

05;06;10;12

Влияние низкоэнергетичной ионной бомбардировки на кристаллическую структуру и сверхпроводящие свойства пленок ниобия

© В.В. Наумов,¹ В.Ф. Бочкарев,¹ А.А. Горячев,¹ А.С. Куницын,¹ Е.И. Ильяшенко,²
П.Е. Гоа,² Т.Х. Иохансен²

¹ Институт микроэлектроники и информатики РАН,
150007 Ярославль, Россия
e-mail: vvnau@rambler.ru

² Университет г. Осло,
N-0316 Осло, Норвегия

(Поступило в Редакцию 5 мая 2003 г.)

Представлены результаты исследования влияния ионной бомбардировки в процессе роста пленок Nd на их кристаллическую структуру. На нагретых до 600°C подложках Al_2O_3 (01i2), на которые подавалось напряжение смещения -20 V, получены эпитаксиальные пленки ниобия с ориентацией (001). На водоохлаждаемых подложках ситалла получены высокотекстурированные аксиальные пленки Nd с ориентацией (110). В пленке Nb, полученной при смещении -50 V и находящейся в сверхпроводящем состоянии, с помощью магнитооптического индикатора удалось наблюдать движение индивидуальных магнитных вихрей.

В настоящее время сохраняется значительный интерес к проблеме стимулированного низкотемпературного упорядоченного роста пленок. При этом используются различные виды воздействий на растущую пленку: электромагнитные [1] и корпускулярные [2–7]. Стимуляция ориентированного роста пленок путем ионной бомбардировки является весьма перспективной по ряду параметров: высокая локализация воздействия в приповерхностном слое, широкие пределы варьирования энергии и направления воздействия. Интерес к таким исследованиям обусловлен тем, что при изменении параметров ионной бомбардировки происходят изменения в структуре и, следовательно, в свойствах пленок. Например, в работе [2] продемонстрировано снижение температуры эпитаксии пленок Si на подложках Si при использовании низкоэнергетичной ионной бомбардировки. Авторы работы [3] использовали ионную стимуляцию для формирования омических контактов с улучшенными характеристиками. Нашел широкое применение метод получения пленок ионно-плазменным распылением совместно с бомбардировкой ионным пучком под углом к поверхности (ion beam assisted deposition, IBAD) [4]. Отличительной особенностью этого метода является формирование двухосевой (ограниченной) текстуры независимо от материала и свойств подложки. При ионно-плазменном нанесении пленок (катодное, магнетронное распыление и т.п.) в случае подачи на подложку отрицательного электрического потенциала реализуется метод нанесения со смещением [5–7]. В добавление к уже отмеченным в [7] эффектам, возникающим при данном методе стимуляции роста пленок, следует отнести эффекты увеличения размеров кристаллитов [8] и уменьшения шероховатости поверхности [9]. Накопление напряжений в пленках по мере роста за счет образования различного рода дефектов ограничивает

применение метода. Однако, несмотря на образование дефектов, при росте пленок в то же время идут процессы атомного упорядочения, т.е. кристаллическая структура пленок, нанесенных в условиях низкоэнергетичной ионной бомбардировки при низких температурах подложки, по качеству намного превосходит таковую для пленок, полученных в тех же условиях, но без ионной стимуляции. Ранее нами было показано, что в случае гранцентрированной кубической (ГЦК) решетки (диоксид циркония, стабилизированный иттрием [6], никель [7]) ионная бомбардировка с энергией 40–100 eV приводит к значительному улучшению в пленках аксиальной текстуры (111), которая в меньшей степени формируется и без бомбардировки. Известно, что плоскость (111) в гранцентрированной кубической (ГЦК) решетке является наиболее плотноупакованной. Естественно ожидать, что в объемно центрированной кубической (ОЦК) решетке ниобия под действием ионной бомбардировки будет усиливаться аксиальная текстура с ориентацией (110). В настоящей работе представлено исследование зависимости кристаллической структуры пленок ниобия от смещения на подложке в процессе их роста. Работа направлена на решение следующих задач: 1) экспериментально показать, что ионная стимуляция в определенном диапазоне энергий ионов приводит к образованию аксиальной текстуры с ориентацией наиболее плотноупакованной плоскости перпендикулярно направлению бомбардировки; 2) качественно оценить вклады в образование определенной ориентации пленки от ионной бомбардировки и от состояния поверхности подложки (поликристалл, монокристалл); 3) показать, что наряду с образованием дефектов при ионной бомбардировке идут процессы атомного упорядочения. Там, где необходимо, проведено сравнение с результатами, полученными при работе с пленками никеля [7].

