

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК НИОБИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИСПАРЕНИЕМ

© Г.М.Мизайлов, И.В.Маликов, В.Т.Петрашов

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов  
Российской академии наук,  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия  
(Поступила в Редакцию 15 января 1996 г.  
В окончательной редакции 22 апреля 1996 г.)

Представлены результаты исследования электросопротивления тонких (8–120 нм) эпитаксиальных пленок ниобия, полученных методом импульсного лазерного испарения на подложке из [1012]-сапфира при температуре подложек 950°С. Отношение сопротивлений при комнатной температуре и температуре 9.5 К было в диапазоне 4–135 и зависело от толщины пленок. Аппроксимация по формулам классического размерного эффекта позволила определить коэффициенты зеркальности и остаточной объемной длины пробега электронов, которые составили соответственно 0.1 и около 1.6 мн, а эффективная длина пробега электронов была в пределах 8–270 нм. Температура сверхпроводящего перехода уменьшалась с толщиной, начиная с 9.19 до 8.57 К при толщине пленки 18 нм, и коррелировала с длиной свободного пробега электронов.

Исследованию физических свойств пленок ниобия посвящено достаточно большое число работ, что было связано главным образом с исследованием и использованием его сверхпроводящих свойств (см. работы [1–7] и ссылки в них). В последние годы в связи с развитием идеи металлической наноэлектроники [8,9] и созданием гибридных наноструктур нормальный металл-сверхпроводник [9] возникли задачи получения тонких (30–100 нм) эпитаксиальных металлических пленок, имеющих также совершенные поверхности раздела, поскольку состав и строение границ раздела существенно влияют на электронные транспортные свойства в гибридных наноструктурах [10].

В настоящей работе для нанесения пленок ниобия применен метод импульсного лазерного испарения [11], обладающий рядом достоинств, таких как низкая средняя температура мишени при испарении, образование плазмы паров металла, стимулирующей эпитаксиальный рост пленки, а также простота совмещения метода с высоковакуумной техникой. Процессы выращивания пленок ниобия методом электронного и магнетронного испарения, электрофизические и магнитные свойства пленок, а также их структура достаточно подробно исследовались [1–7,12,13]. В то же время, несмотря на сообщения о возможности получения монокристаллических пленок металлов методом импульсного

лазерного испарения [11], отсутствуют данные об электронных транспортных свойствах таких пленок. В настоящей работе исследуется электросопротивление в интервале температур 4.2–300 К пленок ниобия толщиной 8–120 нм, полученных методом импульсного лазерного испарения при сверхвысоком вакууме.

## 1. Экспериментальная установка

Установка для нанесения металлических пленок представлена на рис. 1, она включала оптическую систему, состоящую из твердотельного лазера на алюминате иттрия с длиной волны  $1.079 \mu\text{m}$ , работающего в режиме модулированной добротности с длительностью импульса 15 ns, энергией в импульсе 0.042 Дж и частотой следования импульсов 20 Hz, фотометров для измерения средней мощности излучения и энергии в импульсе, а также фокусирующей линзы. Лазерный луч вводился через окно в прогреваемую высоковакуумную камеру с базовым вакуумом  $5 \cdot 10^{-10}$  Торр с ионным и титановым сублимационным насосами и с криопанелью и фокусировался на вращающуюся мишень из ниобия чистотой 99.99% (отношение сопротивлений комната-остаточное сопротивление равно 5000) в пятно диаметром 0.7 мм. Плотность мощности лазерного излучения в импульсе составляла единицы гигавайт на квадратный сантиметр. На расстоянии 60 мм по оси мишени на прогреваемый в интервале температур 20–950°C столик помещался образец. Температура стола контролировалась термопарой.

Средняя скорость нанесения пленок ниобия составляла 8 нм/мин. Толщина полученных образцов измерялась на механическом профилометре с точностью около 5 нм, что составляло относительную точность, лучшую чем 10%. Нанесение пленок ниобия на подложку [1012]-сапфира проводили через металлическую маску. Перед нанесением подложка очищалась в растворе азотной кислоты в деионизованной воде, а также отжигом в высоком вакууме при температуре 950°C. Непосредственно перед нанесением пленок проводился тренинг мишени в течение 5 мин при закрытой шторке.

