

ЯРОСЛАВСКИЙ ФИЛИАЛ ФЕДЕРАЛЬНОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ  
ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

# КРЕМНИЕВЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ

ФИЗИКА  
ТЕХНОЛОГИЯ  
МОДЕЛИРОВАНИЕ

*Монография*

Под общей редакцией В.И. Рудакова

Ярославль  
«Индиго», 2014

УДК 621.382

ББК 38.852

К 79

Авторы: А.С. Рудый, А.Н. Куликов, А.В. Метлицкая, А.В. Проказников, Н.А. Аржанова, О.С. Трушин, Н.И. Барабанова, В.И. Рудаков, В.В. Овчаров, А.Л. Куреня, В.П. Пригара, Е.С. Горлачев, С.П. Зимин, В.Ф. Бочкарев, А.Е. Бердников, А.А. Попов, В.Д. Черномордик, А.А. Мироненко, В.Н. Гусев, Е.А. Богоявленская, Ю.И. Денисенко, И.И. Амиров, И.В. Уваров, В.В. Наумов, В.М. Мордвинцев, С.Е. Кудрявцев, В.Л. Левин.

Рецензент:

доктор физико-математических наук, профессор *Н.И. Боргардт*  
Национальный исследовательский университет «МИЭТ»

К 79

**Кремниевые наноструктуры. Физика. Технология. Моделирование:**  
монография / Под общ. ред. В.И. Рудакова. – Ярославль: Изд-во «Индиго»,  
2014. – 560 с.

ISBN 978-5-91722-225-7

В коллективной монографии рассмотрены физические явления, лежащие в основе технологических процессов изготовления кремниевых наноструктур. Представлены и обобщены данные об особенностях формирования наноструктур на основе кремния. Рассмотрены традиционные и новые подходы к проблеме моделирования технологических процессов.

Для научных работников, занимающихся физикой полупроводников, и специалистов в области полупроводниковой технологии, а также для всех, кто интересуется кремниевыми наноструктурами.

УДК 621.382

ISBN 978-5-91722-225-7

© Издательство «Индиго», 2014

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ .....	7
-------------------	---

## ГЛАВА 1.

### САМООРГАНИЗАЦИЯ НАНОСТРУКТУР В РАМКАХ ПРОСТРАНСТВЕННО-НЕЛОКАЛЬНОЙ МОДЕЛИ ЭРОЗИИ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКОЙ

*(А.С. Рудый, А.Н. Куликов, А.В. Метлицкая)*

§ 1. Введение .....	8
§ 2. Математические модели эрозии .....	14
§ 3. Пространственно-нелокальная модель эрозии .....	28
§ 4. Состояние равновесия нелокальной нелинейной модели .....	38
§ 5. Волновые решения нелокального уравнения эрозии .....	46
§ 6. Заключение .....	52
Литература.....	53

## ГЛАВА 2.

### ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ФОРМИРОВАНИИ НАНОСТРУКТУР В КРЕМНИИ

*(А.В. Проказников, Н.А. Аржанова)*

§ 1. Введение .....	56
§ 2. Экспериментальные данные по колебательным процессам в явлениях на поверхности и свойства приграничного слоя.....	60
§ 3. Распределение потенциала и система уравнений для динамических переменных.....	66
§ 4. Постановка проблемы и обоснование алгоритма компьютерного моделирования формирования пористого пространства.....	76
§ 5. Масштабная инвариантность задачи .....	80
§ 6. Исследование закономерностей решения .....	84
§ 7. Результаты компьютерного моделирования .....	85
§ 8. Обсуждение .....	92
§ 9. Заключение .....	99
Литература.....	100

**ГЛАВА 3.**  
**МИКРОМАГНИТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**  
**ПЛЕНОЧНЫХ НАНОСТРУКТУР**

*(О.С. Трушин, Н.И. Барабанова)*

§ 1. Введение .....	106
§ 2. Микромагнитная модель .....	107
§ 3. Комплекс микромагнитного моделирования MICROMAG .....	110
§ 4. Однослойные магнитные наноструктуры .....	116
§ 5. Многослойные магнитные наноструктуры .....	132
§ 6. Заключение .....	141
Литература.....	142

**ГЛАВА 4.**  
**НЕЛИНЕЙНЫЕ ТЕМПЕРАТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ**  
**В КРЕМНИЕВОЙ ПЛАСТИНЕ ПРИ ЛАМПОВОМ НАГРЕВЕ**

*(В.И. Рудаков, В.В. Овчаров, А.Л. Куреня, В.П. Пригара)*

§ 1. Введение .....	145
§ 2. Методика исследования нелинейных эффектов в кремниевой пластине при лучистом нагреве .....	147
§ 3. Температурная и оптическая бистабильность в кремниевой пластине .....	163
§ 4. Температурные автоколебания в кремниевой пластине .....	184
§ 5. Заключение .....	196
Литература.....	198

**ГЛАВА 5.**  
**ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ**  
**ХАЛЬКОГЕНИДОВ СВИНЦА НА КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖКАХ**

*(Е.С. Горлачев, С.П. Зимин)*

§ 1. Введение .....	202
§ 2. Формирование наноструктурированных пористых слоев халькогенидов свинца .....	205
§ 3. Формирование наноструктурированных халькогенидов свинца методами плазменной обработки .....	217
§ 4. Формирование массивов нанонитей халькогенидов свинца под маской травления методом плазменной обработки.....	238
§ 5. Заключение .....	246
Литература.....	246

**ГЛАВА 6.**  
**ИОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ**  
**ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК**

*(В.Ф. Бочкарев)*

§ 1. Введение .....	255
§ 2. Методы роста пленок .....	258
§ 3. Получение диэлектрических пленок .....	267
§ 4. Рост пленок никеля .....	292
§ 5. Получение пленок ниобия .....	305
§ 6. Заключение .....	316
Литература.....	317

**ГЛАВА 7.**  
**ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ**  
**НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ**  
**В НИЗКОЧАСТОТНОМ РАЗРЯДЕ**

*(А.Е. Бердников, А.А. Попов, В.Д. Черномордик, А.А. Мироненко, В.Н. Гусев)*

§ 1. Введение .....	323
§ 2. Установка плазмохимического осаждения .....	324
§ 3. Физика низкочастотного разряда .....	329
§ 4. Технологические особенности получения материалов.....	337
§ 5. Термическая стабильность и метастабильные процессы в пленках аморфного кремния, полученного методом НЧ-СПГФО .....	353
§ 6. Текстура поверхности аморфного кремния .....	358
§ 7. Фотолюминесценция нитрида кремния.....	364
§ 8. Эффект переключения проводимости .....	372
§ 9. Заключение .....	379
Литература.....	380

**ГЛАВА 8.**  
**ФОРМИРОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ КНИ**  
**МДП-НАНОТРАНЗИСТОРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ**  
**БЫСТРОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ**

*(В.И. Рудаков, Е.А. Богоявленская, Ю.И. Денисенко, В.В. Овчаров)*

§ 1. Введение .....	386
§ 2. Получение и свойства затворных структур типа W/HfO <sub>2</sub> /Si для МДП-нанотранзистора .....	388
§ 3. Формирование сверхмелких <i>p-n</i> -переходов в КНИ-структурах.....	403

§ 4. Получение ультратонких слоев силицида кобальта в структурах типа Ti/Co/Ti-, TiN/Ti/Co- и TiN/Co/Si (100) .....	416
§ 5. Заключение .....	428
Литература.....	429

## **ГЛАВА 9.**

### **ИЗГОТОВЛЕНИЕ И РЕЗОНАНСНЫЕ СВОЙСТВА**

#### **МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКАНТИЛЕВЕРОВ**

*(И.И. Амиров, И.В. Уваров, В.В. Наумов)*

§ 1. Введение .....	434
§ 2. Изготовление кантилеверов и методы экспериментальных исследований .....	436
§ 3. Особенности изготовления и конструкции кантилеверов. Морфология поверхности.....	446
§ 4. Математическая модель кантилевера .....	460
§ 5. Результаты измерений резонансных характеристик кантилеверов и их анализ .....	474
§ 6. Заключение .....	488
Литература.....	489

## **ГЛАВА 10.**

### **ПАМЯТЬ НА ОСНОВЕ ЯВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОФОРМОВКИ**

*(В.М. Мордвинцев, С.Е. Кудрявцев, В.Л. Левин)*

§ 1. Введение .....	493
§ 2. Физические основы явления электроформовки .....	494
§ 3. Развитие конструкции ячейки и матрицы памяти на основе открытых «сэндвич»-структур и технологии их изготовления.....	516
§ 4. Особенности процесса электроформовки и основные свойства ячеек памяти на самоформирующихся проводящих наноструктурах .....	530
§ 5. Заключение .....	556
Литература.....	557

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Появление этой монографии связано с определенным этапом развития научного коллектива Ярославского Филиала Физико-технологического института Российской академии наук (ЯФ ФТИАН РАН). За тридцатилетний период деятельности с момента создания институт неоднократно подвергался реорганизациям и имел разные названия: Институт микроэлектроники АН СССР, Институт микроэлектроники РАН, Институт микроэлектроники и информатики РАН. С самого начала внимание научных сотрудников института было сосредоточено главным образом на исследованиях в области кремниевых технологий, поскольку кремний был и остается основным материалом микроэлектроники, на базе которого создаются различные полупроводниковые приборы и устройства. Открытие новых физических явлений в мире наномасштабов потребовало проведения более детальных теоретических и экспериментальных исследований. Произошел переход от микро- к наноструктурам. Научная деятельность института также внесла существенный вклад в становление кремниевой нанотехнологии.

