

93-174



сообщения  
объединенного  
института  
ядерных  
исследований  
дубна

P3-93-174

Е.Б.Клюенков\*, С.А.Чурин\*, Л.П.Черненко

ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ ЭРОЗИОННОЙ  
ЛАЗЕРНОЙ ПЛАЗМЫ  
СВЕРХТОНКИХ СЛОЕВ *Nb*  
И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

---

\*ИПФ РАН, Н.Новгород

1993

# 1 Анализ результатов работ по получению сверхпроводящих плёнок Nb

Одним из наиболее перспективных материалов для создания приборов криоэлектроники среди элементарных сверхпроводников является ниобий, поскольку плёнки этого материала обладают сравнительно высокой температурой перехода в сверхпроводящее состояние ( $T_c=9,2$  К) и хорошей стабильностью своих электрофизических свойств [1]. Способ и режимы осаждения тонких плёнок оказывают существенное влияние на структуру и степень чистоты конденсата, в значительной степени определяя свойства сверхпроводящих слоёв (СПС). Непосредственное влияние на основные сверхпроводящие параметры плёнок ( $T_c$ ,  $\Delta T_c$  - ширина сверхпроводящего перехода) оказывает эффективная длина свободного пробега электронов  $\lambda_e$ , которая у чистых металлов в области гелиевых температур обусловлена, в основном, наличием структурных несовершенств и примесей в материале плёнки [2,3]. Ниобий принадлежит к переходной группе металлов и обладает высокими геттерирующими свойствами, причем по прочности адсорбционной связи в порядке убывания газы располагаются в следующей последовательности:  $O_2$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ . Малые примеси кислорода снижают  $T_c$  Nb, которая в большинстве случаев обратно пропорциональна удельному остаточному сопротивлению ( $\rho_{10K}$ ) [4].

К числу основных факторов, влияющих на параметры СПС, следует отнести степень чистоты исходного материала, условия конденсации, определяющие степень дисперсности плёнки и вероятность попадания в нее активных газовых примесей, а также наличие в плёнке механических напряжений [2].

В ранних работах по получению сверхпроводящих плёнок ниобия электронно-лучевым напылением [5,6] откачка рабочей камеры производилась диффузионным паромасляным насосом, снабженным азотной ловушкой для улавливания паров масла. В работе [5] предварительное разряжение достигало  $10^{-5}$  Па, температура подложки 700 К, скорость осаждения составляла 0,6-2 нм/с. Были получены конденсаты с достаточно высокими параметрами. Так, при толщине 40 нм  $T_c = 8,8$  К, а при толщине 230 нм  $T_c = 9,3$  К. В работе

[6] температура подложки составляла 700 К, скорость осаждения 3 нм/с и выше. В этой работе обнаружено, что  $T_c$  плёнок Nb уменьшается обратно пропорционально длине свободного пробега электронов и характер этого изменения коррелирует с ростом концентрации содержащегося в плёнке кислорода. Более поздние работы [7,8] характеризуются дальнейшим увеличением как скорости осаждения СПС Nb, так и температуры подложки. Так, в работе [7] скорость осаждения достигала 10 нм/с, а температура подложки  $900 \div 1100$  К. Применялось дополнительное распыление титана для снижения парциального давления кислорода.

В работе [8] скорость осаждения составляла 15 нм/с. На рис.1(а, б) приведена зависимость  $T_c$  от толщины плёнки и температуры.

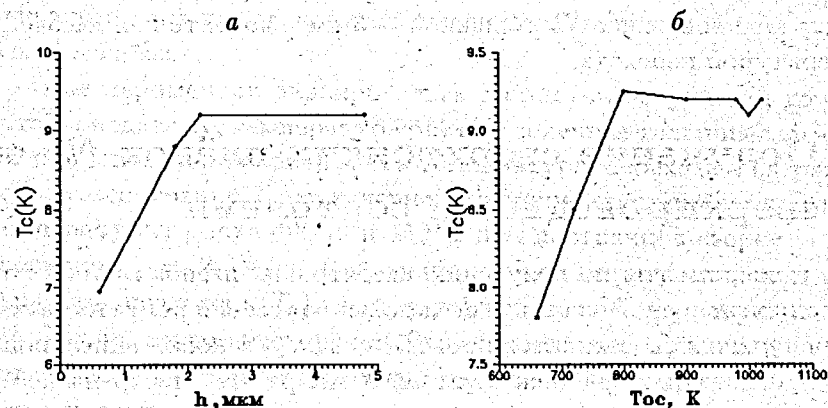


Рис.1. Зависимость  $T_c$  от толщины плёнки Nb (а) и температуры подложки (б) [8]

