

05.3;13.1

## Особенности импульсного лазерного отжига пленок $BC_3$ на сапфировой подложке

© В.Ю. Фоминский<sup>1</sup>, Р.И. Романов<sup>1</sup>, А.А. Соловьев<sup>1</sup>, И.С. Васильевский<sup>1</sup>, Д.А. Сафонов<sup>1</sup>,  
А.А. Иванов<sup>1</sup>, П.В. Зинин<sup>2</sup>, В.П. Филоненко<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва, Россия

<sup>2</sup> Научно-технологический центр уникального приборостроения РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup> Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Троицк, Москва, Россия

E-mail: vyfominskij@mephi.ru

Поступило в Редакцию 1 февраля 2019 г.

В окончательной редакции 1 февраля 2019 г.

Принято к публикации 13 февраля 2019 г.

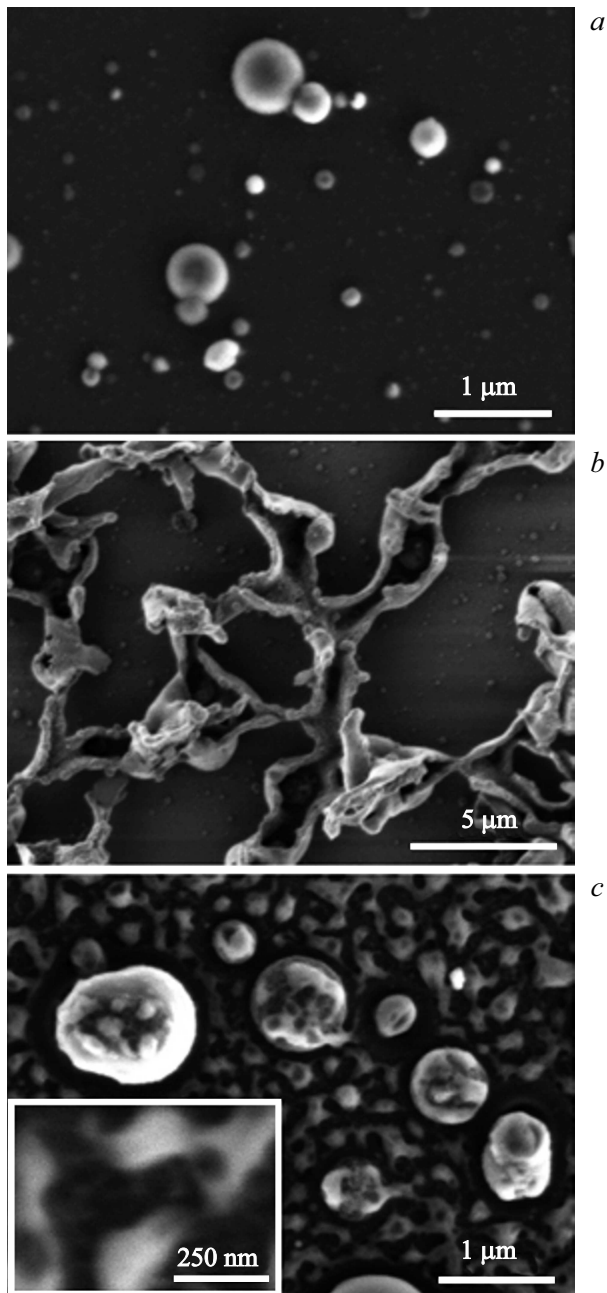
Исследованы морфология, химический состав, микроструктура и электрические свойства тонких пленок  $BC_3$ , подвергнутых плавлению наносекундным лазерным импульсом. Исходные пленки создавались импульсным лазерным соосаждением В и С на сапфировую подложку при 150 и 350°С. Морфологические изменения в пленках зависели от их исходного структурного состояния. Однако „замораживаемая“ после облучения структура в обеих пленках соответствовала В-насыщенной графитоподобной фазе, локальный состав которой варьировался вследствие образования включений аморфного карбида бора. До и после облучения пленки проявляли слабо убывающую с ростом температуры от 4.2 до 330 К зависимость поверхностного сопротивления. После лазерного облучения сопротивление пленок уменьшилось в  $\sim 2.6$  раза.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.09.47709.17722