Конечно, рамки одной монографии тесны для охвата всех проблем в физике кремниевых наноструктур и даже подведения итогов научной деятельности института. Однако представленные в книге материалы дают возможность оценить многогранность и плодотворность исследований сотрудников ЯФ ФТИАН РАН. Монография посвящена особенностям формирования как самих кремниевых наноструктур, так и элементов наноприборов, которые могут быть использованы для совершенствования известных и создания новых полупроводниковых устройств. Большое внимание уделяется исследованию физических явлений, лежащих в основе технологических процессов, для глубокого понимания которых широко используется моделирование. В книгу вошли уже опубликованные в научных изданиях результаты исследований и совершенно новые данные. Надеемся, что монография будет интересна и тем, кто много лет посвятил служению науке в области полупроводниковой электроники, и тем, кто делает первые шаги в физике, технологии и моделировании кремниевых наноструктур.

Авторы благодарны Богдавленной Е.А. за большую работу, проведенную при подготовке рукописи к печати.

*В.И. Рудаков*

## Глава 6

# ИОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК

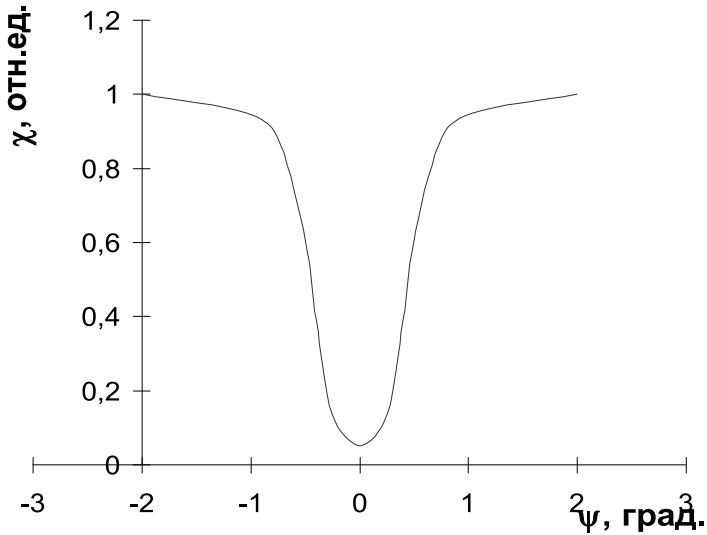
*В.Ф. Бочкарев*

### § 1. ВВЕДЕНИЕ

Существует много различных методов получения пленок [1–15]. Технология получения диэлектрических пленок наиболее трудоемкая, поскольку необходимы применение метода ВЧ-напыления и подбор сложного состава рабочего газа (например, соединение Ar с O<sub>2</sub> в определенном соотношении). В связи с темой данной главы основное внимание уделено вакуумным методам получения пленок. К ним относятся: электронно-лучевое испарение (ЭЛИ) [1, 2], лазерное импульсное распыление (ЛИР) [3–6], ионно-лучевое распыление (ИЛР) [7, 8], металлоорганическое химическое вакуумное нанесение (МОХВН) [9], ВЧ-диодное распыление (ВЧ-ДР) [10, 11], вакуумное испарение (ВИ) [12, 13], ВЧ-магнетронное распыление (ВЧ-МР) [14, 15], реактивное магнетронное распыление (РМР) [16, 17]. Этими методами можно получать аморфные, изотропные, поликристаллические, текстурированные и эпитаксиальные пленки. Однако ни одним из выше перечисленных методов пока невозможно формировать эпитаксиальные пленки диэлектриков при температуре подложки ниже 700 °С. Большое внимание будет уделено получению текстурированных и эпитаксиальных пленок диэлектриков (например, YSZ – фианита). В Таблице 6.1 представлена краткая характеристика некоторых технологических методов получения пленок фианита. Необходимо отметить, что одним и тем же методом, но на различных установках, могут быть получены несколько отличающиеся по своим свойствам пленки. Это определяется геометрией электродов, расстоянием между ними, типом высоковакуумного насоса и т.п. Эпитаксиальные пленки фианита (001) могут быть ориентированы относительно подложки Si (100) только в двух направлениях: либо направление [110] в пленке совпадает с таким же направлением в подложке (пленки, полученные ЭЛИ [1, 2]), либо совпадает с направлением [100] (пленки, полученные ЛИР [3]). В работе [4] определена ориентация пленки фианита на сапфире с ориентацией поверхности (1-102) (R-плоскость).



Направление [001] пленки совпадает с нормалью к поверхности, а направление [110] пленки совпадает с направлением [01-12] сапфира. Качество кристаллической структуры пленок с ориентацией (001) определялось в большинстве работ RBS [12]. При этом параметром, определяющим кристалличность, является величина  $\chi(\psi) = S_A/S_B$ , где  $\psi$  – угол наклона ионного пучка,  $S_A$  – выход рассеянных ионов в условиях каналирования,  $S_B$  – случайный выход. Типичный график  $\chi(\psi)$



**Рисунок 6.1.** Зависимость отношения  $\chi(\psi) = S_A/S_B$  от угла наклона ионного пучка при обратном Резерфордском рассеянии [12]

представлен на рис. 6.1. Для монокристалла величина  $\chi(0) \equiv \chi_0$  равна 0,03. С этой величиной и сравнивается  $\chi_0$  для пленок. С наилучшим значением этой величины порядка 0,05 получены пленки фианита электронно-лучевым испарением. Из ширины желоба на полувывоте  $2\psi_{1/2}$  (при значении  $\chi = (1 + \chi_0) / 2$ ) определяются величины  $K$  и  $\sigma$  по формуле, полученной в работе [16]:

$$\psi_{1/2} = \sigma \ln 2 + (\psi_{1/2}^0)^2 = \sigma_1, \quad (6.1)$$

где  $\psi_{1/2}^0$  – полуширина желоба для монокристалла,  $E$  – энергия ионов,  $Z$  – атомный номер,  $K$  – коэффициент пропорциональности,  $\sigma$  – искажение кристаллической решетки в градусах.

$$[\psi_{1/2}(Z/E)]^2 = K(Z/E). \quad (6.2)$$

**Таблица 6.1.** Характеристика некоторых технологических методов получения пленок фианита

Название метода	Краткое описание технологии получения	Литература
ЭЛИ, получение эпитаксиальных пленок	Мишень фианита составов 4, 9, 20, 30 моль % $Y_2O_3$ . Распыление электронным пучком мишени в атмосфере $O_2$ при давлении $5,1 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст. Остаточный вакуум – $10^{-6}$ мм.рт.ст. Откачка паромасляным насосом со скоростью 350 л/с. Нагрев подложки Si (100) с помощью протекания по ней тока – до $T = 800$ °С. Скорость осаждения – 5 нм/мин.	[1, 2]
ЛИР, получение эпитаксиальных и текстурированных пленок	Распыление лазерным импульсным лучем мишени фианита в вакууме и атмосфере кислорода – при давлениях от $5 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ мм.рт.ст. Подложка – Si (100) и (111). Температура подложки – $800 \div 850$ °С. Распыление лазерным импульсным лучем мишени фианита состава 9 моль % $Y_2O_3$ . Подложка – $Al_2O_3$ (1 – 102), температура подложки – $800$ °С, давление $O_2$ – от $5 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ мм.рт.ст.	[3] [4]
ИЛР, получение эпитаксиальных пленок	Распыление мишени фианита состава 23,5 моль % $Y_2O_3$ ионной ксеноновой пушкой (плазматроном) – 20 кэВ и 1,7 мА интенсивности. Остаточное давление – $2,7 \cdot 10^{-5}$ Па, давление газа (7 % – остаточные газы, 93 % – $((1-x) \cdot He + x \cdot O_2)$ ) – 5 Па, $x = 1,1 \cdot 10^{-4} \div 2,5 \cdot 10^{-5}$ Па. Скорость напыления – 4,7 нм/мин, толщина – 140 нм. Температура при напылении – $700 \div 800$ °С.	[8]
МОХВН, получение текстурированных пленок	Химическое разложение метало-органических соединений в вакууме и осаждение на ненагреваемую подложку. Стехиометрия пленок фианита – $Y_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ (параметр кристаллической решетки $a = 0,524$ нм). Отжиг после напыления – $1200$ °С, 1 час.	[9]
ВЧ-ДР, получение текстурированных пленок	ВЧ-диодное распыление мишени фианита состава 10,8 моль % $Y_2O_3$ . Остаточный вакуум – $3 \cdot 10^{-6}$ мм.рт.ст., рабочее давление – $3 \cdot 10^{-2}$ мм.рт.ст., соотношении $Ar/O_2 - 9/1$ . Скорость осаждения – 2,5 нм/мин. Осаждение на тонкий (естественный) или сформированный более толстый слой $SiO_2$ .	[10, 11]
ВИ, получение эпитаксиальных пленок	Вакуумное испарение порошка фианита в атмосфере $O_2$ при давлении $6,7 \cdot 10^{-3}$ Па. Температура подложки – $800$ °С.	[12, 13]