Вначале приведем результаты исследований процессов роста ниобия на аморфных подложках ситалла (СТ 501-10.6). Пленки чистого ниобия (99.95%) наносились высокочастотным (ВЧ) магнетронным распылением (13.56 МГц). Остаточное давление составляло 10^{-4} Па, рабочее давление аргона было 0.5 Па. Мощность на мишени диаметром 100 мм была 200 W. Подложки в процессе роста пленок охлаждались водой. Расстояние между мишенью и подложкой было 100 мм. В процессе напыления на подложку подавалось ВЧ напряжение той же частоты, что и на мишень. За счет разницы в площадях мишени (первый ВЧ электрод) и камеры (второй ВЧ электрод) и разной подвижности электронов и ионов на подложке формировалось постоянное отрицательное напряжение смещения [10]. Была изготовлена серия образцов пленок при напряжении смещения на подложке от 0 до -150 V. Для оценки энергии ионов необходимо учитывать потенциал плазмы, который измерялся зондом Ленгмюра и составлял $+20$ V относительно камеры. Кристаллическая структура пленок исследовалась на дифрактометре ДРОН-3М в CuK_α -излучении.

Для определения ориентации кристаллической решетки зерен в плоскости подложки применялся метод построения полюсных фигур [7]. Этим методом установлено, что использование ионной бомбардировки, возникающей при наличии смещения на подложке, приводит к более эффективному формированию в пленке аксиальной текстуры (110). Без использования ионной бомбардировки пленки формируются с той же текстурой, но она слабо выражена. Степень кристалличности, определяемая по интенсивности дифракционного пика (110) ниобия (рис. 1), возрастает с ростом смещения от 0 до -50 V. При дальнейшем увеличении смещения степень кристалличности нерегулярно изменяется, оставаясь в среднем выше, чем при малых и больших смещениях. Такой вид зависимости степени кристалличности от смещения в целом аналогичен зависимости, полученной в [7], где были проведены аналогичные исследования для пленок Ni (текстура (111)). Полученные результаты свидетельствуют о том, что ионная стимуляция способствует росту зерен именно с той ориентацией, которая и без ее использования является преимущественной и определяется наличием поверхности подложки. Подчеркнем, что это утверждение относится к существенно неравновесному росту пленок, т.е. росту при низких температурах подложки. Пленки ниобия, имеющие высокую степень кристалличности, обладают меньшей относительной плотностью $\rho_{3\text{Nb}} = 0.966$ ($\rho_3 = \rho_2/\rho_1$, ρ_1 — плотность массивного образца, ρ_2 — плотность пленки, ρ_3 — относительная плотность), чем аналогичные пленки никеля ($\rho_{3\text{Ni}} = 1$). Плотность пленки и массивного образца рассчитывалась из соответствующих измеренных значений межплоскостных расстояний ((222) для никеля, (220) для ниобия). По всей видимости, это различие определяется различием химических связей в никеле и ниобии. Еще