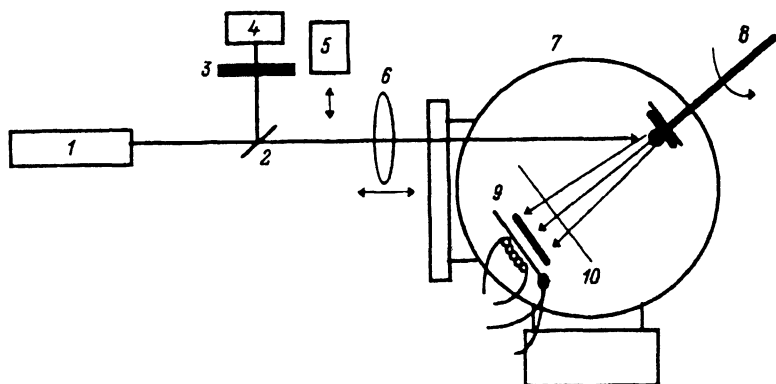


Рис. 1. Установка для нанесения металлических пленок.

1 — лазер ЛТИ-207 ( $W = 0.02-0.5 \text{ J}$ ,  $f = 20 \text{ Hz}$ ,  $\tau = 15 \text{ ns}$ ,  $\lambda = 1.08 \mu\text{m}$ ), 2 — стеклянная пластина, 3 — светофильтр, 4 — измеритель мощности излучения, 5 — фотометр ФИ-М, 6 — фокусирующая линза ( $\phi = 0.42 \text{ mm}$ ), 7 — высоковакуумная камера ( $P = 5 \cdot 10^{-10} \text{ Torr}$ ), 8 — вращающаяся мишень, 9 — нагреваемый столик ( $T = 25-950^\circ\text{C}$ ) с образцом, 10 — шторка.

Электросопротивление полученных в виде мостика размером  $0.2 \times 2$  mm образцов измерялось четырехзондовым методом с помощью специальной вставки, помещаемой в транспортный сосуд Дьюара. Для измерения сопротивления использовалась установка на постоянном программируемом токе, поддерживающем постоянную мощность резистивных потерь на образце, меньшую чем  $1 \mu\text{W}$ . Для определения сопротивления образца вычислялась разность измеренных напряжений при противоположных направлениях тока на образце. Относительная точность измерения сопротивления составляла  $5 \cdot 10^{-3} \%$ . Кроме этого, проводили измерения сопротивления на переменном токе частотой 30 Hz при значении тока  $1-3 \mu\text{A}$  с использованием стандартной методики, включающей узкополосный усилитель и синхронный детектор. Температура образца контролировалась кремнегерманиевым датчиком с относительной точностью, лучшей 0.5

## 2. Экспериментальные результаты и обсуждение

При исследовании влияния температуры подложки на электрические свойства пленок, полученных методом импульсного лазерного испарения на подложке из сапфира ( $\bar{1}012$ ), было найдено, что пленки с лучшими характеристиками получаются при температурах выше  $700^\circ\text{C}$ . Методом дифракции быстрых электронов на отражении было показано, что эти пленки имеют объемно центрированную структуру с осью  $[001]$ , перпендикулярной плоскости подложки. При комнатной температуре роста (подложка не отжигалась) наблюдалась дифракционная картина, соответствующая поликристаллической пленке с присутствием текстуры. Поскольку температура подложки влияет как на совершенство поверхности подложки за счет десорбции примесных адсорбатов, так и на эпитаксию за счет изменения подвижностей частиц металла в процессе роста, то в этой работе мы приводим результаты исследования электрических свойств пленок, полученных при высокой температуре подложки, с целью определения длин свободного пробега электронов и коэффициентов зеркальности. Исследование влияния температуры роста пленок и более подробное изучение их структуры будут представлены в последующих публикациях.

1) Р а з м е р н ы й э ф ф е к т. Для определения коэффициентов зеркальности и объемной остаточной длины пробега электронов в пленках использованы формулы классического размерного эффекта [14,15]

$$\rho_k^d = \rho_k^\infty + \frac{3}{8} \frac{\rho_k^\infty l_k^\infty}{d}, \quad (1)$$

$$\rho_{\text{He}}^d = \rho_{\text{He}}^\infty + \frac{4}{3} \frac{\rho_{\text{He}}^\infty l_{\text{He}}^\infty}{d} \cdot \frac{1-q}{1+q} / \ln \frac{l_{\text{He}}^\infty}{d}, \quad (2)$$

