

## ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЁНОК КАРБИДА БОРА, ОБОГАЩЁННОГО ИЗОТОПОМ $^{10}\text{B}$ , ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

### LOW TEMPERATURE FORMATION OF BORON CARBIDE THIN FILMS ENRICHED BY BORON ISOTOPE $^{10}\text{B}$

А.Г.Колесников<sup>1</sup>, / torgcentr2004@mail.ru, Ю.А.Крюков<sup>1</sup>, Н.В.Горбунов<sup>2</sup>, А.Х.Абдуев<sup>3</sup>, А.Ш.Асваров<sup>4</sup>, А.К. Ахмедов<sup>4</sup>, С.А. Куликов<sup>2</sup>, А.В.Чураков<sup>2</sup>, А.В. Шадрин<sup>5</sup>

A. G.Kolesnikov, Yu.A.Kryukov, N.V.Gorbunov, A. Kh. Abduev, A.Sh.Asvarov, A.K.Akhmedov, S.A.Kulikov, A.V.Churakov<sup>2</sup>, A.V. Shadrin,

<sup>1</sup>ГБОУ ВО Московской области «Университет «Дубна» (государственный университет "Дубна", Московская обл.)

<sup>2</sup>Международная межправительственная научно-исследовательская организация Объединенный институт ядерных исследований (ОИЯИ, Московская обл.)

<sup>3</sup>Российский университет дружбы народов, г. Москва

<sup>4</sup>Институт физики им. Х.И. Амирханова, Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН, Махачкала

<sup>5</sup>Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет) г. Москва

*Тонкоплёночные конвертеры нейтронов на основе карбида бора  $\text{B}_4\text{C}$ , обогащённого изотопом  $^{10}\text{B}$ , наносимые на подложки из алюминия, алюминиевой фольги и полимерных плёнок большой площади, являются перспективным материалом для создания новых детекторов нейтронов. Нанесение плёнок  $\text{B}_4\text{C}$  методом магнетронного распыления на такие основания сильно осложняется необходимостью нагрева подложек до температуры  $400^\circ\text{C}$  и более, что может приводить к их деформации. В работе показано, что применение ионного ассистирования в процессе магнетронного осаждения  $\text{B}_4\text{C}$  приводит к формированию плёнок нанокристаллической структуры, обладающих высокой прочностью и гибкостью, даже при понижении температуры подложки до  $50^\circ\text{C}$ , а использование подслоя алюминия повышает адгезию. Получены тонкие плёнки  $\text{B}_4\text{C}$  на подложках из алюминия  $0,5 \times 100 \times 100 \text{ мм}^2$  и  $0,5 \times 280 \times 400 \text{ мм}^2$  в атмосфере аргона при температуре 400, 200 и  $50^\circ\text{C}$ . Исследованы структура, состав и показатель преломления по плёнкам на пластинах из кремния. Гибкость получаемых плёнок и низкая температура формирования дают возможность нанесения конвертера нейтронов из  $^{10}\text{B}_4\text{C}$  на тонкие полимерные основания.*

*Thin-film neutron converters based on boron carbide  $\text{B}_4\text{C}$ , enriched with the  $^{10}\text{B}$  isotope, applied to thin substrates of aluminum, aluminum foil and polymer films of a large area, are a promising material for creating new neutron detectors. The application of  $\text{B}_4\text{C}$  films by magnetron sputtering on such bases is greatly complicated by the need to heat the substrates to a temperature of  $400^\circ\text{C}$  or more, which can lead to their deformation. It is shown that the use of ion assistance in the process of magnetron deposition of  $\text{B}_4\text{C}$  leads to the possibility of forming of nano-crystalline structure films with high strength and flexibility, even when the temperature drops to  $50^\circ\text{C}$ , and the use of an Al sublayer increases adhesion.  $\text{B}_4\text{C}$  thin films were obtained on  $0.5 \times 100 \times 100 \text{ mm}^2$  and  $0.5 \times 280 \times 400 \text{ mm}^2$  aluminum substrates in an argon atmosphere at temperatures of 400, 200 and  $50^\circ\text{C}$ . The structure, composition and refractive index of films on silicon wafers are studied. The flexibility of the resulting films and the low formation temperature make it possible to create neutron converters from  $^{10}\text{B}_4\text{C}$  on thin polymer bases.*

*Ключевые слова: магнетронная нанесение плёнок, карбид бора, структура пленки, тонкоплёночный конвертер нейтронов, нейтронный детектор.*