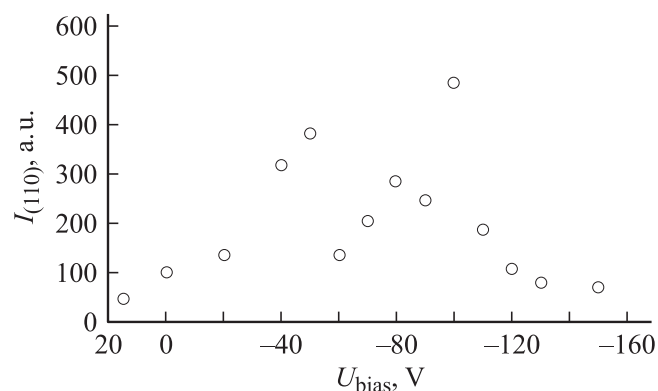


Рис. 1. Зависимость интенсивности дифракционного пика (110) образцов Nb/ситалл от напряжения смещения на подложке в процессе роста.

одно отличие заключается в нерегулярности зависимости степени кристалличности пленок ниобия в области смещений от -60 до -100 V. Для пленок никеля зависимость была гладкой с максимумом в области -90 V. По-видимому, причина этого различия кроется в наличии какого-либо конкурирующего процесса, например участие в бомбардировке ионов Nb. Масса Ni (58.7 u) почти в 2 раза меньше массы Nb (92.9 u), поэтому в случае пленок никеля вклад ионов Ni мал. Более того, масса Ni близка к массе Ar (40 u), следовательно, воздействие ионов Ni на растущую пленку аналогично воздействию ионов Ar.

Данные результаты показывают, что при использовании ионной стимуляции можно существенно снизить температуру эпитаксиального роста пленок на монокристаллической подложке, но только для вышеуказанной преимущественной ориентации, которая зависит от типа кристаллической решетки. Например, в работе [11] представлено исследование эпитаксиального роста пленок ниобия на сапфире Nb (110)/ Al_2O_3 (11*i*0), где индекс *i* — сумма двух первых индексов, взятых с обратным знаком. Они были получены молекулярно лучевой эпитаксией на нагретую до 800°C подложку при скорости 0.075 nm/s. Мы утверждаем, что низкоэнергетическая ионная бомбардировка, примененная в подобном процессе, привела бы к существенному снижению температуры эпитаксии примерно на $100\text{--}200^\circ\text{C}$. При этом можно использовать как ионы инертного газа, так и ионы самого напыляемого материала, в частности ниобия.

Нами было исследовано влияние низкоэнергетической ионной бомбардировки на эпитаксиальный рост ниобия на подложке сапфира (01*i*2). Как будет показано ниже, такая ориентация сапфира наиболее подходит для роста ниобия с ориентацией (001). Поэтому влияние ионной бомбардировки, по нашему предположению, должно заключаться в ухудшении кристаллического упорядочения в пленке. Чем больше интенсивность ионной бомбардировки, тем более разупорядоченным должен быть рост.

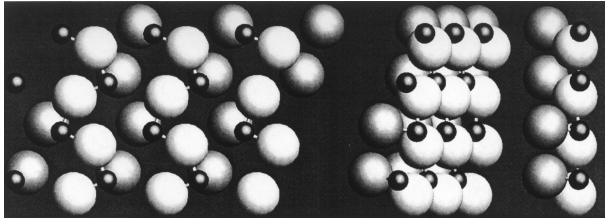


Рис. 2. Три вида одного и того же участка поверхности Al_2O_3 (01i2) слева направо: план, под углом 60° , под углом 90° . Кристаллографическое направление $[11i0]\text{Al}_2\text{O}_3$ параллельно горизонтали левого изображения. Малые темные шары — алюминий, большие светлые — кислород, два слоя кислорода отличаются тоном.