Продолжение таблицы 6.1

ВЧ-МР, получение эпитаксиальных пленок	Магнетронное ВЧ распыление керамической мишени фианита. Давление – 1,6 Па, соотношение $Ag/O_2$ – 9/1. Подложка – $Al_2O_3$ (1-102), нагрев подложки – до 780 °С. Толщина – 100 нм.	[14]
РМР, получение текстурированных пленок	Реактивное магнетронное напыление – распыление металлической мишени Zr/Y в высокочастотном или постоянном поле в присутствии в рабочем газе кислорода.	[16]

В работе [18] приведены данные по экспериментальному определению величины  $\psi_{1/2}^0$ , измеряемой в градусах, для различных кристаллов и установлена эмпирическая зависимость:

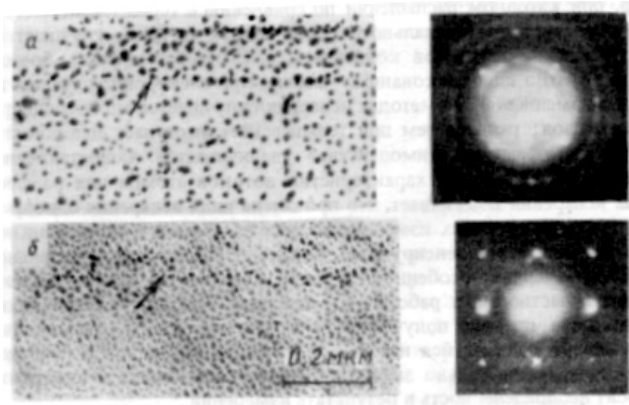
$$\psi_{1/2}^0 = 0,22 [ZZ_1/d \cdot E]^{1/2}, \quad (6.3)$$

где  $Z$ ,  $Z_1$  – атомные номера иона и исследуемого вещества соответственно,  $d$  – расстояние между зондируемыми атомами вдоль пути иона,  $\text{Å}$ ,  $E$  – энергия иона, МэВ. Отмывка подложек для эпитаксиального роста на конечной стадии проводится в растворе HF. Это необходимо для удаления естественного окисла с поверхности подложки. Использовались следующие составы растворов: HF/этанол, деионизованная вода – 1/10 [3], водный раствор HF [19], HF/ $H_2O$  – 1/10 [18]. В случае необходимости для исследования влияния на рост пленок природного окисного слоя кремния, который обычно составляет 2 ÷ 5 нм, подложка на конечной стадии не обрабатывалась в растворах HF. В работе [3] обработка пластин в растворе плавиковой кислоты называется гидрогенизацией. На этой стадии происходит травление  $SiO_2$  и замещение кислорода водородом на поверхности подложки. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия таким образом отмытых подложек показала, что на поверхности остается 0,03 моно-слоя (ML) углерода и 0,005 ML оксидов и фтористых соединений. В вакуумной камере остатки водорода снимаются при нагреве подложки до 500 °С.

## § 2. МЕТОДЫ РОСТА ПЛЕНОК

Наблюдаемая недостаточная воспроизводимость многих физических свойств тонких пленок обусловлена их морфологической, ориентационной, структурной и субструктурной неоднородностями, связанными с высокой чувствительностью процессов зарождения и роста к изменениям потенциального рельефа конденсирующей поверхности подложки, вызванного наличием разного рода дефектов, загрязнений и т.д. Морфологическая неоднородность проявляется

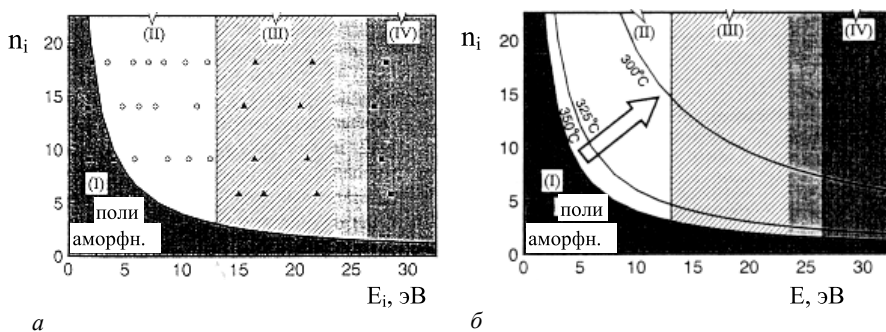
как результат неодинаковых скоростей зародышеобразования на различных участках одной и той же поверхности подложки, приводящих к неодновременному образованию сплошной пленки, неоднородности рельефа ее поверхности и т.д. Структурная и субструктурная неоднородности характеризуются неодинаковой дисперсностью структуры, плотностью дефектов ростового происхождения в пределах различных участков пленки. Для уменьшения неоднородностей необходима тщательная подготовка поверхности к процессу нанесения пленок (полировка, отмывка). Кроме отмывки поверхности используются различные методы ионной стимуляции как поверхности подложки, так и падающего потока напыляемого вещества. К таким методам относятся воздействия электрических и магнитных полей. К методам ионной стимуляции также можно отнести электромагнитные воздействия – радиоволны, свет, рентгеновское излучение – и корпускулярные воздействия – электроны, нейтроны, ионы. Наиболее эффективную роль увеличения плотности точечных дефектов в ориентируемом зарождении и росте, например на щелочногаллоидных кристаллах (ЩГК), выявляется при конденсации на облученную электронами или ионами поверхность подложки [20–24]. Систематические исследования этого эффекта выполнены в работах [20–22] при конденсации серебра, золота и меди на NaCl и KCl. В частности, по данным работы [21] для системы Ag/KCl ориентационный эффект на необлученной подложке и облученной до конденсации отсутствует. Эпитаксиальный рост пленок не наблюдается в интервале  $78 \div 673$  К. Предварительное одновременное облучение и низкотемпературное зарождение (предварительная конденсация малого количества серебра при  $T < 353$  К) обеспечивали эпитаксиальный рост в интервале  $350 \div 623$  К. Для случая, когда в процессе конденсации осуществляется облучение, характерна температура эпитаксии, равная  $400 \div 425$  К. Однако в этом случае ориентации нет при  $T > 573$  К. Для надежности выявления эффекта была применена методика зеркальных сколов [21]. Золото конденсировали одновременно на обе поверхности свежих зеркальных сколов при  $T_n = 473$  К и скорости осаждения  $v = 2$  нм/с. При этом одну поверхность облучали потоком электронов с энергией  $200 \div 600$  эВ и плотностью  $5 \cdot 10^{13} \div 10^{15}$  (см $\cdot$ с) $^{-1}$ , вторую использовали в качестве контрольной. В результате установлено, что предварительное (до начала конденсации) облучение поверхности кристаллов электронами приводит к увеличению плотности центров кристаллизации без изменения ориентации островков конденсата, что способствует только более раннему образованию сплошности пленок по сравнению с конденсацией на необлученные кристаллы. Облучение электронами поверхности кристаллов в процессе конденсации на стадии зарождения пленок наряду с увеличением плотности островков способствует их ориентированному зарождению и росту в параллельной эпитаксиальной ориентации. На рис. 6.2 представлена морфология и ориентация островковых пленок на взаимно дополняющих участках поверхности кристалла NaCl, необлученной и облученной электронами с энергией 300 эВ и плотностью потока  $1,5 \cdot 10^{14}$  см $^{-2} \cdot$ с $^{-1}$ . На необлученной поверхности распределение островков неравномерное вследствие предпочтительного зарождения на несовершенствах скола. Наряду с островками ориентации (100) значительную часть составляют



**Рисунок 6.2.** Морфология и ориентация островковых пленок золота на не-облученной (а) и облученной (б) поверхностях NaCl [25]

двойниковые островки ориентации (111). На облученной поверхности электронография выявляет только ориентацию (100) и наличие микродвойников по плоскостям {111}. Последнее отражает существование на стадии, предшествующей коалесценции, некоторого количества островков (111). Высокая плотность и однородное распределение островков уже затрудняют выявление даже грубых элементов поверхности скола. Ранняя коалесценция обеспечивает образование сплошной пленки при толщинах  $50 \div 60$  нм. Уменьшение доли островков в других ориентациях приводит к снижению в сплошных пленках плотности микродвойников. В работе [26] показано, что при электронном облучении поверхности кристалла происходит преимущественный выброс хлора в вакуум (отношение парциальных давлений хлора и натрия  $\sim 10$ ). Таким образом, увеличивается концентрация поверхностных анионных вакансий, т.е. концентрация поверхностных зарядов, что и способствует зарождению на них зерен определенной ориентации. Рентгеновское и  $\gamma$ -облучение ЩГК также способствуют ориентации параллельно подложке пленок металлов при их эпитаксиальном росте [27, 28]. Ионная бомбардировка пленок используется для самых различных целей. Авторы работы [29] применяли ее для формирования омических контактов для устройств субмикронных размеров. В работе [30] магнетронным методом исследовалось воздействие ионной бомбардировки на рост пленок Nb. Бомбардировка ионами Ag осуществлялась за счет отрицательного смещения на подложке. Показано, что при энергии ионов ниже 80 эВ в пленках присутствует лишь гексагональная фаза Nb. При больших энергиях появляется кубическая фаза. При энергии ионов в 120 эВ кубическая фаза составляет 60 %. Авторы работы [31] применяли ионную бомбардировку при осаждении кремния *p*-типа на подложку кремния *n*-типа. Таким образом, с помощью регулирования напряжения на мишени, смещения на подложке и мощности ВЧ-поля можно независимо друг

