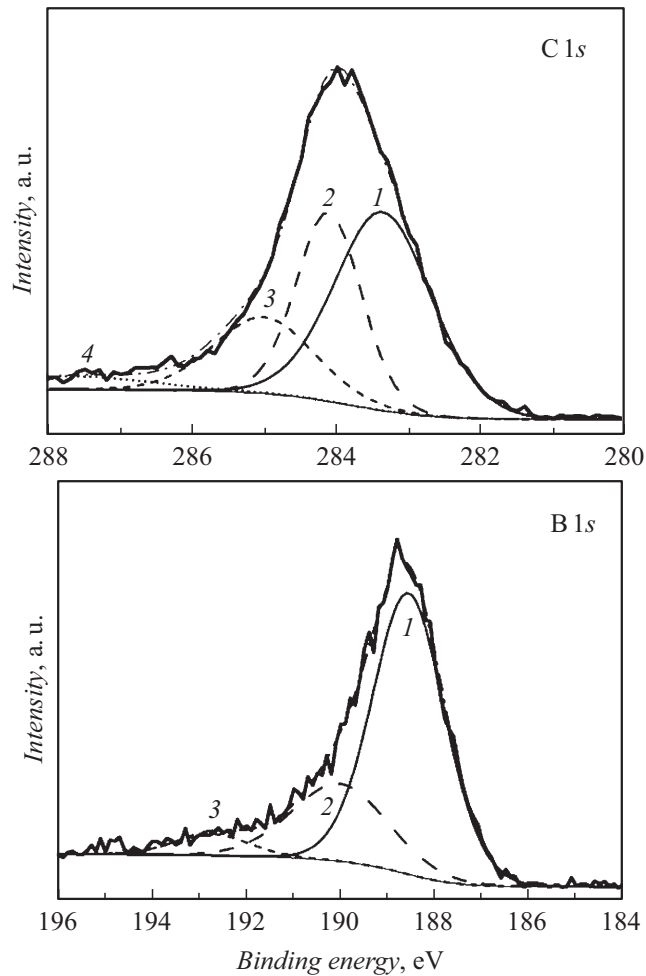


Рис. 3. Участки спектров РФЭС для элементов С и В, измеренные после ионной очистки поверхности пленок $СВ_x$ (пояснения даны в тексте).

выделены пики, отвечающие В, встроенному в матрицу С (188.8 eV, линия 1), а также ряду тройных соединений В–С–О (190.0 и 192.0 eV, линии 2 и 3 соответственно). РФЭС-исследования подтвердили, что

соосаждение В и С при повышенной температуре обеспечивало эффективное смешивание этих атомов в аморфной пленке $СВ_x$, что исключало образование кластеров В.

Измерения удельного сопротивления пленок $СВ_x$ проводились методом Ван-дер-Пау. При 300 К сопротивление не превышало $1.4 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$. Согласно анализу опубликованных данных, такое значение является рекордно низким для алмазоподобных пленок, содержащих В (обзор опубликованных результатов приведен в [4]). Зависимость тока от напряжения носила линейный характер. В диапазоне температур 300–77 К обнаружен металлический ход удельного сопротивления, обуславливающий его уменьшение до $0.2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ при низких температурах.

Таким образом, импульсная лазерная абляция мишени, содержащей микрочастицы алмаза и бора, позволяла получить при температуре 700°C относительно гладкие пленки $СВ_x$, концентрация В в которых превышала его концентрацию в мишени. Внедрение атомов В ($0.4 \leq x \leq 0.6$) способствовало формированию разупорядоченной структуры с повышенной концентрацией sp^3 -связей в матрице С. Аморфные пленки $СВ_x$ обладали низким удельным сопротивлением и металлическим типом проводимости, что отличало свойства полученных в работе пленок $СВ_x$ от приведенных в литературе свойств В-содержащих алмазоподобных пленок и указывало на потенциальную возможность расширения области практического применения пленок такого типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 17-12-01535). В.Ю. Фоминский благодарит Министерство образования и науки РФ за поддержку в рамках работы „Организация проведения научных исследований“. И.А. Троян благодарит Федеральное агентство научных организаций за поддержку в рамках соглашения № 007-ГЗ/ЧЗ363/26.

Список литературы

- [1] *Moussa J.E., Cohen M.L.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. N 6. P. 064518.
- [2] *Zinin P.V., Ming L.C., Ishii H.A., Jia R., Acosta T., Hellebrand E.* // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. Iss. 11. P. 114905.
- [3] *Bhaumik A., Sachan R., Gupta S., Narayan J.* // ACS Nano. 2017. V. 11. Iss. 12. P. 11915–11922.

- [4] Song W., Kim Y., Jung D.S., Lee S., Jung W., Kwon O., Kim H.K., Kim M.S., An K.S., Park C.-Y. // *Appl. Surf. Sci.* 2013. V. 284. P. 53–58.
- [5] Zhang S., He Z., Ji X., Lu W., Wang C., Shen Q., Zhang L. // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. Iss. 15. P. 154906.
- [6] Nakazawa H., Osozawa R., Mohnai Y., Nara Y. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2017. V. 56. N 10. P. 105501.
- [7] Быковский Ю.А., Неволин В.Н., Фоминский В.Ю. Ионная и лазерная имплантация металлических материалов. М.: Энергоатомиздат, 1991. 237 с.
- [8] Фоминский В.Ю., Григорьев С.Н., Гнедовец А.Г., Романов Р.И. // *Письма в ЖТФ.* 2012. Т. 38. В. 14. С. 86–94.
- [9] Cappelli E., Scilletta C., Orlando S., Flammini R., Iacobucci S., Ascarelli P. // *Thin Solid Films.* 2005. V. 482. Iss. 1-2. P. 305–310.
- [10] Sikora A., Bourgeois O., Sanchez-Lopez J.C., Rouzaud J.-N., Rojas T.C., Loir A.-S., Garden J.-L., Garrelie F., Donnet C. // *Thin Solid Films.* 2009. V. 518. Iss. 5. P. 1470–1474.