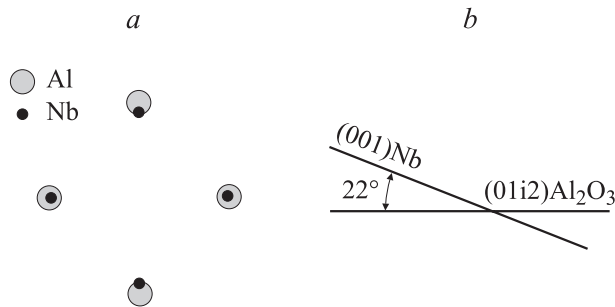


Рис. 3. *a* — взаимное расположение атомов Al и Nb при условии, что плоскость (001) Nb параллельна плоскости (01i2) Al_2O_3 . *b* — расположение плоскостей (001) Nb и (01i2) Al_2O_3 , при котором соблюдается эпитаксиальное соответствие (2.1%).

На рис. 2 показана плоскость (01i2) сапфира. Атомы алюминия в этой плоскости располагаются почти в прямоугольной узловой сетке с параметрами, близкими к параметрам плоской узловой сетки (001) ниобия. На рис. 3 приведено соответствие этих плоских узловых сеток. Атомы алюминия в плоскости (01i2) Al_2O_3 образуют ромб с малой диагональю 0.477 нм и большой диагональю 0.5146 нм. Атомы ниобия в плоскости (001) образуют квадрат с диагональю 0.467 нм. Таким образом, если наклонить плоскость (001) Nb вокруг малой диагонали Al_2O_3 на угол 22° , то проекция ромба из атомов алюминия на эту плоскость будет квадратной. При этом несоответствие решеток Nb и Al_2O_3 составит 2.1%.

Пленки на подложки Al_2O_3 были нанесены магнетронным методом при давлении аргона 0.2 Па, мощности магнетрона 200 W (скорость нанесения 0.33 нм/с) на нагретую до 600°C подложку. Перед загрузкой в рабочую камеру подложки подвергались стандартной химической отмывке с сушкой в парах изопропилового спирта. Были получены образцы пленок на предварительно обработанных ионной бомбардировкой подложках при смещениях в процессе роста 0, -20, -40, -60, -90 В. Дадим им для удобства номера соответственно 0, 20, 40, 60, 90. Условия предварительной обработки подложки ионной бомбардировкой следующие: напряжение смещения -20 В, время обработки 5 min. Для контроля

был получен образец пленки без предварительной обработки и без подачи смещения в процессе роста под номером 1.

Структурный анализ показал, что образец 1 имеет аксиальную текстуру (110). Его полюсная фигура (110) приведена на рис. 4, *a*. Угол α на полюсной фигуре — угол наклона образца в дифрактометре вокруг оси, лежащей на пересечении экваториальной плоскости гониометра и плоскости образца. Угол β — угол поворота образца вокруг нормали к своей поверхности. Два пика, расположенные под углом $\alpha = 45^\circ$, соответствуют отражениям (11i1) подложки, так как они находятся близко по углу 2Θ (брегговский угол), к отражению (110) ниобия, при котором снимались полюсные фигуры. Этот результат говорит о том, что для качественной очистки поверхности подложки химической отмывки недостаточно. На рис. 4, *b* и *c* представлены аналогичные полюсные фигуры образцов 0 и 20 соответственно. Видно, что пленки 0 и 20 эпитаксиальные с ориентацией (100) плоскости ниобия почти параллельно поверхности подложки. Для выявления небольшого количества зерен с другой ориентацией все полюсные фигуры представлены в увеличенном масштабе. Полная интенсивность пиков ниобия, находящихся при угле α около 45° , составляет 200 а.е. На полюсных же фигурах показан только интервал от 0 (белый цвет) до 3 а.е. (черный цвет). На полюсной фигуре образца 0 (рис. 4, *b*) присутствует слабый пик при угле наклона α около 15° . Он свидетельствует о том, что в данной пленке имеется небольшое количество кристаллических блоков (из сравнения интенсивностей 1.5%), ориентированных иначе, чем основное количество зерен. Значит, температуры 600°C недостаточно для эпитаксиального роста. Но на полюсной фигуре образца 20 (рис. 4, *c*) нет других пиков. Нет других пиков и у образцов 40, 60, т.е. полюсные фигуры похожи. А у образца 90 снова появляется дополнительный пик, но при угле наклона α около 5° . По мере увеличения смещения дифракционный пик (002) изменяется по интенсивности и по полуширине пика в координатах угла поворота β (см. таблицу).