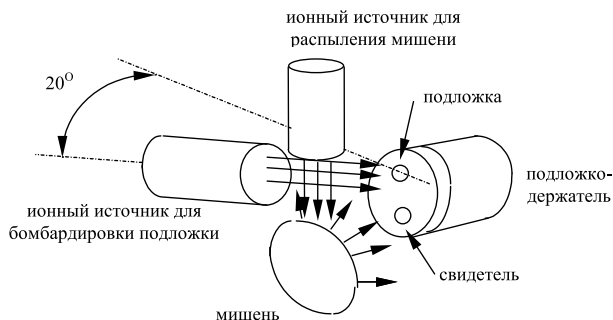
от друга менять определяющие рост пленок параметры, например скорость осаждения, энергию бомбардирующих ионов и плотность ионного потока. Обычно при изменении одного из внешних параметров (ВЧ-мощность или давление газа) изменяется несколько внутренних параметров, таких как концентрация, ионный поток и энергия ионов. Для получения нужных физических свойств пленок необходимо управлять плазменным процессом. Были проведены эксперименты получения пленок при различных энергиях ионов, различной плотности ионного потока, одинаковой скорости напыления и температуре подложки. На рис. 6.3а и рис. 6.3б (границы раздела обозначены значками I–IV) приведены результаты этих исследований. Граница, отделяющая область I от других областей,



**Рисунок 6.3.** На рисунке представлены: а) зависимость структурных свойств пленок Si, полученных при температуре подложки 350 °С, от комбинации ионного потока и энергии бомбардирующих атомов: (о) – монокристаллическая пленка с максимальной концентрацией носителей заряда, (II) – монокристаллическая пленка с неполной активацией носителей заряда, (IV) – дефектная монокристаллическая, поликристаллическая или аморфная пленки, б) зависимость изменения границы между областями эпитаксиального и неориентированного роста от температуры подложки при напылении определялись экспериментальными результатами [31]

определяется постоянной величиной  $n_i E_i$  ( $\approx 40$  эВ). По оси ординат отложена величина  $n_i$  нормализованного ионного потока, т.е. отношение потока ионов аргона к потоку атомов кремния, по оси абсцисс –  $E_i$ , т.е. энергия ионов Ar. По качеству пленки кремния были разделены на 4 группы, которые на рис. 6.3 обозначены цифрами I–IV. Границы областей пленки, полученные при значениях  $n_i$  и  $E_i$ , лежащих в области I, аморфные или поликристаллические. Структура исследовалась методом дифракции электронов на отражение (reflection electron diffraction, RED). Когда величины  $n_i$  и  $E_i$  лежат в областях II–III, пленки получаются монокристаллическими. В областях II–III носители заряда полностью активированы. В области III с увеличением энергии бомбардирующих ионов концентрация свободных носителей падает. С дальнейшим ростом бомбардирующей энергии (в области IV) появляются дефекты, и монокристаллический

рост сменяется поликристаллическим, а далее растут аморфные пленки. В работе [31] показано, что бомбардировка растущей пленки ионами газа приводит к ориентированному росту пленки кремния на кремниевой подложке. Температура подложки при росте пленки (350 °С) значительно меньше, чем в процессе плазмо-химического нанесения. Например, при нанесении кремния на сапфир температура подложки должна быть около 1000 °С. Показано также, что эпитаксиальный рост происходит при небольших энергиях бомбардирующих ионов: для аргона – до 13 эВ. Было установлено, что при использовании более тяжелых ионов ксенона несколько расширяется диапазон энергии ионов, в котором происходит эпитаксиальный рост. Увеличение массы и радиуса иона приводит к более эффективной передаче энергии от иона к подложке. В работе [32] демонстрируется ориентирующий эффект благодаря ионной бомбардировке под углом к поверхности подложки в процессе ионно-лучевого напыления пленок ниобия (Ion-beam assisted deposition, IBAD – эта аббревиатура будет в дальнейшем использоваться для описания методов напыления пленок с бомбардировкой ионным пучком). Схема распылительной установки представлена на рис. 6.4. Ионный пучок  $\text{Ar}^+$  (1800 эВ, 40 мА) распылял мишень ниобия, формируя распыленный поток  $0,125 \text{ нм/с}$  ( $6,9 \cdot 10^{14} \text{ атом/см}^2 \cdot \text{с}$ ). В качестве подложки использовался плавленый аморфный кремний диаметром 25 мм. Подложка охлаждалась водой. Расстояние между мишенью и подложкой составляло 10 см. Одновременно ионный пучок  $\text{Ar}^+$  (200 эВ,  $0 \div 2 \text{ мА}$ ) направлялся на подложку под углом  $20^\circ$  к поверхности. Небольшая энергия (200 эВ) была выбрана для того, чтобы минимизировать



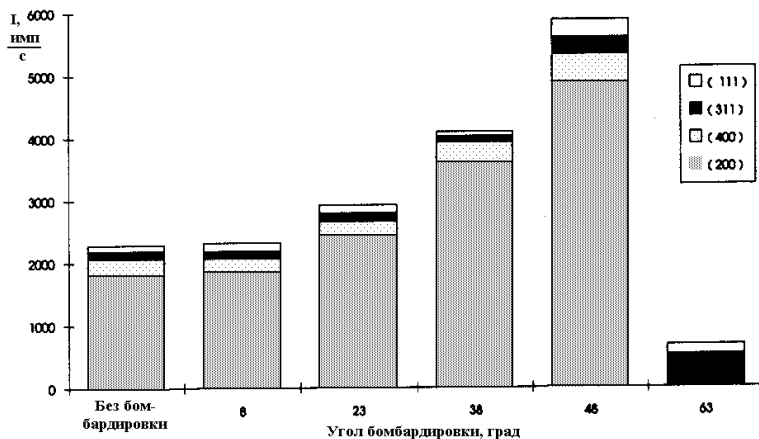
**Рисунок 6.4.** Схема распылительной установки для напыления пленок с ионной бомбардировкой под углом [32]

внедрение атомов аргона в пленку. Угол  $20^\circ$  выбран для увеличения составляющей импульса ионов, параллельной поверхности. Остаточный вакуум –  $1 \div 2 \cdot 10^{-7}$  Торр, рабочее давление –  $2 \cdot 10^{-4}$  Торр. Перед напылением пленки производилось предварительное распыление мишени первым ионным источником в течение 15 мин. Следующие 15 мин одновременно с предварительным распылением мишени производилась бомбардировка подложки из второго источника

ионов. Далее открывалась заслонка. Ионный поток на подложку измерялся с помощью чашки Фарадея. Пленки толщиной несколько тысяч ангстрем напылялись при отношении ион/атом, равном  $0 \div 1,3$ . Доля реиспаренного материала определялась из сравнения толщин пленок, полученных с ионной бомбардировкой и без нее. Из толщины пленок, полученных без ионной бомбардировки, определялась величина потока атомов Nb. Степень ориентации определялась методом полюсных фигур Шульца посредством измерения интенсивности Брегговского рефлекса (110) Nb ( $2\theta = 38,2$  для  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучения). Угол наклона варьировался от 0 до  $75^\circ$ . Авторы [31] утверждают, что на полюсных фигурах пленки без текстуры должны иметь равномерное распределение интенсивности Брегговского рефлекса в зависимости от углов вращения и наклона. Пленки с аксиальной текстурой имеют центральное пятно и кольцо при угле наклона, соответствующем углу между эквивалентными плоскостями, а монокристаллические пленки должны давать пятна. Пленки с ограниченной (двухосевой) текстурой будут давать кольцо с модулированной по периметру кольца интенсивностью, стремясь при увеличении степени ориентации к образованию пятен. Данные полюсных фигур были также представлены в «спиральном» виде. Полюсные фигуры пленок, полученных без ионной бомбардировки на охлаждаемую подложку, свидетельствуют об аксиальной текстуре с плоскостью (110), параллельной поверхности, подложки. Угол между центральным пятном и кольцом равен  $60^\circ$  – это минимальный угол между плоскостями  $\{110\}$ . Такая текстура характерна для металлических пленок, имеющих объемцентрированную кубическую (ОЦК) решетку, на аморфных подложках. Пленки, напыленные с ионной бомбардировкой с отношением ион/атом, равном 0,7, обладают уже ограниченной аксиальной текстурой. Об этом свидетельствует наличие осцилляций при  $60^\circ$  на «спиральном» графике. Высота пиков увеличивается при увеличении отношения ион/атом. Просвечивающая электронная микроскопия подтверждает, что пленки имеют ограниченную текстуру. При падении электронного пучка перпендикулярно поверхности кольцо (310) на электронограмме имеет слабую интенсивность, а кольца (110), (200) и (211) имеют неодинаковую по периметру интенсивность. Эти кольца, кроме того, симметричны относительно проекции направления падения ионов. Дифракционная картина при наклоне образца в электронном микроскопе состоит из разрывных колец, характеризующих аксиальную текстуру, в отличие от нетекстурированного образца, для которого кольца непрерывны для любого положения образца. Также авторами показано, что при увеличении отношения ион/атом увеличивается смещение центрального пятна полюсной фигуры по направлению к ионному источнику. Это говорит о том, что ионный пучок стимулирует рост так, чтобы направление падения ионов было между плоскостями  $\{110\}$ , т.е. между плоскостями (110), (101) и (011). Степень ориентации определялась как отношение среднего значения интенсивности 5-ти максимальных пиков вдоль кольца к значению нормализованной интенсивности центрального пятна. Она увеличивается от  $0,15 \div 0,2$  без ионной бомбардировки до 0,6 при отношении ион/атом, равном 1,3. При таком значении отношения половина зерен ориентирована в пределах  $5^\circ$  около направления ионного пучка.