где  $\rho_r^d$  и  $\rho_{\text{He}}^d$  — удельное сопротивление пленки толщиной  $d$  при комнатной температуре и остаточное сопротивление соответственно,  $\rho_r^\infty$  и  $\rho_{\text{He}}^\infty$  — те же величины при  $d \rightarrow \infty$ ,  $l_r^\infty$  и  $l_{\text{He}}^\infty$  — объемная длина пробега при комнатной температуре и остаточная объемная длина пробега,  $q$  — коэффициент зеркальности при низкой температуре. Считалось также, что коэффициент зеркальности при комнатной температуре равен нулю [15]. Произведение  $\rho_{\text{He}}^\infty l_{\text{He}}^\infty = \rho_r^d l_r^\infty = 3.1 \cdot 10^{-12} \Omega \cdot \text{cm}^2$  было

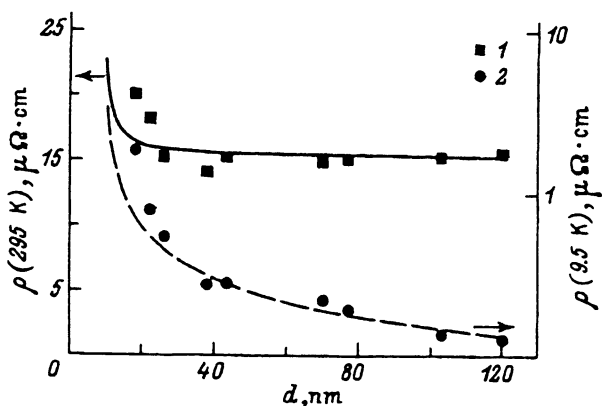


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления пленок Nb от их толщины.  $T(K)$ : 1 — 295, 2 — 9.5. Штриховая линия — аппроксимация по формуле (1) ( $\rho^\infty l^\infty = 3.1 \cdot 10^{-12} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $\rho_k^\infty = 15.3 \mu\Omega$ ,  $d^* = 8.4 \text{ nm}$ ), сплошная линия — по формуле (2) ( $\rho^\infty l^\infty = 3.1 \cdot 10^{-12} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $q = 0.1$ ,  $d^* = 8.5 \text{ nm}$ ,  $l_{\text{He}}^\infty = 1.6 \mu\text{m}$ ).

взято из работы [16]. При подгонке экспериментальных результатов было установлено, что наилучшее согласие с формулами (1), (2) достигается при введении толщины «мертвого» слоя  $d^*$ , связывающего параметр  $d$  из этих формул и экспериментально измеренную толщину пленок  $d_{\text{exp}}$  по формуле  $d = d_{\text{exp}} - d^*$ .

Результаты подгонки экспериментальных значений  $\rho(T)$  представлены на рис. 2. Получены следующие значения подгоночных параметров. Удельное сопротивление при комнатной температуре (295 K)  $\rho_r^d = 15.3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ , что менее чем на 10% отличается от объемной величины для кристаллов, равной  $14.2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  [14], остаточная объемная длина пробега электронов  $l_{\text{He}}^\infty = 1.6 \mu\text{m}$ , что всего лишь на порядок меньше значений для монокристалла ( $l_{\text{He}}^\infty \cong 10 \mu\text{m}$  при отношении сопротивлений комната-гелий, равном 5000), используемого в качестве мишени. Из этих данных также может быть оценена эффективная длина свободного пробега электронов, которая в зависимости от толщины пленки находится в пределах 8–270  $\mu\text{m}$ . Определены коэффициент зеркальности  $q = 0.1$  и величина «мертвого» слоя, которая оказалась равной 8.5 nm. Наличие такого слоя может быть связано в первую очередь с начальным ростом несовершенной пленки; кроме этого, в него «входит» толщина окисного слоя, которая по данным дифракции быстрых электронов оценена как 2 nm. Для выяснения истинных причин появления «мертвого» слоя при подгонке по формулам (1), (2) необходимо более детальное исследование структуры и электронных транспортных свойств пленок при малых толщинах. Обычно [14] при исследовании размерного эффекта строятся графики обратной зависимости  $\rho_0$  и произведения  $\rho(295 \text{ K}) \cdot d$  от толщины пленки. На рис. 3, а, б приведены такие зависимости, а также их аппроксимация по формулам (2), (3). Как видно из этих графиков, расчетные (сплошные) кривые находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными. Для сравнения на рис. 3, б приведена расчетная кривая (штриховая линия) со значением параметра  $d^* = 0$ . Как видно из этих данных, эта расчетная кривая превосходит экспериментальные значения, что подтверждает необходимость учета величины «мертвого» слоя.