Работа [9] достаточно полно демонстрирует возможности получения высококачественных СПС Nb в условиях безмасляного сверхвысокого вакуума ( $2 \div 3$ )  $10^{-7}$  Па. Скорость осаждения составляла 0,3–0,5 нм/с, температура подложки – 550 К, диапазон исследованных толщин 30–750 нм. Получены плёнки Nb толщиной 30 нм с температурой перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c = 6,2$  К. В работе [10] исследовалась зависимость температуры перехода плёнок Nb в сверхпроводящее состояние от толщины слоя. Плёнки по-

лучали электронно-лучевым напылением, давление в камере  $10^{-8}$  торр, в качестве подложек использовался сапфир, температура и скорость напыления составляли  $700^\circ\text{C}$  и  $0,3 \text{ нм/с}$  соответственно. В работе получены пленки толщиной  $3 \text{ нм}$ ,  $5 \text{ нм}$  с температурой перехода в сверхпроводящее состояние  $3,9 \text{ К}$ ,  $6,25 \text{ К}$  соответственно. В работе [11] ВЧ-распылением при давлении в камере  $5 \cdot 10^{-6} \text{ Па}$  получены монокристаллические пленки  $Nb$  толщиной  $3,5 \text{ нм}$  на сапфировых подложках. Температура перехода  $T_c$  составляла  $3,4 \text{ К}$ .

Подводя итог работам по получению пленок  $Nb$ , следует оценить, что высокоскоростные методы осаждения в обычном вакууме позволяют получать высокие значения  $T_c$  для толщин  $\sim 1 \text{ мкм}$  и выше. Снижение давления в рабочем объеме приводит к улучшению свойств конденсатов, в частности, позволяет получать сверхтонкие сверхпроводящие слои  $Nb$  толщиной  $\sim 3 \text{ нм}$  с достаточно высокой температурой перехода.

## 2 Получение сверхтонких плёнок $Nb$ в сверхпроводящем состоянии

Наши эксперименты по получению сверхтонких пленок ниобия из эрозионной лазерной плазмы и исследованию условий роста на свойства полученных конденсатов проводились на установке, описанной в [12] с предельным разрежением  $10^{-10} \text{ мм рт. ст.}$  Лазер на неодимовом стекле работал в режиме модулированной добротности: длительность импульса излучения  $\tau_d = 3 \cdot 10^{-10} \text{ с}$ , плотность потока излучения на мишени  $q \sim 10^9 \text{ Вт/см}^2$ , расстояние мишень-подложка  $l = 4 \div 5 \text{ см}$ , температура подложки могла варьироваться  $T_n = 20 \div 500^\circ\text{C}$ . В качестве мишеней использовались пластины ниобия электронно-лучевой плавки. Подложками служили пластины поликора и сапфира, которые перед установкой в вакуумный объем тщательно обезжиривались в парах изопропилового спирта и ацетона.

Целью наших экспериментов по получению сплошных сверхтонких пленок  $Nb$  из лазерной плазмы являлось выяснение минимальных толщин слоев, при которых наблюдается сверхпроводимость

при  $T_c$  больше  $4,2 \text{ К}$  и влияние режимов напыления на эти значения. Определяющим при росте сплошных пленок является соотношение между скоростями поступления конденсата и диффузного растекания атомов по поверхности подложки. Скорость поступления определяется соотношением между плотностью паров у поверхности подложки и ее температурой, которая влияет на коэффициент прилипания. При температурах подложки, далеких от соответствующих интенсивному реиспарению, коэффициент прилипания можно считать близким к единице. В этом случае скорость конденсации будет зависеть только от конденсата и времени процесса. В условиях нашего эксперимента скорость конденсации составляла  $V_k \sim (1 \div 5) \text{ \AA/с}$ . Как уже сказано, выше при данных скоростях конденсации, когда критическими зародышами становятся отдельные атомы, пленки становятся сплошными, начиная с толщины порядка монослоя.