При этом около 75 % материала, попадающего на подложку, реиспаряется. Средний коэффициент реиспарения равен 0,6 (на 1 бомбардирующий ион приходится 0,6 реиспаренных атомов). Предварительная бомбардировка подложки перед напылением не приводит к изменению структуры пленок по сравнению с необлученной подложкой. После ионной бомбардировки полученные пленки не меняют свои свойства. Ионная стимуляция эффективна только в процессе роста пленок. Ориентированные пленки толщиной в несколько тысяч ангстрем формируются и без ионной бомбардировки, если предварительно этим методом вырастить слой толщиной 50 нм. Степень ориентации таких пленок несколько ниже, чем при получении с ионной бомбардировкой. Обычно для ориентированного роста пленок требуется температура подложки  $T_s$  не менее 0,3 температуры плавления материала пленки. В данном случае  $T_s$  была 0,12 температуры плавления. Хорошо известно [33], что выход распыления при бомбардировке монокристалла ионами с большими энергиями сильно зависит от угла падения ионного пучка. Даже при энергиях ионов  $< 1$  кэВ отмечено изменение выхода распыления для монокристалла меди [34] и алмаза [35]. Выход распыления уменьшается в  $2 \div 5$  раз тогда, когда направление падения ионов совпадает с направлением каналирования. Авторами работы [32] исследовалась зависимость интенсивности распыления материала пленки от угла падения бомбардирующих ионов с энергией 100 эВ. Образование ограниченной текстуры растущей пленки объясняется тем, что зерна, повернутые относительно направления каналирования, распыляются больше. Также отмечено, что для Nb механизм ионной стимуляции не чувствителен к изменению температуры в пределах  $25 \div 200$  °С. В работах [36–39] исследованы свойства пленок фианита с ограниченной текстурой, полученные методом электронно-лучевого испарения с одновременной ионной бомбардировкой подложки. Они были предназначены для последующего напыления высокотемпературной сверхпроводящей керамики. Экспериментальная установка [36–38] состояла из ионного источника и стандартного электронно-лучевого испарителя. Остаточное давление было  $2,6 \cdot 10^{-6}$  Па. Ионный источник формировал пучок диаметром 3 см, нейтрализованный электронной системой. Стеклоподложки крепились к медному держателю с помощью термостойкой проводящей серебряной пасты. Потом паста удалялась медленным нагревом до 400 °С. Угол между ионным пучком и поверхностью подложки изменялся в диапазоне от 8 до 63°. Рабочий газ в ионном источнике – смесь аргона с 8 % кислорода. В нейтрализатор подавался чистый аргон. Давление в камере было  $2,63 \cdot 10^{-6}$  Па. В работе [37] образцы нагревались до температуры 600 °С и перед напылением травились для обеспечения очистки ионным пучком в течении 10 мин. Пленки напылялись со скоростью 0,12 или 0,24 нм/с до толщин порядка 1 мкм. Энергия ионов была 75 или 300 эВ, а плотность потока ионов – 18 или 84 мкА/см<sup>2</sup>. Структура и ориентация пленок исследовалась СЭМ, ТЭМ, дифракцией электронов, рентгеновской дифрактометрией на  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении, методом кривых качания и полюсных фигур. Пленки, полученные на нагретых до 200 °С подложках без ионной стимуляции, являлись аморфными. При нагреве подложек до 600 °С пленки обладали сильной преимущественной ориентацией



**Рисунок 6.5.** Зависимость интенсивности рефлексов (111), (200), (311) и (400) пленок фианита в зависимости от угла падения ионов [37]

(001) (сильный рефлекс (002)). Однако на дифрактограмме были видны как аморфное гало в диапазоне углов  $2\theta = 20 \div 22^\circ$ , так и рефлексы (111), (220), (311) с интенсивностью  $3 \div 5\%$  от рефлекса (002). По полюсной фигуре (111) было установлено, что текстура пленки аксиальная с осью текстуры [001], перпендикулярной поверхности подложки. Все пленки, осажденные с ионной стимуляцией, обладают ориентацией (200) в плоскости подложки. Интенсивность рефлекса (200) значительно изменялась в зависимости от угла падения ионов. На рис. 6.5 представлена зависимость интенсивности рефлексов (111), (200), (311) и (400) пленок в зависимости от угла падения ионов. Скорость напыления этих пленок была  $0,24 \text{ нм/с}$ , плотность потока ионов –  $18 \text{ мкА/см}^2$ , энергия ионов –  $75 \text{ эВ}$ . Интенсивности дифрактометрических рефлексов от пленок, полученных без ионной бомбардировки, также приведены на рис. 6.5. Образцы, изготовленные без ионной бомбардировки, имели почти такую же дифрактограмму, как и образцы, изготовленные с ионной бомбардировкой под углом  $8^\circ$ . Образцы, изготовленные при угле  $63^\circ$ , имели большую относительную интенсивность рефлекса (311), чем образцы, изготовленные при меньших углах падения ионов. Совершенной текстуры не наблюдалось даже при угле падения ионов  $48^\circ$ , хотя увеличение интенсивности рефлекса (200) свидетельствует об улучшении ориентации пленки относительно ее поверхности. Технологические параметры 4-х серий приведены в Таблице 6.2 [37]. Авторы сообщают, что пленки YSZ растут с ориентацией полюса (111) в направлении ионного пучка при всех условиях, которые они использовали: скорость напыления –  $0,05 \text{ нм/с}$ , плотность ионного потока –  $220 \text{ мкА/см}^2$ , а – некоторое количество текстуры благодаря (111) ориентированию в направлении ионного пучка, б – некоторое количество аксиальной текстуры с энергиями ионов  $300 \text{ эВ}$ . Из табл. 6.2 видно, что отношение интенсивности потока ионов к скорости нанесения пленок является важным фактором в образовании определенной ориентации.

**Таблица 6.2.** Отношение интенсивности потока бомбардирующих ионов к скорости нанесения пленок

Серия	1	2	3	4
Скорость напыления (нм/с)	0,12	0,24	0,24	0,24
Плотность тока (мкА/см <sup>2</sup> )	18	18	18	84
Энергия ионов (эВ)	75	75	300	300
Отношение ион/атом	0,11	0,05	0,05	0,25
Угол бомбардировки (град.)	Ориентация			
8	(111)	смесь		
23	(111)	(220)	(220) <sup>б</sup>	(111)
38	(111), (220) <sup>а</sup>	(220) <sup>а</sup>	(220) <sup>аб</sup>	(111), (220)
48	(220) <sup>а</sup>	(220)	(220) <sup>б</sup>	(220)
63		(220)		

Отношение ионного потока к потоку осаждаемых атомов для серий 2 и 3 составляет 0,05, для серий 1 и 4 – 0,11 и 0,25 соответственно. По-видимому, большое значение этого отношения способствует росту пленки с ориентацией (111) вдоль ионного пучка для угла падения 23° или меньше. Все пленки из серии 1, полученные при угле падения 38° и 48°, показывают интенсивный единичный полюс в направлении ионного пучка. Обе серии 1 и 4 показывают ориентацию (111) при малых углах (< 23°), смешанную ориентацию – при 38° и (220) – при 48°. Пленки из серий 2 и 3 всегда имеют ориентацию (220), за исключением пленки из серии 2 при 8°, которая имеет смешанную ориентацию. Ориентация растущих зерен в пленке не зависит от энергии ионов в диапазоне 75 ÷ 300 эВ. Серии 2 и 3, различающиеся только энергией ионов, имеют ориентацию (200), параллельную пучку. В серии 3 пленки становятся менее ориентированными в плоскости, т.е. имеют ориентацию только вдоль одной оси (200). При 48° пленки показывают ориентацию (220). При этом плоскость (220) составляет угол 45° с плоскостью (200). Поэтому направление пучка при 48° лежит вблизи направления каналирования (220). Все пленки, напыленные при 38°, показывают некоторую волокнистую (wire) текстуру. Угол между плоскостями (111) и (200) составляет 35,3°. Угол отсчитывается от поверхности подложки. Поэтому, когда угол между поверхностью подложки и пучком равен 38°, направление бомбардировки почти совпадает с направлением каналирования [111]. Серия 4 показывает, что возрастание плотности ионного потока до 84 мкА/см<sup>2</sup> при энергии 300 эВ также приводит к образованию «wire» (аксиальной)-текстуры при 38°. Лучшие пленки были получены при угле 38° с использованием условий серии 2 и имели дифракционный рефлекс (200) интенсивностью 9258 имп./с. Кривая качания рефлекса (200) имела полуширину 10,8°. Для сравнения, пленки