*Keywords: magnetron deposition of films, boron carbide, film structure, thin-film neutron converter, neutron detector.*

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время нейтронное излучение используется в различных областях науки и техники. В исследовательских целях в биологии, медицине, в изучении структуры вещества в инженерных задачах и в физике конденсированных сред, в ядерной физике и физике высоких энергий, в космических исследованиях, как средство неразрушающего контроля при изучении археологических артефактов, а также в ядерной энергетике и при радиационном контроле грузов с целью обнаружения источников радиоактивного излучения и взрывчатых веществ. Основой приборов для обнаружения нейтронного излучения является детектор нейтронов. Разработка и совершенствование нейтронных детекторов ведется практически во всех крупных научных центрах мира, работающих с нейтронами. Непосредственное обнаружение нейтронного излучения невозможно из-за отсутствия у нейтронов электрического заряда. Регистрация достигается за счет применения особого вещества, способного при взаимодействии с нейтроном произвести ядерные реакции с образованием заряженных частиц и  $\gamma$ -квантов. И уже это вторичное излучение регистрируется стандартными методами обнаружения заряженных частиц. Вещество, используемое в качестве преобразования нейтронного излучения в излучение заряженных частиц, называется конвертером. Таких веществ немного, одним из них является изотоп бора  $^{10}\text{B}$ . При захвате нейтрона ядром  $^{10}\text{B}$  происходит ядерная реакция распада ядра на альфа-частицу и ядро лития, разлетающиеся в противоположные стороны с большой энергией.

Перспективным направлением развития нейтронных детекторов является использования тонкоплёночных конвертеров нейтронов на основе карбида бора  $\text{B}_4\text{C}$ , обогащённого изотопом  $^{10}\text{B}$ , нанесённых на алюминиевую подложку. В ходе конвертации нейтронного излучения в заряженные частицы лишь часть из них выходит из конвертера и может быть зарегистрирована, а другая пропадает в материале конвертера и в подложке. Уменьшение толщины плёнки конвертера увеличивает часть регистрируемых частиц, но уменьшает их общее количество, т.е. уменьшает эффективность. Оптимальная толщина слоя конвертера определяется величинами пробега частиц в конвертере  $\text{B}_4\text{C}$ , и как показано в работах [1, 2], не должна превышать 3 мкм. Для повышения эффективности детектора используется несколько слоев конвертера, либо наклонное расположение слоев. Разработаны и используются различные типы детекторов, использующих тонкоплёночные конвертеры  $\text{B}_4\text{C}$  [3 – 6]. На исследовательских станциях строящегося нейтронного источника ESS (European Spallation Source, ESS), г. Лунд, Швеция, детекторы на основе твердотельных борных конвертеров планируются как основной тип детекторов [7].

К тонкоплёночным покрытиям из карбида бора, используемым в качестве конвертера нейтронов, предъявляется ряд требований: высокая адгезия к подложке, однородность толщины, плотная структура (наименьшее количество пор), минимальное количество примесей. Нанесение плёнок с требуемыми характеристиками, особенно на легкоплавкий алюминий, усложняется особыми свойствами карбида бора – высокой температурой плавления, хрупкостью и нетерпимостью теплового удара. Как пример успешного решения задачи по разработке технологии нанесения пленки можно привести совместную разработку ESS и Линчёпингского Университета, Швеция [8]. В работах [8, 9] приводятся результаты нанесения карбида бора  $^{10}\text{B}_4\text{C}$  с использованием магнетронного распыления при нагреве подложки из алюминия толщиной от 100 °С до 500 °С. Данный способ позволяет получать высококачественные пленки  $\text{B}_4\text{C}$  на алюминиевых и других металлических подложках. Уменьшение толщины подложки улучшает характеристики детектора, что особенно важно для многослойных детекторов. Нанесение плёнок  $\text{B}_4\text{C}$  на алюминиевую фольгу и на полимерные плёнки требует обеспечить формирование пленок при низких температурах нагрева камеры и подложки.

В работе описывается способ получения тонких однородных плёнок карбида бора  $^{10}\text{B}_4\text{C}$ , обладающих высокой адгезией к подложкам большой площади из алюминиевого листа и фольги, магнетронным распылением при понижении температуры подложки от  $200^\circ\text{C}$  до  $50^\circ\text{C}$ , анализ структуры и химического состава получаемой плёнки.