Из таблицы видно, что по мере увеличения смещения растет угол отклонения кристаллографической плоскости (001) ниобия от поверхности Al_2O_3 , приближаясь к тому положению, которое указано на рис. 3, *b*. Взаимное расположение кристаллографических плоскостей пленки

№ образца	Отклонение плоскости (001) Nb от поверхности подложки γ , $^\circ$	Интенсивность пика (002) Nb при данном угле отклонения, puls./s	Полуширина пика в координатах угла поворота β , $^\circ$
0	3	21 450	10
20	3	22 370	7.4
40	4.2	14 930	8.4
60	4.8	9590	11

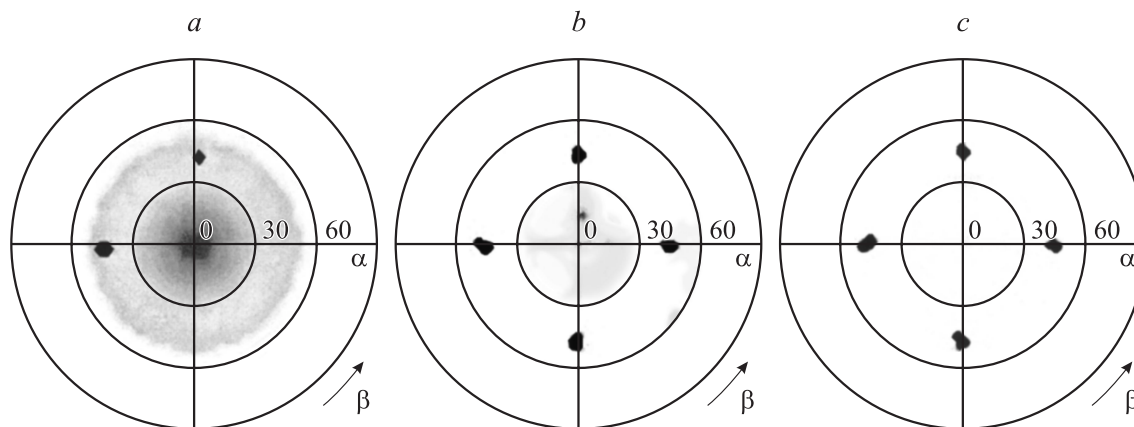


Рис. 4. Полосные фигуры (110) пленок ниобия на подложках Al_2O_3 , полученных без ионной очистки, без смещения (образец 1) (a); с ионной очисткой, без смещения (образец 0) (b); с ионной очисткой, со смещением -20 V (образец 20) (c).

и подложки представлено на рис. 5. Угол γ — это угол отклонения плоскости (001) от поверхности подложки, приведенный в таблице.

При увеличении смещения от 0 до -20 V интенсивность пика (002) немного возрастает и уменьшается полуширина пика в координатах угла β . Это свидетельствует об улучшении кристаллической структуры пленки ниобия. Но при дальнейшем увеличении смещения качество кристаллической структуры ухудшается, об этом свидетельствуют значительное уменьшение интенсивности пика (002) и увеличение его полуширины. Примечательно, что при смещении -90 V на полюсной фигуре (110) появляется пик, соответствующий ориентации зерен (110), гораздо более близкой к поверхности подложки (угол отклонения 5°), чем у образца 0. Это подтверждает наше предположение о том, что ионная бомбардировка стимулирует рост зерен с ориентацией (110). Однако в отличие от пленок, полученных на аморфной подложке, данная ориентация на кристаллической подложке проявляется в небольшом количестве, демонстрируя, насколько сильно влияние подложки по сравнению с влиянием ионной бомбардировки. Наилучшим эпитаксиальным упорядочением обладает пленка, полученная при смещении -20 V .