полученные на монокристаллах  $\text{SrTiO}_3$  в таких же условиях имели полушири-ну кривой качания рефлекса (200), равную  $3^\circ$ , что свидетельствует о высоком упорядочении. Кроме того, полюсные фигуры некоторых пленок показывают, что нормаль к плоскости (200) отклонена от поверхности подложки в сторону направления ионного пучка. Нерегулярная форма кривых качания некоторых образцов свидетельствует о том, что пленки состоят из смеси тетрагональной и кубической фаз. Просвечивающая электронная микроскопия образцов с наилучшей двухосевой текстурой показала, что пленки имеют колончатую структуру. Зерна имеют поперечный размер  $20 \div 30$  нм и протяженность вдоль нормали к поверхности через всю толщину пленки. Из сравнения микродифракций через поперечный срез и через плоскость пленки следует, что в области переходного слоя пленка/подложка присутствуют маленькие короткие зерна различных ориентаций, а далее внутри пленки – преимущественно длинные зерна с двухосевым выравниванием. Эффекты распыления пленки в процессе роста оценивались из сравнения толщин пленок с использованием ионной бомбардировки и без нее. Толщина пленок в первом случае была примерно 1 мкм, во втором – 1,4 мкм. Пленки в обоих случаях имели колончатую структуру, однако плотность этой структуры изменялась в зависимости от режимов ионной бомбардировки. Наибольшая плотность была у пленок, полученных при угле  $38^\circ$ , когда пучок имел направление, близкое к направлению каналирования (111). Влияние совместного с напылением пленки эффекта распыления (IBAD) на ранних стадиях роста исследовалось путем выключения ионного пучка после того, как напылялся тонкий слой пленки YSZ. Слой пленки, равный 60 нм, осаждался в условиях, использовавшихся в серии 2, с углом бомбардировки  $48^\circ$ . После напыления пленки толщиной 60 нм ионный пучок был выключен, но напыление продолжалось до толщины пленки 1 мкм. Полюсная фигура полученной пленки показывает сильное двухосевое выравнивание и выглядит подобно полюсной фигуре на рис. 6.5 (серия 2, угол бомбардировки –  $48^\circ$ ) за исключением того, что абсолютные интенсивности полюсов при данном угле были выше. Этот эксперимент подтверждает, что IBAD сильно воздействует на микроструктуру пленки на начальных стадиях роста.

### § 3. ПОЛУЧЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

#### А. Влияние ионной стимуляции на структуру пленок фианита

В работе [40] с помощью сканирующей туннельной микроскопии было изучено зародышеобразование пленок Pt на подложке Pt в условиях бомбардировки ионами аргона. При температуре  $T \geq 200$  К бомбардировка ионами приводит к возрастанию плотности островков вследствие образования зародышей на месте удара ионом. Такой кластер служит центром островка. Этот эффект наблюдается и в области высоких температур (650 К), где эти кластеры не могут существовать долго. В работе [41] с помощью моделирования методом Монте-Карло

исследовано влияние зародышеобразования на свойства пленок. Усиление зародышеобразования достигалось получением четырехатомных кластеров в дополнение к одноатомным. Авторами [41] рассмотрено влияние зародышеобразования на плотность островков, распределение их по размерам и морфологию поверхности как функция высоты Эрлиха-Швобеля-барьера (ЭШ-барьер) с учетом поверхностной диффузии между слоями. Для пленок толщиной 5 монослоев в случае обычного вакуумного напыления распределение островков по размерам очень мало, в то время как для пленок с усиленным зародышеобразованием – велико. Отмечалось, что четырехатомные кластеры, попавшие на поверхность зерен, меняют ориентацию при небольшом ЭШ-барьере и высокой температуре подложки. При большом ЭШ-барьере вероятность распада кластеров мала. Обнаружено, что морфология поверхности после напыления 5-ти монослоев зависит в основном от высоты ЭШ-барьера. Добавочное нанесение кластеров только незначительно увеличивает ( $E_{\text{ЭШ}} = 0,0$  эВ) или уменьшает ( $E_{\text{ЭШ}} = 0,3$  эВ) шероховатость поверхности в отличие от простого вакуумного напыления. В работе [42] методом Монте-Карло было исследовано формирование аксиальной текстуры в поликристаллических тонких пленках при отсутствии бомбардировки высокоэнергетичными частицами. В отличие от высокоэнергетичного напыления, при котором текстура появляется как результат совместного действия эффектов преимущественного реиспарения и затенения, результаты моделирования показывают, что при низкоэнергетичном напылении текстура образуется из-за различного соотношения между энергиями поверхностной диффузии и адсорбции на разных кристаллографических плоскостях. Зерна, у которых кристаллографические плоскости с большей поверхностной энергией связи расположены параллельно поверхности подложки, растут быстрее. Это объясняется тем, что атомы, попавшие в межзеренное пространство, с большей вероятностью присоединяются к зернам с более высокой поверхностной энергией связи. Чем больше различие в поверхностной энергии соседних зерен, тем быстрее растут зерна с большей поверхностной энергией за счет «поедания» зародышей с другой ориентацией и разрастаются по поверхности подложки. Иной механизм образования аксиальной текстуры в условиях реиспарения осаждаемой пленки падающими атомами рассмотрен в работе [43]. Методом неравновесного молекулярно-динамического моделирования авторы [43] показали, что атомами распыляемого вещества травятся преимущественно зерна с большей поверхностной энергией. При этом зерна, имеющие меньшую скорость травления, становятся выше остальных, и за счет этого разрастаются вширь, затеняя другие. Таким образом, ситуация коренным образом меняется при наличии травления растущей пленки. Без травления пленки формируется аксиальная текстура с преимуществом зерен, в которых кристаллографические плоскости с большей поверхностной энергией параллельны поверхности подложки. Зерна растущей пленки с меньшей поверхностной энергией, в которых кристаллографические плоскости параллельны поверхности подложки, подвергаются травлению. При этом, чем больше скорость травления, тем больше степень текстурированности пленок. Кроме того, известно, что параллельное поверхности подложки электрическое поле также влияет на зароды-

шеобразование в пленках. Еще в середине 60-х годов было показано, что электростатическое поле напряженностью 100 В/см, приложенное вдоль подложки, позволяет получить тонкие (толщиной 5 нм) эпитаксиальные пленки серебра на NaCl при температуре подложки 200 °С, в то время как без продольного поля формировались зерна только с ограниченной текстурой [44]. Различного рода воздействия на подложку (излучение, электроны, ионы, электрические и магнитные поля) в процессе роста пленок во многих случаях приводят к изменению ориентации кристаллической решетки большинства растущих пленок. Наиболее эффективным из них является ионная бомбардировка. При бомбардировке ионами с небольшой энергией (до 15 ÷ 20 эВ) и при достаточно большой плотности потока ( $1,3 \cdot 10^{16}$  см<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>) получены эпитаксиальные пленки кремния на кремниевой подложке при температуре 350 °С. Таким образом, показано, что в данных условиях возможна автоэпитаксия пленок при значительно меньших температурах подложки по сравнению с температурой подложки в процессе напыления без ионной стимуляции. При этом определяющими являются два фактора: ориентация кристаллической решетки подложки и ионная стимуляция. Когда энергия бомбардирующих подложку ионов велика (100 ÷ 300 эВ) и ионный пучок направлен под углом к поверхности подложки, происходит двухосевое упорядочение зерен растущей пленки, т.е. преимущественно образуются и растут зерна, кристаллическая решетка которых имеет два фиксированных направления. Одно из направлений перпендикулярно поверхности подложки. Второе направление совпадает с направлением каналирования и в то же время с направлением ионного пучка. Здесь определяющим фактором является только параметры ионной стимуляции. Ориентация кристаллической решетки подложки, и даже ее структура (монокристалл, поликристалл, аморфная подложка), на структурные свойства пленок влияют незначительно. Недостатком бомбардировки ионами с высокой энергией является то, что при этом получается достаточно высокая дефектность кристаллической решетки пленки. По сравнению с вакуумными методами напыления использование ионных пушек в этих процессах затруднено из-за малой длины свободного пробега ионов. Распыление диэлектриков осуществляется при подаче ВЧ-напряжения, а распыление металлов происходит при постоянном напряжении. Поэтому в качестве напряжения смещения можно использовать постоянное напряжение. При этом применяются различные виды воздействий на растущую пленку: электромагнитные [32] и корпускулярные [34, 36]. 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 пленок и их свойствах. Например, в работе [31] продемонстрировано снижение температуры эпитаксии пленок Si на подложках Si при использовании низкоэнергетичной ионной бомбардировки. Широкое применение нашел метод получения пленок ионно-плазменным распылением совместно с бомбардировкой ионным пучком под углом к поверхности (IBAD) [34]. Авторы работы [34]

использовали ионную стимуляцию для формирования омических контактов с улучшенными характеристиками. Основным преимуществом этого метода является формирование двухосевой текстуры. В случае подачи на подложку отрицательного потенциала, реализуется метод напыления со смещением. Ионная стимуляция позволяет управлять процессами роста пленок и получать их с необходимыми параметрами, что важно для практических применений.