## **МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

В основу получения тонкоплёночных покрытий из карбида бора при низких температурах заложено формирование плёнок при магнетронном распылении мишени из карбида бора с применением ионного ассистирования. Работы выполнены на вакуумной установке VSR-300 (сборка компании РОБВАК г.Фрязино), реконструированной под магнетронное напыление сотрудниками Государственного университета «Дубна» совместно с сотрудниками Лаборатории нейтронной физики Объединённого института ядерных исследований (ОИЯИ, г. Дубна). В центре камеры VSR-300 U-образного типа размером 400(Ш)х700(В) мм размещены два сбалансированных магнетрона с косвенным охлаждением мишени  $\text{B}_4\text{C}$  и  $\text{Al}$  размером 5х100х400мм и ионный источник очистки и ассистирования, размещённый между ними. Напыление плёнки осуществляется на внутреннюю поверхность цилиндрического барабана, где могут закрепляться 4 подложки размером 400х280мм из алюминиевого листа толщиной 0,5 мм либо, размещённая в оправке алюминиевая фольга или высокотемпературные полимерные плёнки – лавсановая или полиимидная в специальных оправках. В центральной части барабана размещены «свидетели», представляющие собой пластинки толщиной 0,2 мм из кремния, полированного в кристаллической плоскости  $\langle 100 \rangle$ . Магнитная система магнетрона выполнена на основе постоянных магнитов Nd-Fe-B с установкой горизонтального шунта 3х16 мм из стали Ст3 для увеличения ширины эрозионной канавки до 10 мм. Магнитное поле над поверхностью мишени составляет около 0,1 Тл. Расстояние мишень – подложка 80 мм. В верхней части камеры размещён ТЭН для прогрева камеры и подложек до  $250^\circ\text{C}$ .

Тестовые распыления природного  $^{\text{nat}}\text{B}_4\text{C}$  выполнены на модернизированной установке "МАГНЕТРОН" (г. Воткинск) Центра высоких технологий и наноструктур Института физики Дагестанского научного центра (ДНЦ РАН, г. Махачкала). Составная мишень из  $^{\text{nat}}\text{B}_4\text{C}$  размером 120х65х3мм бондирована на медное основание, установленное в несбалансированном магнетроне второго типа (разбаланс магнитного поля в стороны) с коэффициентом несбалансированности 1,2. Магнитная система магнетрона выполнена из постоянных магнитов Sm-Co. Индукция магнитного поля над поверхностью мишени составляет 700Гс, а на расстоянии 5мм – 350Гс (измерено магнитометром NOVOTEST МФ-1). Расстояние мишень подложка – 120мм. Внутри цилиндрического барабана, на котором размещены подложки установлены элементы для нагрева обратной стороны подложки до  $400^\circ\text{C}$ . Подложки: «свидетель» - кремний КЭФ (40 Ом·см) и алюминий 0,5х100х100мм.

Для оценки адгезии применена плёнка с липким слоем, величина адгезии оценивалась по проценту оторванной от подложки плёнки. Для получения микрофотографий плёнки карбида бора, выполненных на сканирующем электронном микроскопе, использованы кремниевые пластины-«свидетели», расколотые по насечке, нанесённой с обратной стороны.

## **РЕЗУЛЬТАТЫ**

Магнетронное нанесение карбида бора на алюминиевые подложки протестировано на установке «Магнетрон». На подложку алюминия площадью 10х100 мм<sup>2</sup>, нагретую до  $400^\circ\text{C}$ , нанесена плёнка из природного карбида бора при двух давлениях рабочего газа аргона – 0,75 и 3,75 мТорр и одинаковой мощности разряда магнетрона 233 Вт ( $2 \div 3$  Вт/см<sup>2</sup>). Ток и напряжение при этом – 370 мА, 630 В и 570 мА, 410В соответственно. За время осаждения слоёв 360 минут получены прозрачные пленки темно коричневого цвета примерно одинаковой толщины (930нм и 900нм соответственно) с хорошей адгезией и однородностью толщины, причём второй светлее. Качество нанесения пленки оценивалось

с помощью «образцов-свидетелей» - небольших кремниевых пластинок, прикрепленных к алюминиевой подложке при напылении. На рис. 1 для обоих образцов на кремниевой подложке приведены микрофотографии плёнок скола под углом  $45^\circ$ , сделанные с помощью сканирующего электронного микроскопа. Если пленка первого образца (рис. 1а) имеет однородную структуру и минимальный рельеф поверхности, то плёнка второго образца (рис. 1б) имеет ярко выраженную столбчатую структуру, вероятно обусловленную кластеризацией потока распыляемого карбида бора из газовой фазы, вследствие чего формируется столбчатая структура, зарождаемая островками при осаждении кластерных потоков, растущими в виде столбцов, которые заканчиваются на поверхности выпуклыми неоднородностями.