В последнее время сформировался устойчивый интерес к метастабильным состояниям в системе элементов В–С. Во многом это обусловлено недавно обнаруженной высокотемпературной сверхпроводимостью в пленках В–С, полученных при импульсном лазерном сплавлении тонких чередующихся нанослоев В и алмазоподобного углерода [1,2]. Условия формирования и температура перехода в сверхпроводящее состояние зависели как от концентрации В в пленках „Q-carbon“, так и от природы подложки, на которую осаждались тонкопленочные прекурсоры В–С. Наиболее высокая температура, равная 55 К, обнаружена для пленок, осажженных на сапфировую подложку и содержащих 27 ат.% В. Уменьшение концентрации В вызывало уменьшение температуры перехода в сверхпроводящее состояние. Прецизионные исследования алмазоподобных пленок позволили выявить интересные особенности фазы „Q-carbon“, которые проявились в формировании наноалмазов и высокой плотности алмазных связей  $sp^3$  [3,4]. Следует отметить, что метастабильные В-содержащие пленки углерода кроме сверхпроводящих характеристик могут обладать комплексом перспективных для различных приложений электрофизических, магнитных, оптических и механических свойств, которые определяются особенностями структурного и химического состояния конкретных пленок В–С [3–6]. Поэтому изучение закономерностей структуро- и фазообразования в системе элементов В–С в различных условиях химического синтеза, а также быстрого охлаждения из паровой фазы (физического осаждения) или жидкого сплава (лазерное легирование/сплавление/отжиг) имеет большое научное и практическое значение.

Цель настоящей работы заключается в изучении изменений в структуре и электропроводности пленок В–С, инициированных импульсным лазерным отжигом, сопровождающимся плавлением и быстрым охлаждением сплава В–С. В качестве объекта исследования выбраны пленки с химическим составом  $BC_3$ , который должен способствовать формированию сверхпроводящих свойств при импульсном лазерном отжиге. Исходные пленки-прекурсоры создавались импульсным лазерным соосаждением бора и углерода на сапфировые подложки при различных температурах, что могло оказывать влияние на структурное состояние прекурсоров и их сцепление с подложкой. Облучение тонкопленочных прекурсоров проводилось одиночными лазерными импульсами наносекундной длительности, что оказывается наиболее приемлемо для реализации лазерных металлургических процессов отжига и „закалки“ в слоях полупроводниковых и металлических материалов с толщиной в доли микрометров [7].

Для получения пленок  $BC_3$  проводилась чередующаяся импульсная лазерная абляция мишени, содержащей пластинки прессованного бора и графитовой сажи. Быстрое сканирование лазерного луча между пластинами В и С обеспечивало формирование гомогенного распределения этих элементов в осажденных пленках. Для абляции использовался лазер на алюмоиттриевом гранате, излучающий на четвертой гармонике (длина волны 266 nm). Энергия излучения в импульсе наносекундной длительности достигала 40 мДж, плотность энергии в зоне абляции составляла  $\sim 7 \text{ Дж/см}^2$ . Осаждение проводилось в вакуумной камере при давлении  $\sim 10^{-3}$  Па на предварительно очищенные в ультразвуковой ванне полирован-