## Б. Технология получения пленок фианита

В связи с развитием микро- и нанoeлектроники получение тонких пленок с заданными физическими свойствами и высокой однородностью представляет значительный интерес. Однако с уменьшением размера элементов микросхем управлять процессами роста пленок с целью получения их с заданными физическими свойствами становится все труднее. Это обусловлено многими факторами: способом осаждения, температурой подложки, чистотой и качеством поверхности подложек, стабильностью технологических параметров установки, глубиной предварительного вакуума, рабочим давлением в камере, составом остаточных газов и т.д. Пленки фианита можно изготавливать двумя методами: ионно-плазменным [45] осаждением и магнетронным распылением. В работе [45] в качестве подложек использовались пластины кремния различной ориентации – (001), (111) – и разной степенью легирования (КЭФ-4,5, КДБ-10, КДБ-12). Диаметр подложек был равен 100 мм. Перед загрузкой в вакуумную камеру пластины подвергались стандартной перекисно-аммиачной химической отмывке. Кроме того, для удаления слоя естественного окисла  $\text{SiO}_2$  проводилась отмывка, включающая полирующий раствор на основе HF. По окончании отмывки пластины загружались в вакуумную камеру на 3 ÷ 5 мин. Пластины крепились в медную оправку, контактирующую с водоохлаждаемым держателем подложки. Общая площадь ВЧ-электрода держателя подложки составляла 2000  $\text{см}^2$ . Локальный нагрев поверхности подложки не превышал 150 °С.

Компьютерные оценки температуры подложки, сделанные с учетом теплопроводности кремния, показали, что ее температура не превышает 200 °С. Для нагрева подложку помещали на медную пластину, зачерненную с обратной стороны. Нагреватель располагался на расстоянии 10 мм от тыльной стороны медной пластины. Ионная очистка подложки осуществлялась подачей ВЧ-смещения мощностью 700 ÷ 800 Вт, которое уменьшалось со скоростью 10 ÷ 100 Вт/с до необходимой величины. В ходе экспериментов варьировались различные технологические параметры, которые приведены в Таблице 6.3. Процесс напыления заключался в следующем [45]. Вначале проводилось ВЧ-распыление мишени на заслонку (отпыл мишени) в течение 30 мин. За несколько минут до конца отпыла мишени на подложку подавался ВЧ-потенциал большой удельной мощности 0,65 ÷ 0,75 Вт/см<sup>2</sup> для проведения ионной очистки. Затем открывалась заслонка и ВЧ-потенциал уменьшался со скоростью более 0,01 Вт/(см<sup>2</sup>·с) до значения мощности смещения 0 ÷ 0,25 Вт/см<sup>2</sup>. Далее осуществлялось напыление совместно с ВЧ-смещением в течение требуемого времени.

Таблица 6.3. Технологические параметры получения пленок фианита

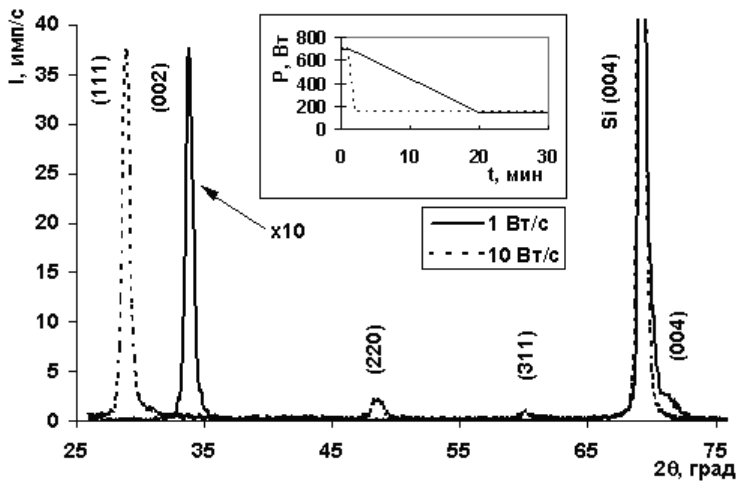
Наименование технологического параметра	Диапазон изменения
Остаточный вакуум	$5 \cdot 10^{-5}$ Па
Давление рабочего газа	$5 \cdot 10^{-1} \div 10$ Па
Содержание кислорода в плазме	0 ÷ 50 %
ВЧ-мощность на мишени	200 ÷ 800 Вт
ВЧ-мощность на подложке	0 ÷ 400 Вт
Площадь подложкодержателя	0,108 м <sup>2</sup>
Сдвиг фаз между потенциалами на мишени и подложке	0 ÷ 180°
Расстояние между мишенью и подложкой	70 ÷ 105 мм

## В. Высокотекстурированные пленки

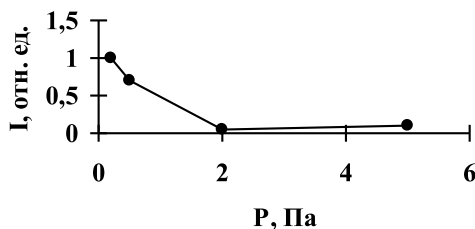
Структура напыленной пленки фианита (дисперсность, степень текстурированности, ориентация) в основном определяется процессами, происходящими на стадиях зарождения и коалесценции кристаллических зерен. Поэтому главное внимание уделяется исследованию влияния начальных стадий роста пленок на их структуру. В процесс напыления после отпыла мишени и ионной очистки ВЧ-напряжение на подложке уменьшалось по определенным программам до заданного значения ВЧ-смещения. При этом процесс распыления подложки плавно переходил в процесс роста пленки с формированием переходного слоя. Технологический процесс состоял из следующих этапов: 1) ионное распыление подложки, 2) взаимная диффузия пленки с подложкой путем создания переходного слоя, 3) ориентированный рост пленки до необходимой толщины. В ходе исследований изменения ВЧ-смещения на подложке на ранних стадиях роста пленок фианита установлено, что основным фактором, определяющим ориентацию пленок, является скорость уменьшения ВЧ-смещения. На рис. 6.6 представлены дифрактограммы пленок фианита, полученных в условиях снижения ВЧ-смещения на подложке от 700 до 150 Вт со скоростями 1 Вт/с и 10 Вт/с. Мощность на мишени – 500 Вт, давление – 0,5 Па, соотношение  $Ar/O_2$  – 2/1, состав мишени –  $0,7 ZrO_2 + 0,3 Y_2O_3$ . В обоих случаях пленки имеют аксиальную текстуру с осью, перпендикулярной поверхности подложки. В первом случае (скорость уменьшения – 1 Вт/с) ориентация пленки – (100), во втором – (111). Степень текстурированности пленок для этих двух случаев существенно отличается. Интенсивность дифракционного пика (200) в первом случае в 10 раз больше, чем пика (111). Таким образом, степень упорядоченности пленок с ориентацией (100) (скорость уменьшения – 1 Вт/с) более чем на порядок больше, чем пленок с ориентацией (111) (скорость уменьшения – 10 Вт/с). Кроме того, на рис. 6.6 видно, что для пленки, полученной со скоростью уменьшения ВЧ-смещения 10 Вт/с, присутствуют отражения от других плоскостей – (311) и (220), – что так же свидетельствует о небольшой степени текстурированности. Чтобы определить, насколько сильно влияет скорость изменения ВЧ-смещения на структуру



пленок на ранних стадиях роста, процесс проводился в различных технологических условиях. При этом изменялись такие параметры, как: давление смеси газов, соотношение газов  $\text{Ag}/\text{O}_2$ , ВЧ-мощность на мишени, начальное и конечное ВЧ-смещения на подложке, сдвиг фаз между ВЧ-напряжениями на мишени и подложке и др. Далее приводятся данные исследований влияния на структуру пленок фианита с ориентацией (100) (скорость уменьшения ВЧ-смещения – 1 Вт/с) таких технологических параметров, как давление смеси газов, соотношении  $\text{Ag}/\text{O}_2$  и сдвига фаз между ВЧ-потенциалами мишени и подложки. Зависимость интенсивности дифракционного пика (200) пленки фианита от давления рабочего газа представлена на рис. 6.7. Изменение рабочего давления в камере от 0,1 до 5 Па приводит к снижению интенсивности рефлекса (200) в несколько раз. Из рис. 6.7 видно, что имеется возможность получения более текстурированных пленок при более низких давлениях. Рабочее давление газов может быть 0,01 Па.