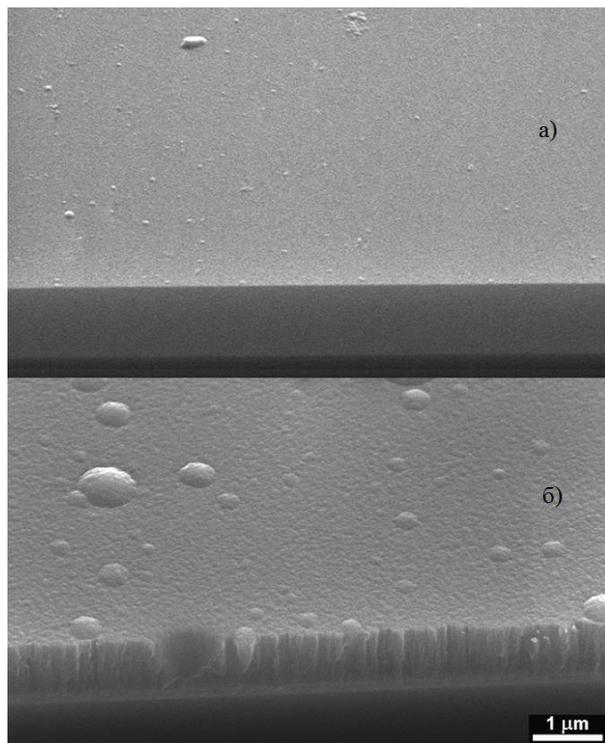


Рис. 1. Микрофотографии под углом  $45^\circ$  плёнки  $\text{natB}_4\text{C}$ , осаждённой при  $400^\circ\text{C}$  и давлении 0,75мТорр (а) и 3,75мТорр (б).

Исследование нанесения карбида бора при более низких температурах выполнено на установке VSR-300. Для улучшения адгезии поверхность подложки была активирована пучком ионов рабочего газа, а на подложку нанесён подслоя алюминия. Микрофотографии скола образца №1 под углом  $45^\circ$  и  $90^\circ$  к плоскости поверхности кремниевой пластинки с плёнкой приведены на рис. 2. За время осаждения слоёв алюминия – 7 минут и  $\text{B}_4\text{C}$  – 5 часов при температуре подложки  $200^\circ\text{C}$ , давлении аргона 1,4 мТорр и мощности Аl-магнетрона 2 кВт, а  $\text{B}_4\text{C}$ -магнетрона 1,7 кВт получена плёнка темно-коричневого цвета с хорошей адгезией, имеющая слой Al 380 нм и слой  $\text{B}_4\text{C}$  1030 нм. На фото справа явно видна столбчатая структура с границей между слоями алюминия и карбида бора. Видна слоистая структура нанесения карбида бора, связанная с периодическим прохождением подложки через область распыления при вращении барабана с держателем подложки.

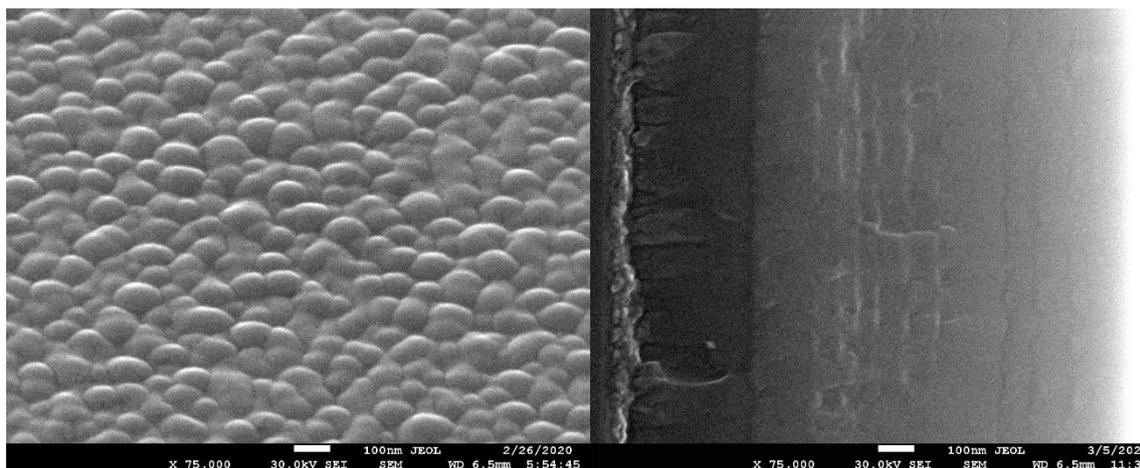


Рис. 2. Микрофотографии плёнки, осаждённой при 200°C, давлении Ar 1,4 мТорр. Слева – поверхность под углом 45°. Фото справа – под углом 90°: слева направо – активированный слой, слой Al (380 нм), слой В<sub>4</sub>С (1030 нм). Образец №1.