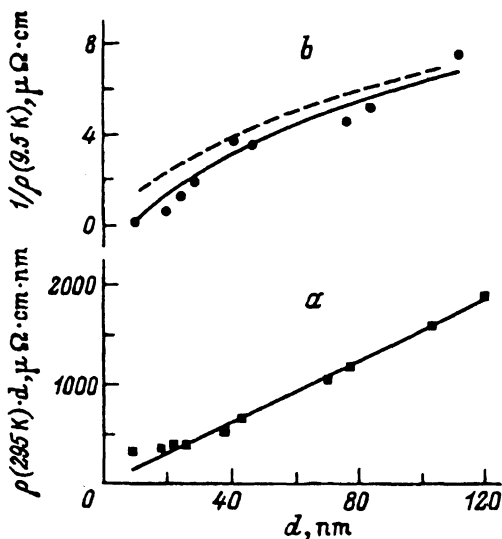


Рис. 3. Экспериментальные зависимости  $\rho(295 \text{ K}) \cdot d$  (квадраты) и  $1/\rho(9.5 \text{ K})$  (кружки) от толщины пленки.

Сплошные линии — аппроксимация по формулам (1), (2) с теми же параметрами, что и на рис. 2, штриховые — то же при  $d^* = 0$ .

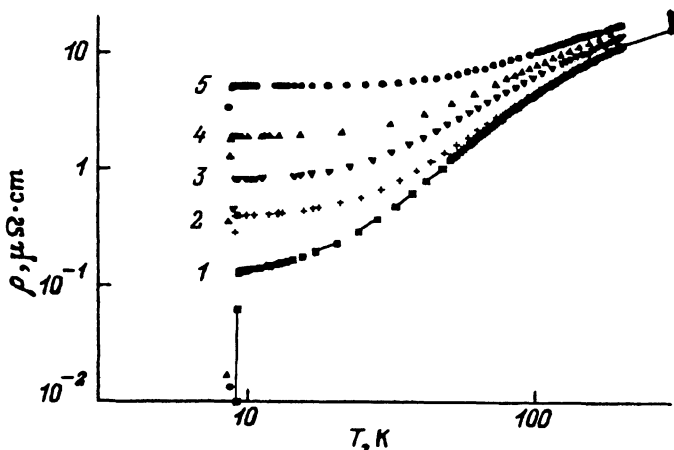


Рис. 4. Температурная зависимость удельного сопротивления пленок ниобия. 1-4 — эпитаксиальные ( $T_s = 950^\circ \text{C}$ ) пленки, 5 — поликристаллическая ( $T_s = 25^\circ \text{C}$ ) пленка.  $d$  (nm): 1 — 120, 2 — 47, 3 — 22, 4 — 18, 5 — 80.

2) Температурная зависимость. На рис. 4 представлены результаты зависимости удельного сопротивления пленок  $\rho(T)$  ниобия толщиной 120, 47, 22 и 18 nm (кривые 1-4), полученных при температуре подложки  $T_s = 950^\circ \text{C}$ , а также для сравнения пленки толщиной 80 nm, полученной при комнатной температуре (кривая 5). Точность определения удельного сопротивления через измеренное сопротивление и геометрические размеры по известной формуле составляла около 10%, при этом основная погрешность вносилась измерением толщины пленки. Зависимость  $\rho(T)$  имеет характерный квазилинейный участок

Параметры пленок Nb

№ п/п	Толщина, nm	$T_c$ , К	$\rho_0^*$ , $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	$\rho_r$ , $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	$n^*$
1(1)	120	9.19	0.102	16	2.4
2	77	9.16	0.160	15	2.1
3	70	9.1	0.199	15	2.0
4(2)	47	9.08	0.375	16	2.5
5(3)	22	8.9	0.758	18	2.4
6(4)	18	8.57	1.79	20	2.5
7(5)	80	8.7	5.05	21	2.8
МК	1 mm	9.22	0.003–0.0003	14.2	3–5

Примечание. Номера в скобках соответствуют номерам кривых на рис. 4. МК — монокристалл. Звездочкой обозначены величины, полученные аппроксимацией  $\rho(T)$  по формуле (3) при  $T = 9.5\text{--}2.5$  К.  $\rho_r$  — удельное сопротивление при комнатной температуре.