В экспериментах варьировалась скорость поступления конденсата на подложку, температура роста и конечная толщина слоев  $Nb$ . На рис.2 показана зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c$  от конечной толщины слоя ниобия при двух температурах роста  $400^\circ\text{C}$  и  $450^\circ\text{C}$  при постоянной скорости конденсации  $V_k = 2,1 \text{ \AA/с}$ . Как видно из рис.2, при увеличении температуры подложки ( $T_n$ ) удается улучшить характеристики пленок  $Nb$ . Значительное увеличение  $T_c$  с возрастанием  $T_n$  может, на наш взгляд, быть связано с двумя факторами. С увеличением температуры подложки уменьшается время жизни адсорбированных атомов остаточных газов на поверхности роста, а также за счет диффузии из глубины подложки осуществляется лучшая очистка прилегающих к пленке областей подложки. Другой возможный механизм увеличения  $T_c$  с ростом температуры подложки связан с увеличением размеров кристаллитов в пленке. Как отмечалось ранее, непосредственное влияние на основные сверхпроводящие параметры пленок ( $T_c$  и  $\Delta T_c$ ) оказывает эффективная длина свободного пробега электронов, которая при низких температурах обратно пропорциональна величине остаточного сопротивления пленки  $\rho_{10\text{К}}$ . На рис.3 показана зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c$  от остаточного сопротивления  $\rho_{10\text{К}}$ . Полу-

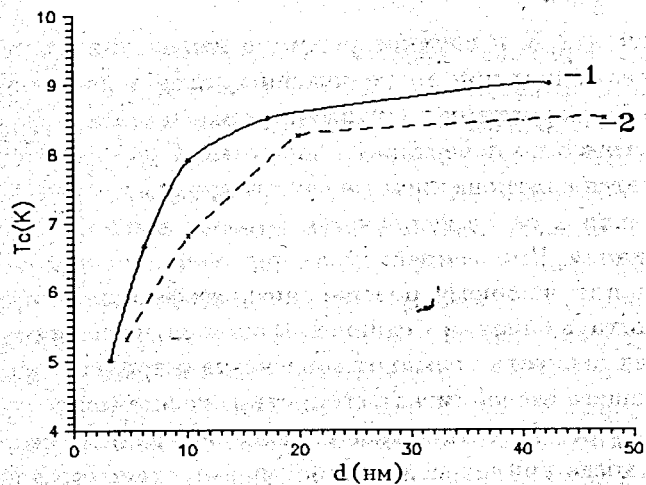


Рис.2. Зависимость температуры  $T_c$  перехода в сверхпроводящее состояние от толщины пленки Nb. Скорость конденсации -  $0,21 \text{ нм имп}^{-1}$ . 1 - Температура подложки -  $450^\circ\text{C}$ , 2 - Температура подложки -  $400^\circ\text{C}$

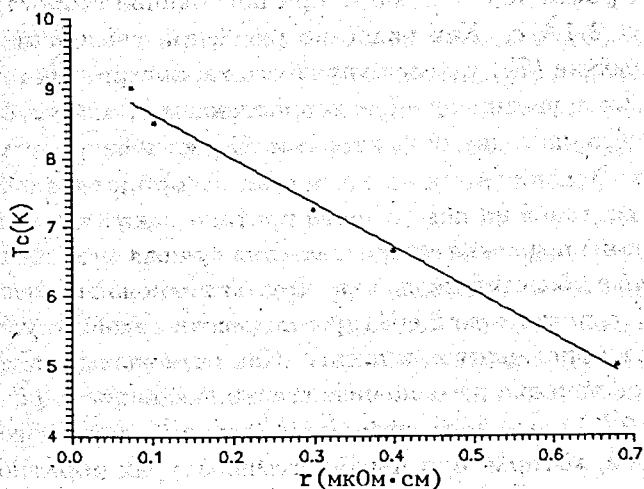


Рис.3. Зависимость температуры  $T_c$  перехода в сверхпроводящее состояние Nb пленки от остаточного сопротивления  $\rho$ , измеренного при  $10 \text{ K}$