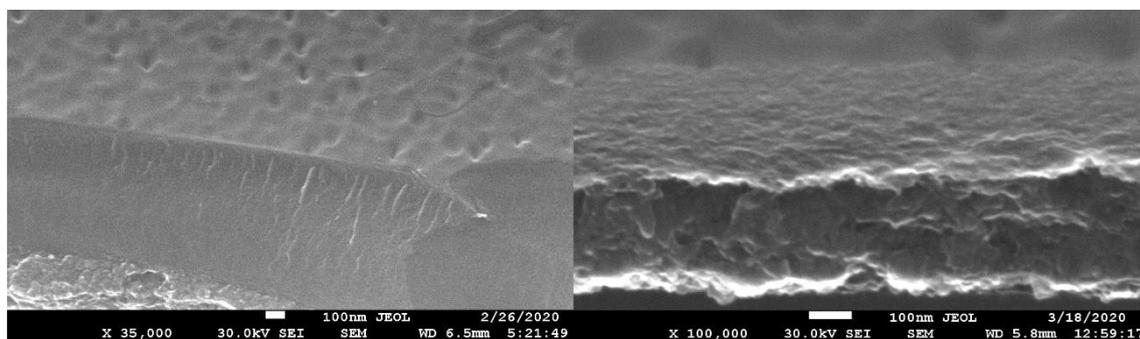


Рис. 3. Микрофотографии под углом 45° плёнки, осаждённой при 200°C, давлении Ar 1,2 Торр с ионным ассистированием. Слой Al (380 нм), слой В<sub>4</sub>С (450 нм). Образец №14. Фото слева увеличение x30000, справа - x100000 с другого положения, где видна структура Al-слоя.

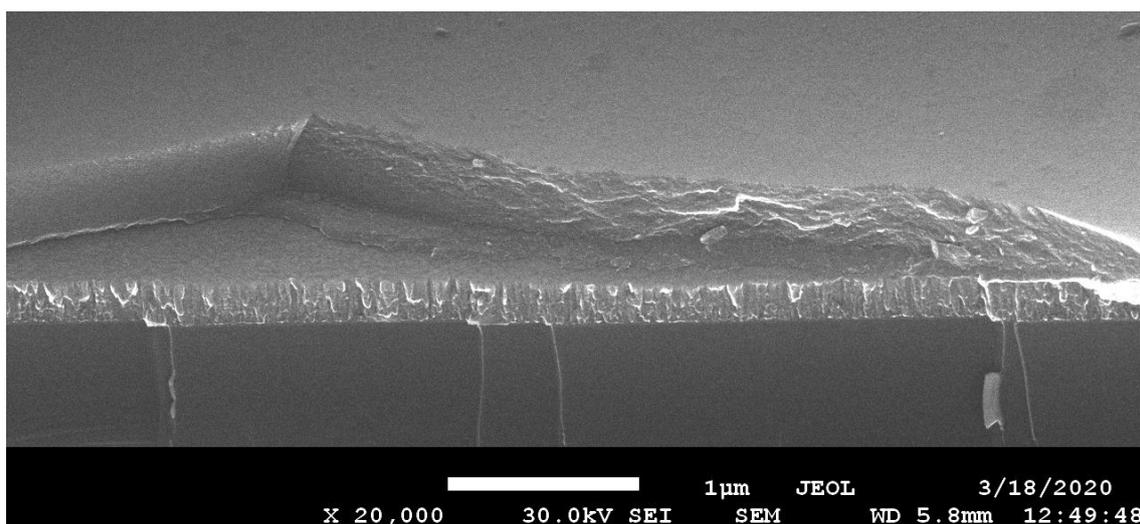


Рис. 4. Микрофотография под углом 45° плёнки образца №16, осаждённой при 50°C, давл. Ar 1,2 Торр с ионным ассистированием.

Применяя облучение осаждаемой на подложку плёнки потоком ионов (ионное ассистирование), удастся не только улучшить адгезию к подложке, но и получить покрытие с другой структурой и свойствами.