в интервале температур 100–300 К и степенную зависимость при более низких температурах, и около 9 К наблюдался переход в сверхпроводящее состояние.

В соответствии с правилом Матиссена зависимость  $\rho(T)$  для нормального состояния может быть представлена формулой

$$\rho(T) = \rho_0 + \Delta\rho(T) \dots, \quad (3)$$

где  $\rho_0$  — остаточное удельное сопротивление, а  $\Delta\rho(T)$  — температурная часть, которая может быть аппроксимирована суммой степенных зависимостей  $aT^n$  при низкой температуре. Исследование температурной части удельного сопротивления  $\Delta\rho(T)$  для монокристаллов ниобия проводилось, в частности, в [17]. Было показано, что в интервале 9.5–30 К преобладающим является вклад членов  $T^n$  со степенью, равной 3–5, которые связаны с так называемыми  $s$ - $d$ - и  $s$ - $s$ -рассеяниями, а вклад электрон-электронного рассеяния мал. Результаты аппроксимации экспериментально определенной зависимости  $\rho(T)$  для пленок при  $9.5 < T < 25$  К степенной зависимостью представлены в таблице. Для эпитаксиальных пленок с толщиной 70–120 nm показатель степени находится в диапазоне 2.4–2.5 и возрастает с уменьшением толщины, а для поликристаллической пленки он равен 2.8. Эти данные не согласуются с данными, полученными для объемных монокристаллов, что можно объяснить влиянием рассеяния на поверхностях пленки. Известно, что такое влияние приводит к отклонению от правила Матиссена, в частности может наблюдаться вклад со степенью 2.3 [18]. Наблюдаемое увеличение степени для поликристаллической пленки в этом случае можно объяснить уменьшением объемной длины свободного пробега электронов и тем самым ослаблением влияния ее границ раздела.

Температура сверхпроводящего перехода  $T_c$  плавно уменьшается с толщиной от 9.19 до 9.08 К (см. таблицу) до толщин 30 nm. Такая зависимость наблюдалась ранее и объяснялась корреляцией  $T_c$  с длиной пробега электронов [7,12,19].

С увеличением толщины для пленок, полученных при температуре подложки  $T_s = 950^\circ\text{C}$ , остаточное сопротивление убывает, в то время как значение удельного сопротивления при комнатной температуре

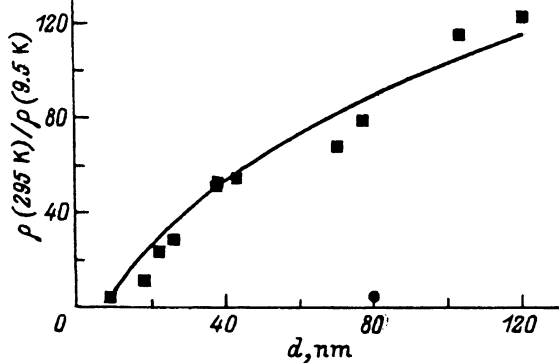


Рис. 5. Экспериментальные значения (квадраты) отношения сопротивлений  $\rho(295\text{ K})/\rho(9.5\text{ K})$  для эпитаксиальных пленок в зависимости от их толщины и аппроксимация отношения сопротивлений в пленках Nb по формулам (1), (2) (сплошная линия).

Кружок — экспериментальное значение для поликристаллической пленки.

практически не меняется, оставаясь равным объемному значению для монокристаллов с экспериментальной точностью 10 % (см. рис. 2 и таблицу) вплоть до толщин 20 nm. Отношение сопротивлений пленки при комнатной температуре и температуре 9.5 K, когда значение сопротивления, согласно определенной зависимости  $\rho(T)$  (рис. 4), близко к остаточному сопротивлению, находится в пределах 4–135 (рис. 5). Для сравнения на этом же рисунке приведено значение отношения сопротивления, равное 4, для пленки толщиной 80 nm, полученной при комнатной температуре подложки. Это отношение используется часто как характеристика структурного совершенства пленок, поскольку оно напрямую связано с эффективной остаточной длиной свободного пробега электронов и слабо зависит от измеренных геометрических размеров образцов в отличие от удельных сопротивлений, и поэтому оно более точное. Сопоставление подгоночной кривой с использованием формул (1), (2) и подгоночных параметров, использованных ранее, с экспериментальными значениями показывает удовлетворительное согласие (рис. 5). В работе [5] было показано, что для пленок, имеющих отношение сопротивления при комнатной температуре к остаточному выше 24, структура является эпитаксиальной. Наши измерения дифракции быстрых электронов для пленок, обозначенных кривыми 1 и 5 на рис. 4, показали, что первая пленка имеет дифракционную картину с тяжами, характерную для двумерной дифракции гладкой эпитаксиальной пленки, в то время как пленка 5 является текстурованной поликристаллической пленкой. По этим данным пленки толщиной 25–120 nm, полученные при  $T_s = 950^\circ\text{C}$  и имеющие отношения сопротивлений 25–135 (рис. 5), можно отнести к эпитаксиальным.