ченная зависимость не может быть обусловлена захватом кислорода пленкой ниобия. Значение  $\partial T_c / \partial \rho_{10\text{K}}$  в этом случае, как показано в работе [4], должно быть около  $0,18 \text{ град/мКОм}\cdot\text{см}$ , в то время как в нашем случае этот параметр имеет величину порядка  $6 \cdot 10^{-4} \text{ град/мКОм}\cdot\text{см}$ . Остается предположить, что наблюдающиеся различия в параметрах пленок, полученных при температурах подложки  $400^\circ\text{C}$  и  $450^\circ\text{C}$ , связаны со структурными особенностями изготовленных слоев, в частности с их дисперсностью.

Увеличение скорости конденсации при получении из лазерной плазмы слоев Nb приводит к улучшению их электрофизических свойств. На рис.4 показана зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние от толщины пленок при температуре роста  $330^\circ\text{C}$  и скорости конденсации  $V_k = 2,4 \text{ \AA/имп}$ . Это, на наш взгляд, может быть связано со следующими факторами. Как уже было сказано выше, увеличение скорости роста определяется скоростью поступления конденсата на подложку. Увеличение кристаллитов при поступлении на подложку большего количества частиц происходит из-за увеличения импульсного нагрева поверхности растущей пленки, а также может быть связано с радиационным отжигом.

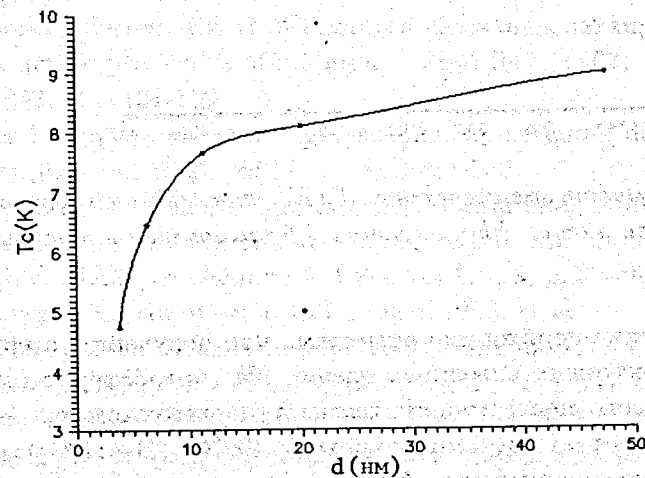


Рис.4. Зависимость температуры  $T_c$  перехода в сверхпроводящее состояние пленки Nb от толщины при температуре роста  $330^\circ\text{C}$  и скорости конденсации  $V_k = 0,24 \text{ нм}\cdot\text{с}^{-1}$

На рис.5 показана зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние пленок Nb толщиной 39 Å от температуры роста. Существенная зависимость качества сверхтонких слоев Nb от температуры подложки полностью иллюстрирует вышесказанное. Температура перехода  $T_c$  лучших слоев Nb толщиной 30 Å составляла 6 К, что существенно отличается от свойств пленок, полученных в работах [10,11]. Все это подтверждает перспективность использования лазерной плазмы для получения сверхтонких пленок сверхпроводников и приборов криоэлектроники на их основе.