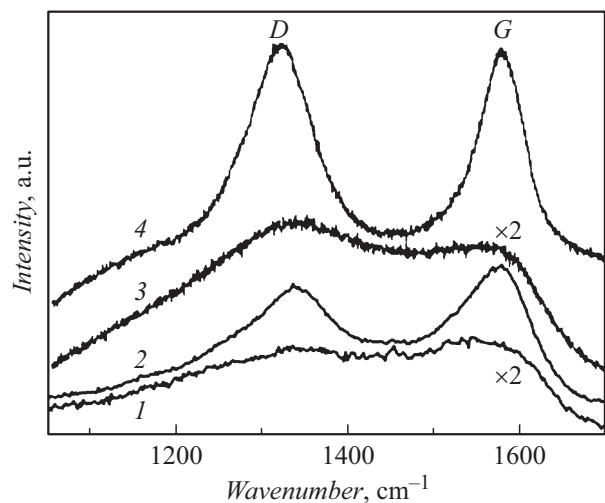
**Рис. 1.** Изображения СЭМ для пленок  $BC_3_{350}$  (*a, c*) и  $BC_3_{150}$  (*b*) на сапфировой подложке, измеренные до (*a*) и после (*b, c*) импульсного лазерного отжига.

ные сапфировые подложки. Температура подложек при осаждении составляла  $150^\circ C$  (пленка  $BC_3_{150}$ ) и  $350^\circ C$  (пленка  $BC_3_{350}$ ). Толщина осажденных пленок измерялась методом профилометрии и составляла  $\sim 100$  нм.

На рис. 1 представлены результаты исследования пленок  $BC_3$  методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Независимо от температуры осаждения пленок они имели относительно плотную структуру и гладкую поверхность, на которой располагались округлые частицы бора микронных и субмикронных размеров

(рис. 1, *a*). Облучение пленок проводилось на воздухе одиночными импульсами эксимерного лазера KrF (длина волны  $248$  нм). Энергия излучения в импульсе наносекундной длительности равнялась  $\sim 106$  мДж. Размер области облучения составлял  $5 \times 2$  мм. Облучение пленки  $BC_3_{150}$  вызывало нарушение сплошности и стягивание ее в сетчатую структуру с поперечными размерами „жгутов“ около  $1 \mu m$  и длиной до  $10 \mu m$  (рис. 1, *b*). Пленка  $BC_3_{350}$  сохраняла сплошность после облучения лазером, но ее морфология существенно изменялась. Возникали зоны локального плавления субмикронных размеров, которые соединялись „нанонитями“ (рис. 1, *c*). Определение химического состава методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показало, что состав микрожгутов в пленке  $BC_3_{150}$  и субмикронных областей оплавления в пленке  $BC_3_{350}$  не отличался в пределах ошибки измерения от состава исходных пленок.

Структурные исследования проводились методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) с длиной волны  $532$  и  $632.8$  нм (рис. 2). До и после облучения в спектрах обнаружены только пики *D* и *G*, расположенные около  $1330$  и  $1570$   $cm^{-1}$  соответственно. До облучения пики имели большую ширину на полувысоте, но в пленке  $BC_3_{150}$  интенсивность *D*-пики превышала интенсивность *G*-пики, а в пленке  $BC_3_{350}$  соотношение интенсивностей имело иной характер. Это указывало на аморфность структуры обеих пленок, однако выявленное различие могло быть обусловлено большей дефектностью локальной упаковки атомов и повышенными внутренними механическими напряжениями в пленке  $BC_3_{150}$  по сравнению с таковыми в пленке  $BC_3_{350}$ . Увеличение интенсивности линии *D* также могло быть обусловлено повышенной концентрацией связей  $sp^2$  в пленках  $BC_3_{150}$ , а это в свою очередь



**Рис. 2.** Спектры КРС для пленок  $BC_3_{350}$  (*1, 2*) и  $BC_3_{150}$  (*3, 4*), измеренные до (*1, 3*) и после (*2, 4*) импульсного лазерного отжига. Длина волны зондирующего лазерного пучка составляла  $532$  (*1, 2*) и  $632.8$  нм (*3, 4*).

могло обуславливать увеличение коэффициента поглощения лазерного излучения.