Таким образом, эпитаксиальные пленки ниобия толщиной 25–120 nm, полученные методом импульсного лазерного испарения на подложке из сапфира ( $\bar{1}012$ ), имеют отношение сопротивлений комната–гелий 25–135, что в настоящее время для исследованных толщин является рекордным. Эффективная длина пробега электронов для этих пленок равна 50–270 nm и зависит от толщины пленки, при этом объемная остаточная длина пробега составляет около 1.6  $\mu\text{m}$ . Основным каналом рассеяния является поверхностное рассеяние со значением коэффициента зеркальности, равным 0.1. Удельное сопротивление пленок при комнатной температуре для толщин 20–120 nm в пределах экспериментальной точности совпадает с объемным значением для монокристаллов. Температурная зависимость удельного сопротивле-

ния пленок при низких температурах является степенной с показателем степени, равным 2-2.6, а температура сверхпроводящего перехода уменьшается с толщиной в пределах 9.19-8.57 К в области исследованных толщин пленок и коррелирует с длиной свободного пробега электронов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 95-02-05495), Российской программы по электронике (гранты 104Д-57 и 1-020) и Международного научного фонда (грант MJ 6000).

### Список литературы

- [1] D.B. Mc Whan. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **37**, 493 (1985).
- [2] A.F. Mayadas, R.B. Laibowitz, J.J. Cuomo. J. Appl. Phys. **43**, 3, 1287 (1972).
- [3] Y. Asada, H. Nose. J. Phys. Soc. Jap. **26**, 2, 347 (1969).
- [4] В.М. Пан, В.Г. Прохоров, Г.Г. Каминский. ФНН **6**, 8, 968 (1980).
- [5] Л.П. Ичкитидзе, Р.А. Баблидзе, В.П. Кузнецов, В.И. Скобелкин. ФНН **12**, 5, 474 (1986).
- [6] Y. Agarashi, M. Kanayama. J. Appl. Phys. **57**, 3, 849 (1995).
- [7] G. Oya, M. Koishi, Y. Sawada. J. Appl. Phys. **60**, 4, 1440 (1986).
- [8] S. Washburn, R.A. Webb. Adv. Phys. **35**, 4, 375 (1986).
- [9] V. Petrashov, V. Antonov, P. Delsing, T. Claeson. Phys. Rev. Lett. **70**, 347 (1992).
- [10] G.M. Mikhailov, V.T. Petrashov. Phys. Low-Dim. Struct., **11/12**, 135 (1994).
- [11] С.В. Гапонов, Б.М. Лускин, Б.А. Нестеров, Н.Н. Салашенко. Письма в ЖЭТФ **12**, 573 (1977).
- [12] C. Surlers, C. Strink, H. Lohneysen. Thin Solid Films **239**, 51 (1994).
- [13] D.M. Tricker, W.M. Stobbs. Phil. Mag. **A71**, 5, 1051 (1995).
- [14] D.C. Larson. In: Physics of thin films. Advances in Reaseach and Development / Ed. M.H. Francombe, R.W. Hoffman. (1971). V. 6. Ch. 2.
- [15] Ю.П. Гайдуков, Я. Кадлецова. ЖЭТФ **59**, 700 (1970).
- [16] Н.Е. Алексеевский, В.И. Нижанковский, К.-Х. Бертель. ФММ **37**, 1, 63 (1974).
- [17] G.M. Webb. Phys. Rev. **181**, 3, 1127 (1969).
- [18] N.V. Volkenshtein, V.P. Dyakina, V.E. Startsev. Phys. Stat. Sol. (b) **57**, 9 (1979).
- [19] К.А. Осипов, А.Ф. Фролов, В.П. Дмитриев, Р.Ф. Ивановская, Ю.Н. Лозинский. ФММ **32**, 4, 878 (1971).