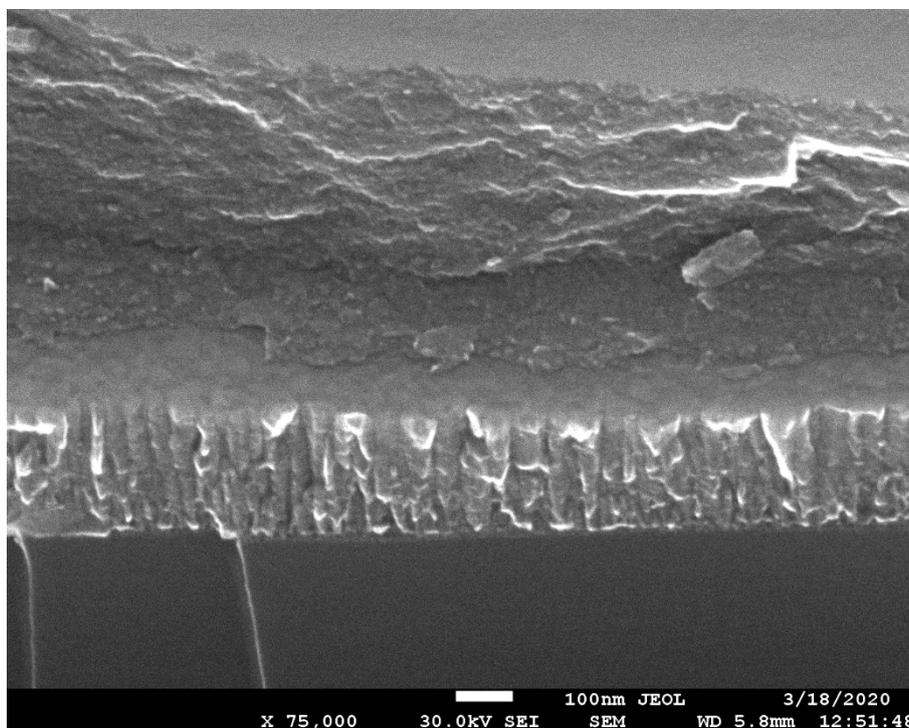


Рис. 5 Микрофотография под углом 45° образца №16. Слой Al (280 нм), переходной слой (Al+ В<sub>4</sub>С) 70 нм и слой В<sub>4</sub>С (500 нм). Образец №16.

На рис. 3 видна мелкокристаллическая плотноупакованная структура слоя карбида бора образца №14, нанесённого с использованием ионного ассистирования. При этом слой алюминия сформировался тоже в виде мелкокристаллической, но по-другому сложенной структуры. При разломе кремниевой пластины излом слоёв плёнки проходит, по-видимому, по границам зёрен кристаллов, что создаёт сложный рельефный вид каждого слоя, особенно Al-слоя с более крупными кристаллами. При толщине В<sub>4</sub>С 450 нм плёнка имеет тёмно-серый цвет с зеленоватым оттенком.

На рис. 4 приведена микрофотография плёнки, полученной с применением ионного ассистирования при 50°C (образец №16). Видно, что при понижении температуры подложки до 50°C характер структуры слоя карбида бора не изменился. При этом адгезия плёнки не ухудшилась. Но Al-слой сформировался в виде столбчатой структуры, т.е. на рост алюминиевого слоя поток ионов не оказывает такого влияния, как при 200°C (см. рис. 3, справа). С большим увеличением, но в этом же положении приведена микрофотография плёнки на рис. 5. Видна мелкокристаллическая плотноупакованная структура слоя В<sub>4</sub>С толщиной 500 нм, переходного слоя Al + В<sub>4</sub>С 70 нм и столбчатая структура Al-слоя толщиной 280 нм. Цвет плёнки тёмно-серый.

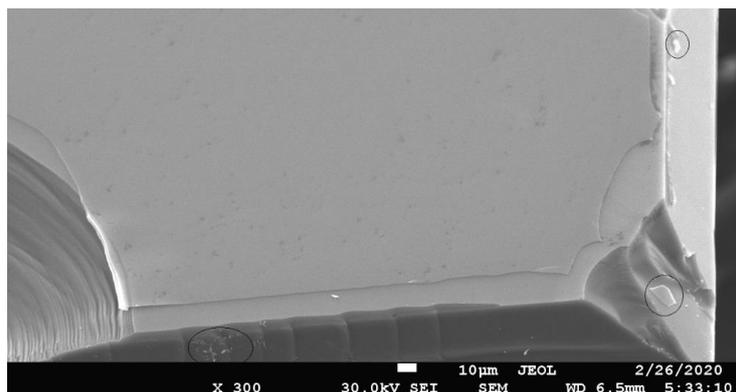


Рис. 6. Микрофотография образца №16. Обведены осколки слоя  $V_4C$ .