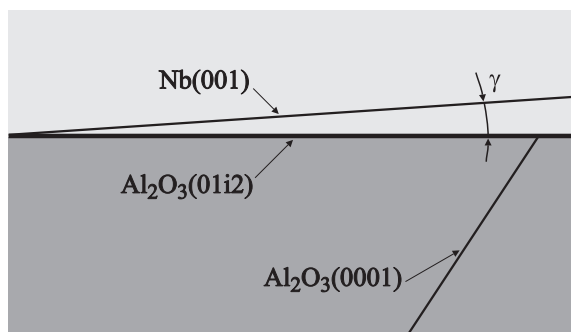


Рис. 5. Взаимное расположение кристаллографических плоскостей пленки Nb и подложки Al_2O_3 .

Сверхпроводящие свойства были исследованы у пленок Nb, полученных на подложках ситалла при смещении 0, -20 , -40 и -50 V . Сверхпроводящий переход с $T_c = 9\text{ K}$ был зафиксирован только у пленки, полученной при -50 V . Поэтому такая пленка использовалась для наблюдения отдельных вихрей магнитооптическим методом [12]. Суть метода (подробнее см. [13]) заключается в наблюдении распределения магнитного поля в магнитооптическом индикаторе, который контактирует с пленкой, находящейся в сверхпроводящем состоянии. Магнитооптическим индикатором является Vi-замещенная феррит-гранатовая (ВФГ) пленка толщиной $0.8\text{ }\mu\text{m}$, выращенная методом жидкофазной эпитаксии на подложке гадолиний-галиевого граната (ГГГ). Плоскополяризованный свет источника освещения микроскопа отражается от плоской зеркальной поверхности сверхпроводящего образца, проходя через ВФГ пленку дважды. При этом плоскость поляризации света поворачивается тем больше, чем больше величина магнитного поля в данной точке ВФГ пленки (коэффициент Фарадея $0.66^\circ\text{ }\mu\text{m}^{-1}\text{ A/m}$ для длины волны излучения 546 nm). При взаимно скрещенном положении поляризатора и анализатора микроскопа это проявляется в увеличении яркости изображения.

Особенностью данного исследования было то, что пленка Nb толщиной $0.5\text{ }\mu\text{m}$ была непосредственно нанесена на ВФГ пленку при смещении на подложке -50 V . Так же, как ранее Nb пленка наносилась на ситалл. Для наблюдения динамики магнитных вихрей многослойная структура Nb/ВФГ/ГГГ охлаждалась до температуры 5 K и включалось магнитное поле 1591.55 A/m перпендикулярно ее поверхности. Перемещение магнитных вихрей наблюдалось при изменении магнитного поля на 79.58 A/m (рис. 6). Начальные положения вихрей — темные пятна, конечные — светлые. Изображение, представленное на рис. 6, получено путем вычитания из конечного изображения начального. Временной интервал между начальными и конечными положениями вихрей составлял 1 s .

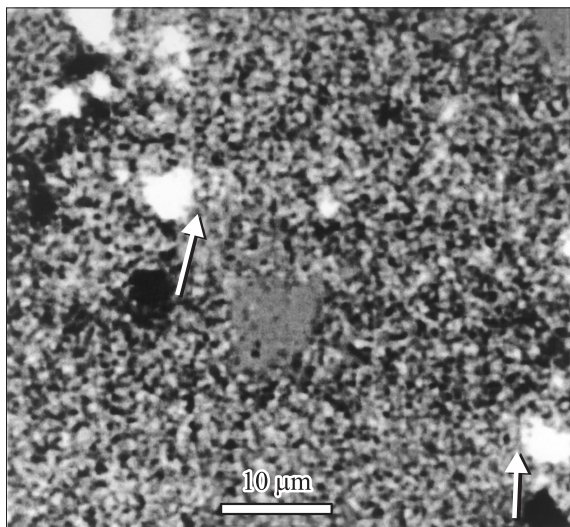


Рис. 6. Динамика магнитных вихрей в многослойной структуре Nb/VFG/GGG, визуализированных с помощью магнитооптического индикатора. Стрелками указано направление движения отдельного вихря.