Различие таких характеристик, как уровень внутренних механических напряжений и коэффициент поглощения лазерного излучения, вероятно, и обусловило различное поведение пленок  $BC_3_{150}$  и  $BC_3_{350}$  при лазерном отжиге. Механические напряжения могли вызывать локальное отслаивание пленки  $BC_3_{150}$  от подложки, что повышало тепловое сопротивление контактной области пленка–подложка, а повышенный коэффициент поглощения обеспечивал более эффективный нагрев пленки  $BC_3_{150}$  и ее полное проплавление до подложки. Развитие неустойчивости в тонком слое жидкой фазы при плохой смачиваемости подложки и вызывало, вероятно, разрушение сплошности и стягивание в микрожгуты пленки  $BC_3_{150}$  при лазерном отжиге.

Анализ изображения СЭМ для пленки  $BC_3_{350}$  (вставка на рис. 1, с) указывает на то, что при лазерном облучении этой пленки были реализованы специфические условия и пленка не проплавилась на всю глубину. Верхний проплавленный слой пленки мог стягиваться в субмикронные капли, а непроплавленный слой на границе пленка–подложка обеспечивал сохранение сплошности пленки  $BC_3_{350}$ .

Спектры КРС для обеих пленок, подвергнутых импульсному лазерному облучению, оказались во многом схожими. Они состояли из двух относительно узких линий  $G$  и  $D$ , для которых положение линии  $G$  совпадало и составляло примерно  $1577\text{ см}^{-1}$ . Линия  $D$  в спектре КРС пленки  $BC_3_{150}$  располагалась при  $1323\text{ см}^{-1}$ , а в спектре пленки  $BC_3_{350}$  — при  $1336\text{ см}^{-1}$ . Такая форма спектра КРС для пленок В–С, подвергнутых лазерному отжигу, явно отличается от формы спектра КРС, характерного для чистого „Q-carbon“ [3,4]. Спектр КРС алмазоподобной углеродной пленки содержал уширенную и доминирующую по интенсивности линию в области волновых чисел  $1332\text{--}1350\text{ см}^{-1}$ . Эта линия соответствовала структуре с высокой концентрацией  $sp^3$ -связей (до 80%), локально организованных в наноалмазы.

Анализ ряда источников по исследованию структурных состояний пленок  $BC_3$ , сформированных методом высокотемпературного химического синтеза и подвергнутых воздействию высоких давлений (см., например, [8–10]), показал следующее. Форма спектров 2 и 4 на рис. 2 характерна для графитоподобных пленок  $BC_3$ , в частности пленок с турбостратной упаковкой ароматических кластеров ( $t\text{-}BC_3$ ), подвергнутых воздействию ударных нагрузок. Если для обычной фазы  $t\text{-}BC_3$  положение линий  $G$  и  $D$  во многом соответствует их положению в аморфном графите, т.е. вблизи  $\sim 1580$  и  $\sim 1356\text{ см}^{-1}$  соответственно, то импульсные ударные воздействия (например, лазерная ударная волна) могли вызывать их смещение в область с меньшими волновыми числами. Смещение линии  $G$  вызывается небольшим укорачиванием связей С–С, а

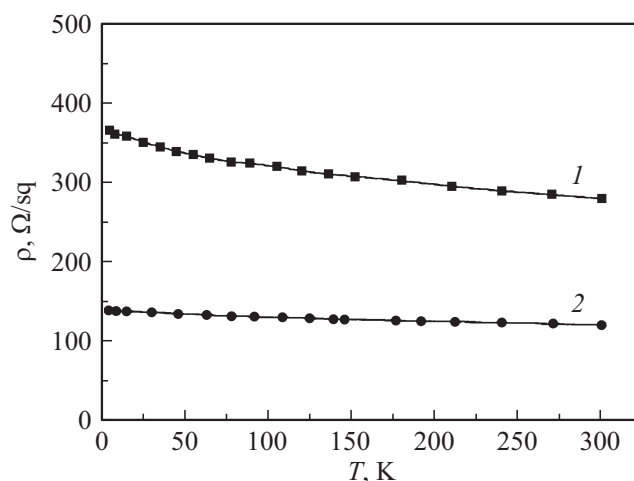


Рис. 3. Зависимость сопротивления пленки  $BC_3_{350}$  от температуры, измеренная до (1) и после (2) импульсного лазерного отжига.