На рис. 6 приведена микрофотография образца №16 из кремниевой пластины, сколотого с трёх сторон и подготовленного скола плёнки. Видно, что слой  $V_4C$  скалывается не по краю скола кремниевой пластины, как это наблюдается с Al-слоем (см. рис. 4), а на некотором расстоянии. При сколе слоя  $V_4C$  образуются куски, которые при изломе рассыпаются, по примеру закалённого стекла (на рис. 6 обведены). По-видимому, это связано с прочностью слоя  $V_4C$ , превышающей сцепление с Al-слоем.

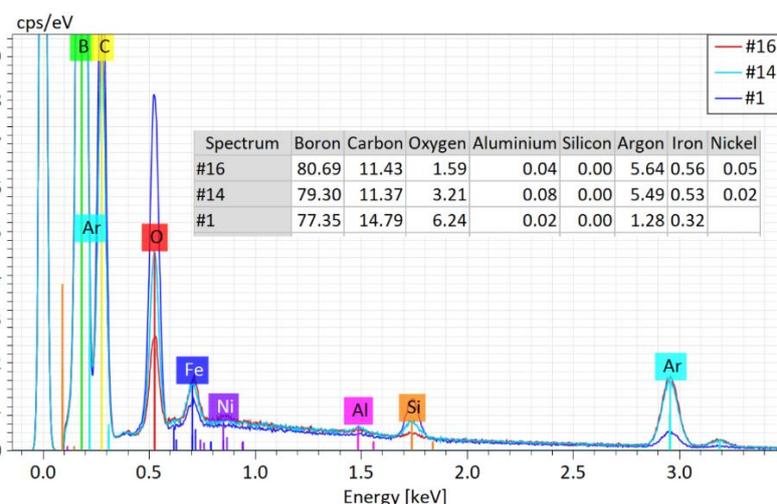


Рис. 7. Энергодисперсионные рентгеновские спектры пленок  $V_4C$ , полученных без ионного ассистирования (№1) и с применением ионного ассистирования (№14, №16).

На рис. 7 представлены энергодисперсионные рентгеновские спектры плёнки  $V_4C$  образцов №1, №14 и №16. По сравнению с плёнкой образца №1, полученной без ионного ассистирования, в плёнках образцов №14 и №16, где применено ионное ассистирование, содержание кислорода меньше, но увеличено содержание аргона и изменено соотношение бор-углерод.

На рис. 8 приведён результат измерения, показателя преломления и поглощения света для плёнки карбида бора толщиной 850 нм в диапазоне длин волн 300 нм – 1000 нм. Среднее значение показателя преломления для видимой области составляет более 2,5. Поглощение видимого света в материале также велико. При уменьшении длины волны в ультрафиолетовой области показатель преломления уменьшается при стремительном росте поглощения.

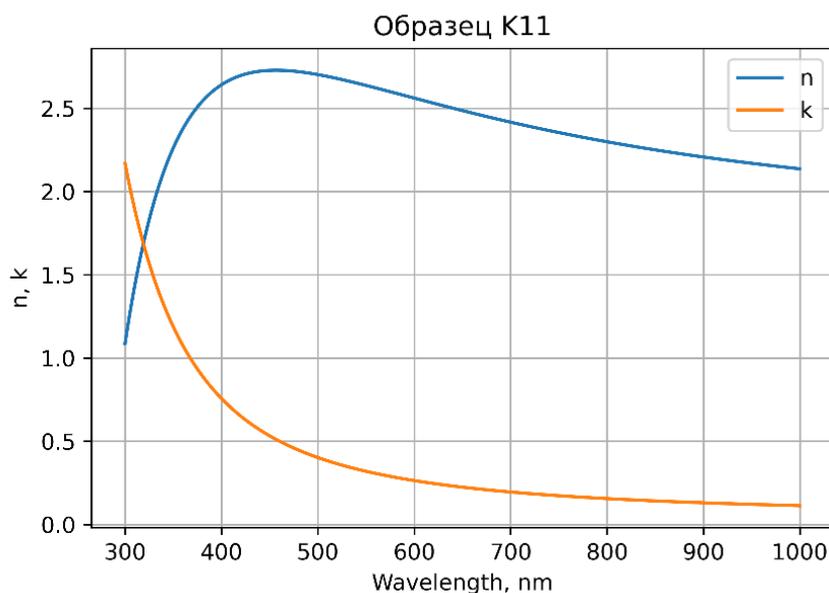


Рис. 8. Показатели преломления (n) и поглощения (k) плёнки  $V_4C$ , толщиной 850нм.