Обращает на себя внимание достаточно большая скорость движения вихрей — около $10 \mu\text{m/s}$. Но в данном случае, по-видимому, она определяется скоростью изменения магнитного поля, так как вихревой решетки еще нет, следовательно, мало взаимодействие вихрей между собой. Тем не менее в пленке Nb должно быть много центров пиннинга, напомним, что она поликристаллическая с размером зерен около 10 nm . Исходя из вышесказанного, можно предположить, что границы зерен аксиальной пленки Nb, полученной в условиях ионной бомбардировки, имеют более высокое, чем обычно, атомное упорядочение в направлении, параллельном поверхности пленки. Этим и объясняется наличие сверхпроводимости, а также относительно высокая скорость движения отдельных вихрей.

Таким образом, экспериментально показано, что использование низкоэнергетичной ионной бомбардировки в процессе нанесения пленок ниобия приводит к стимулированию роста зерен с определенной ориентацией, параллельной наиболее плотноупакованной плоскости, в данном случае (110). Используя монокристаллическую подложку, параметры решетки и ориентация которой соответствуют иной ориентации пленки, можно несколько снизить температуру эпитаксии, применяя довольно низкоэнергетическую ($\sim 30 \text{ eV}$) ионную бомбардировку.

Если же осуществлять эпитаксию с ориентацией, соответствующей ионной стимуляции, то температуру удастся понизить довольно значительно, в данном случае на 200°C . В настоящее время круг материалов, используемых в стандартной полупроводниковой технологии, ограничен, в частности, температурой подложки. Как правило, она не должна превышать $200\text{--}300^\circ\text{C}$. Эффект ориентирующего действия низкоэнергетичной ионной бомбардировки, примененный к некоторым ма-

териалам с высокой температурой эпитаксии, позволит включить их в стандартный полупроводниковый цикл.

Список литературы

- [1] Akazava H. // J. Appl. Phys. 1996. Vol. 79. N 12. P. 9396.
- [2] Shindo W., Ohmi T. // J. Appl. Phys. 1996. Vol. 79. N 5. P. 2347–2351.
- [3] Morgan S.P., Morgan D.V. // Thin Solid Films. 1996. Vol. 272. N 1. P. 107–111.
- [4] Lesler K.G., Sonnenberg N., Cima M.G. // J. Electron. Mater. 1996. Vol. 25. N 1. P. 35–42.
- [5] Misra A., Nastasi N. // Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 75. N 20. P. 3123–3125.
- [6] Наумов В.В., Бочкарев В.Ф., Трушин О.С. и др. // Неорганические материалы. 1998. Т. 34. № 1. С. 57–61.
- [7] Наумов В.В., Бочкарев В.Ф., Трушин О.С. и др. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 8. С. 92–97.
- [8] Shi J., Kojima D., and Hashimoto M. // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 88. P. 1679–1683.
- [9] Peng X.L., Barber Z.H., Clyne T.W. // Surface and Coat. Technol. 2001. Vol. 138. P. 23–32.
- [10] Паўзер Ю.П., Шнейдер М.Н., Яценко Н.А. Высокочастотный емкостный разряд. М.: Изд-во МФТИ, 1995. С. 123–131.
- [11] Wildes A.R., Cowley R.A., Word R.C.C. et al. // J. Phys. 1998. Vol. 10. P. L631–L637.
- [12] Antonov A.V., Gusev M.U., Ilyashenko E.I. et al. // Inter. Symp. on Magneto-optics. Kharkov, 1991. P. 70.
- [13] Goa P.E., Hauglin H., Baziljevich M. et al. // Supercond. Sci. Technol. 2001. Vol. 14. P. 729–731.