линии  $D$  — искажениями упаковки за счет образования включений аморфной фазы  $V_4C$  и, как следствие, локальных изменений концентрации бора в углеродной матрице.

Электрофизические измерения четырехзондовым методом после лазерного отжига оказались возможными только для пленки  $BC_3_{350}$  (рис. 3). Исходная пленка проявляла полуметаллический тип проводимости, а удельное электрическое сопротивление составляло  $\sim 2.5\text{ м}\Omega \cdot \text{см}$ . Импульсный лазерный отжиг вызывал уменьшение электросопротивления пленки примерно в 2.3 раза при комнатной температуре. При понижении температуры сопротивление облученной пленки изменялось слабо, и различие в сопротивлении по сравнению с исходной пленкой достигало 2.6 раза.

Таким образом, результат импульсного лазерного облучения пленок  $BC_3$ , сформированных на сапфире методом импульсного лазерного соосаждения В и С, зависит от температурного режима осаждения. Повышение температуры подложки при осаждении позволило сохранить сплошность пленки после облучения. Выбранный режим облучения вызывал плавление изначально аморфной пленки, которое сопровождалось быстрым охлаждением и „замораживанием“ метастабильной фазы типа пересыщенного твердого раствора бора в графите с турбостратной локальной структурой. Частичная преципитация бора могла вызывать образование аморфных включений  $V_4C$ . Неоднородная структура и сложная морфология пленки после облучения не позволяли достаточно корректно оценить ее удельное сопротивление. Если токопрохождение в оплавленном слое пленки  $BC_3_{150}$  протекало по нанонитям, соединяющим области затвердевшей фазы  $BC_3$ , то удельное сопротивление этой фазы могло быть значительно меньше удельного сопротивления исходной лазерно-осажденной пленки.

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 17-12-01535). В.Ю. Фоминский благодарит Министерство науки и высшего образования РФ за поддержку в рамках работы „Организация проведения научных исследований“ (3.4639.2017/6.7).

## Список литературы

- [1] *Bhaumik A., Sachan R., Gupta S., Narayan J.* // ACS Nano. 2017. V. 11. N 12. P. 11915–11922.
- [2] *Bhaumik A., Sachan R., Narayan J.* // J. Appl. Phys. 2017. V. 122. N 4. P. 045301.
- [3] *Gupta S., Sachan R., Bhaumik A., Pant P., Narayan J.* // MRS Commun. 2018. V. 8. N 2. P. 533–540.
- [4] *Bhaumik A., Nori S., Sachan R., Gupta S., Kumar D., Majumdar A.K., Narayan J.* // ACS Appl. Nano Mater. 2018. V. 1. N 2. P. 807–819.
- [5] *Романов Р.И., Фоминский В.Ю., Зинин П.В., Троян И.А., Фоминский Д.В., Джумаев П.С., Филоненко В.П.* // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. В. 12. С. 16–24.
- [6] *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.
- [7] *Fominski V.Yu., Romanov R.I., Smurov I., Smirnov A.L.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. N 10. P. 5989–5999.
- [8] *Zinin P.V., Liu Y., Burgess K., Ciston J., Jia R., Hong S., Sharma S., Ming L.-C.* // J. Appl. Phys. 2014. V. 116. N 13. P. 133519.
- [9] *Rességuier T., Kurakevych O.O., Chabot A., Petitet J.P., Solozhenko V.L.* // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. N 8. P. 083522.
- [10] *Zinin P.V., Liu X.R., Ming L.C., Sharma S.K., Liu Y., Hong S.M.* // Diamond Relat. Mater. 2009. V. 18. N 9. P. 1123–1128.