## ОБСУЖДЕНИЕ

Применение ионного ассистирования существенно меняет структуру плёнки  $V_4C$ : столбчатая структура исчезает, и плёнка представляет собой плотную структуру, состоящую, скорее всего, из наноразмерных неориентированных кристаллов. Плёнки, полученные с применением ионного ассистирования, становятся менее прозрачными и их цвет при толщине 500нм становится чёрным, в отличие от коричневого цвета более толстых плёнок (1030нм), полученных без ассистирования. Поверхность плёнки  $V_4C$ , осаждаемая при температуре 200°C, покрыта "кратерами" (рис. 3), что, вероятно, связано с распылением разогретой поверхности потоком ионов аргона. Это подтверждается тем, что поверхность плёнки, осаждаемой при температуре 50°C, отличается большей гладкостью и отсутствием "кратеров" (рис. 4, 5). Скорее всего по этой же причине формируется столбчатая структура Al-слоя при 50°C, так как не хватает энергии на разрушение столбчатого роста кристаллитов. Увеличение содержания аргона в составе плёнки, вероятно связано с применением ионного ассистирования при осаждении слоя  $V_4C$ . Уменьшение содержания кислорода и изменения в количественных показателях содержания бора и углерода скорее всего можно объяснить увеличением плотности слоя  $V_4C$ . На увеличение плотности указывает высокий коэффициент преломления. Стремительное увеличение коэффициента поглощения при уменьшении длины волны в ультрафиолетовой области, вероятно связано со структурой плёнки  $V_4C$ , состоящей из плотноупакованных наноразмерных кристаллов.

## ВЫВОДЫ

Методом магнетронного распыления при ионном ассистировании получены плотные плёнки  $V_4C$  с высокой адгезией к подложкам из кремния и алюминия. Формирование плёнок  $V_4C$  при температуре 50°C даёт возможность нанесения на алюминиевую фольгу, органические материалы, на пластмассы и полимеры, в том числе на лавсановые и полиимидные плёнки, которые можно использовать для создания детекторов нейтронов. Получен новый тонкоплёночный функциональный материал на основе  $V_4C$ .

## **БЛАГОДАРНОСТИ**

Авторский коллектив выражает благодарность Горину Анатолию Васильевичу за ценную помощь при конструировании магнетронов и ионного источника и выполнении работ по напылению плёнок В<sub>4</sub>С, а также заместителю начальника Центра Прикладной Физики Лаборатории Ядерных Реакций ОИЯИ (ЦПФ ЛЯР ОИЯИ) Апелю Павлу Юрьевичу и начальнику группы №2 ЦПФ ЛЯР ОИЯИ Ореловичу Олегу Леонидовичу за помощь в исследовании поверхности плёнок В<sub>4</sub>С.

Для проведения исследований использовалось уникальное научное оборудование Центра коллективного пользования МФТИ, ЦПФ ЛЯР ОИЯИ и АЦКП ДФИЦ РАН.

Работа выполнена в рамках Гранта Министерства по образованию и науке РФ.

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Stefanescu, I., et al., Nucl. Instr. Meth. A, 2013, vol. 727, p.109–125, doi:10.1016/j.nima.2013.06.003
2. Piscitelli F., et al, JNST.2013.vol.8.p.04020
3. Lacy J.L., et al, IEEE Trans. NS 2013.vol.60.N2.p.1140-1146
4. Kohli M., et al, Nucl. Instr. Meth. A, 2016, vol. 828, p.242-249
5. Anastasopoulos M., et al, JINST, 2017, 12, P04030, doi:10.1088/1748-0221/12/04/P04030
6. Piscitelli F., et al, JNST, 2017.vol.12. p03013, doi:10.1088/1748-0221/12/03/P03013
7. Kirstein O., et al., POS, 2015, vol. 227, p. 029, doi:10.22323/1.227.0029
8. Høglund C., et al., J. Appl Phys, 2012, vol. 111(10), 104908, doi:10.1063/1.4718573
9. S. Schmidt, et al., J. Mater. Sci., 2016, 51:10418–10428, doi:10.1007/s10853-016-0262-4