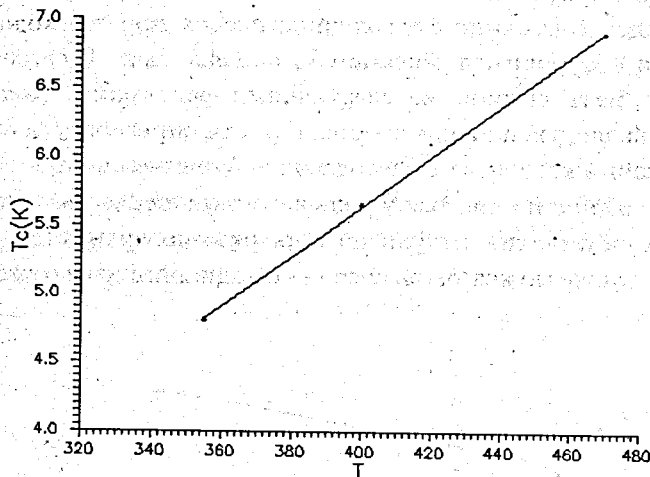


Рис.5. Зависимость температуры  $T_c$  (К) перехода в сверхпроводящее состояние пленок Nb толщиной 3,9 нм от температуры подложки  $T$  (°C)

В заключение необходимо отметить, что получению сверхпроводящих сверхтонких сплошных пленок Nb способствует их осаждение из высокоэнергетичной плазмы в сверхвысоком вакууме на подложку, нагретую до температуры  $\sim 400^\circ\text{C}$ . В этих условиях идет преимущественный двумерный рост пленок, не наблюдается заметной коалесценции зародышей на поверхности, существенно нарушающей сплошность пленок. Пленка в этом случае по своим

электрофизическим характеристикам приближается к массивному поликристаллическому образцу.

Авторы благодарят Д.А.Корнеева за интерес к работе и полезные замечания, а также Н.В.Черненко за помощь при подготовке рукописи.

## Литература

- [1] Данилин Б.С., Махов В.И., Тябликов А.В., Ястребов В.Г. Вакуумные методы получения сверхпроводящих пленок ниобия. - В кн.: Вопросы атомной науки и техники. М., 1981, 1, с. 82.
- [2] Чопра К.А. Электрические явления в тонких пленках. М.: "Мир", 1972.
- [3] Тябликов А.В., Колесников Д.П., Кандыба П.Е. Влияние толщины и дисперсности на свойства тонких пленок тугоплавких сверхпроводников ниобия, ванадия, тантала. - Электронная техника, сер.3. Микроэлектроника, 1979, вып.2 (80), с.76-83.
- [4] De Sorbo Warren. Effect of dissolved gases on some superconducting properties of niobium. - Phys.Rev., 1963, vol.132, 1, p.107-109
- [5] Fower P. Superconducting niobien films by vacuuum deposition. - J.Appl.Phys., 1963, vol.34, 12, p.3538-3580.
- [6] Gestenberg D., Hall P. Superconducting thin films of niobium, titanium, titanium nitride, tantalum carbide and niobium nitride. - J.Electrochem.Soc., 1964, vol.111, 8, p.936-942.
- [7] Huebner R.P., Kampwirth R.T., Martin R.I. et al. Critical current density in superconducting niobium films. - J.Low Temperature Physics, 1975, vol.19, 11, p.247-258.
- [8] Алексеевский Н.Е., Анохина И.В., Ермолаев В.А. и др. Получение сверхпроводящих пленок ниобия в сверхвысоком вакууме. - Физика и химия обработки металлов, 1974, 6, с.140-143.
- [9] Assada J., Nose H. Superconductivity niobium films. - J. Phys. Sos. Jap., 1969, vol.26, 2, p.347.

- [10] Quateman J.H. The suppression and critical fields in thin superconducting Nb films.- Physical review,1986,vol.34,3,p.1948-1951.
- [11] Maydas A.F., Laibowitz R.B., Cuomoto J.J.  
Electrical characteristics of RF sputtered single-crystal niobium film. -J.Appl.Phys., 1972, vol.43, 3, p.1287-1289.
- [12] Ключенков Е.Б., Чурин С.А. Свойства пленок Nb, полученных из лазерной плазмы -Письма ЖТФ,1986,т.12,в.21,с.1337-1339.

Рукопись поступила в издательский отдел

18 мая 1993 года.