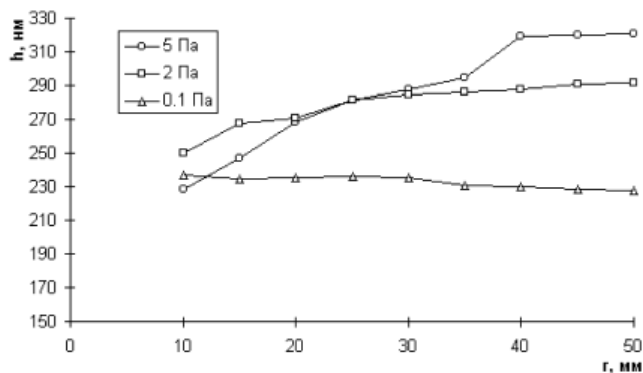


**Рисунок 6.6.** Дифрактограммы пленок, полученных при различных скоростях снижения ВЧ-смещения: сплошная линия – 1 Вт/с, пунктирная – 10 Вт/с, содержание  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в мишени – 30 моль %. На вставке – временная диаграмма изменения ВЧ-смещения на подложке



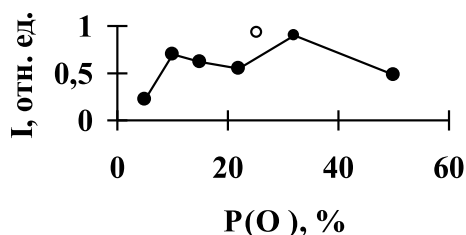
**Рисунок 6.7.** Зависимость относительной интенсивности дифракционного пика (200) пленок фианита от полного давления в камере

На рис. 6.8 представлена зависимость толщины пленок YSZ от расстояния от края подложки диаметром 100 мм при различных значениях давления в процессе напыления. На рис. 6.8 отображена половина подложки, а расстояние 50 мм соответствует центру пластины. Видно, что при уменьшении давления в камере скорость напыления падает и, что наиболее важно, уменьшается неравномерность пленки.



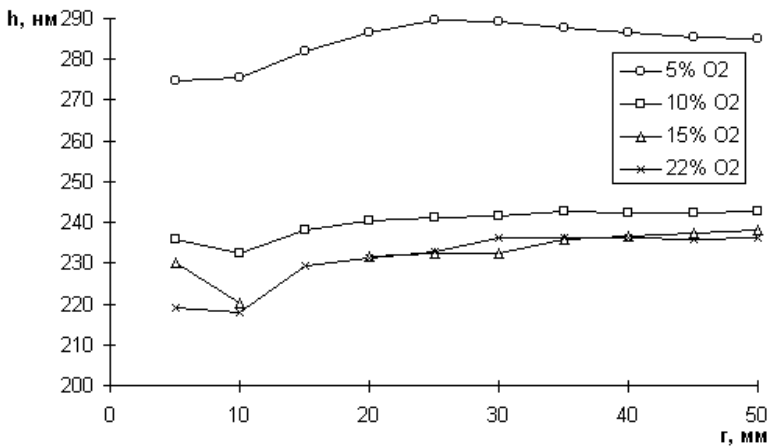
**Рисунок 6.8.** Профиль толщины пленок при различных значениях давления в процессе напыления. Мощность на мишени – 400 Вт, начальное ВЧ-смещение на подложке – 700 Вт, конечное – 65 Вт, скорость уменьшения ВЧ-смещения – 1 Вт/с, соотношение  $Ar/O_2$  – 2/1, содержание  $Y_2O_3$  в мишени – 11 моль %

Для давления 0,1 Па неравномерность толщины пленки на подложке диаметром 100 мм составляет 4,3 %, а для давления 5 Па – 35 %. Напротив, интенсивность рефлекса (200) максимальна при низких давлениях. При уменьшении давления газа ионное воздействие на рост пленки усиливается, и поэтому пленка растет более упорядоченной. Это связано с тем, что длина свободного пробега атомов газа увеличивается, и все меньшая доля ионов при столкновении с атомами рабочего газа вблизи подложки изменяет свое направление. Другими словами, диаграмма направленности ионной бомбардировки все более сужается вокруг нормали к поверхности при уменьшении давления. На рис. 6.9 приведена зависимость интенсивности рефлекса (200) пленки YSZ от содержания кислорода в плазме при

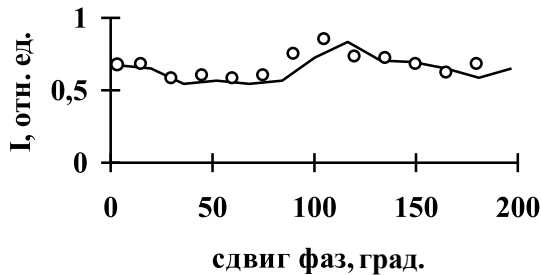


**Рисунок 6.9.** Зависимость относительной интенсивности дифракционного рефлекса (200) пленок YSZ от содержания кислорода в плазме

общем давлении, равном 0,5 Па. Профиль толщины пленок приведен на рис. 6.10 при мощности на магнетроне 400 Вт и конечном ВЧ-смещении 65 Вт. Содержание кислорода в плазме изменялось от 5 до 50 %. Максимальная величина интенсивности пика (200) в данном случае наблюдается при содержании кислорода в плазме 30 ÷ 35 %. Зависимость интенсивности рефлекса (200) от угла сдвига фаз между потенциалами мишени и подложки представлена на рис. 6.11.



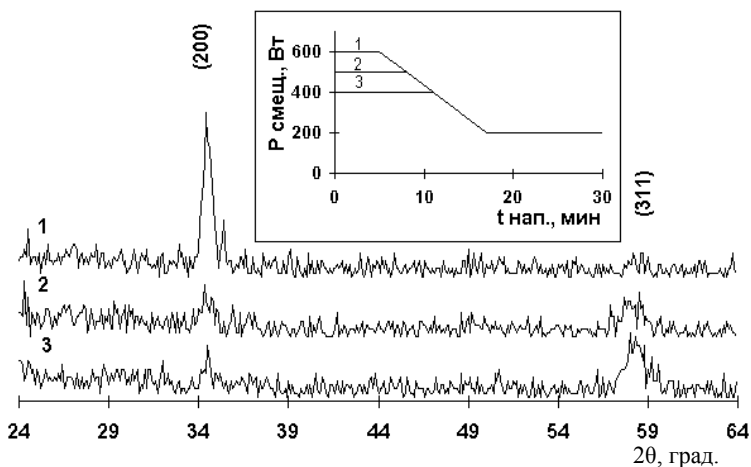
**Рисунок 6.10.** Профиль толщины пленок при различном содержании кислорода в процессе напыления



**Рисунок 6.11.** Зависимость относительной интенсивности дифракционного рефлекса (200) от величины сдвига фаз между потенциалами мишени и подложки. Давление – 0,5 Па, соотношение  $Ar/O_2$  – 1/1, мощность на магнетроне – 400 Вт, начальное ВЧ-смещение – 700 Вт, конечное ВЧ-смещение – 65 Вт, скорость уменьшения – 1 Вт/с

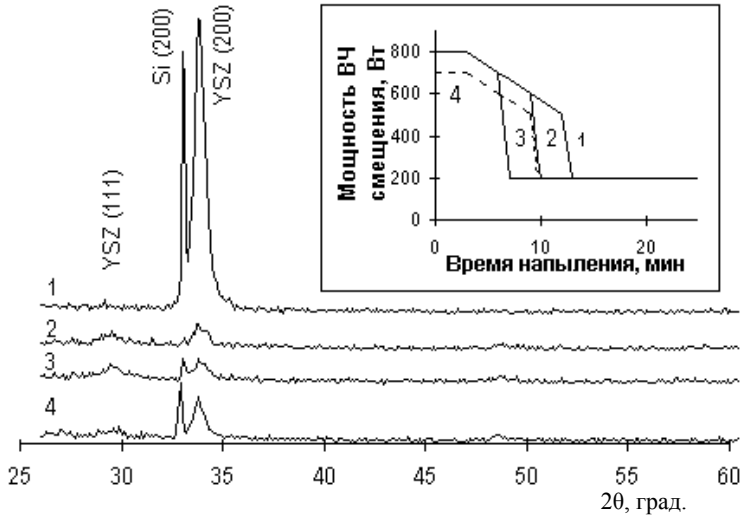
Видно, что изменение структуры при изменении сдвига фаз незначительно по сравнению с такими параметрами, как давление и соотношение рабочих газов. Оптимальным значением сдвига фаз является 105°. Установлено, что такие технологические параметры, как давление, соотношение аргона и кислорода, сдвиг

фаз между потенциалами мишени и подложки, хотя и изменяют степень упорядоченности пленок фианита, но не меняют ориентацию пленки. В рассмотренных пределах изменений этих параметров пленки имели ориентацию (100). Давление в камере – 0,5 Па, мощность на магнетроне – 400 Вт, начальное ВЧ-смещение – 700 Вт, конечное ВЧ-смещение – 65 Вт, скорость уменьшения – 1 Вт/с, содержание  $Y_2O_3$  в мишени – 11 моль %. Уменьшение ВЧ-смещения на подложке на ранних стадиях роста было с малой скоростью (1 Вт/с). Для изучения этих стадий роста исследовалось влияние таких параметров, как величина начальной



**Рисунок 6.12.** Зависимость кристаллического состояния пленок YSZ от величины начального ВЧ-смещения на подложке на этапе ионной очистки и ранних стадиях роста: дифрактограммы пленок фианита, полученных при начальной мощности смещения: 1) 600 Вт, 2) 500 Вт, 3) 400 Вт. Мощность на мишени – 400 Вт, сдвиг фаз –  $105^\circ$ , соотношение  $Ar/O_2$  – 2/1, давление – 0,5 Па. На вставке – временная диаграмма изменения ВЧ-смещения на подложке в процессе напыления. Толщина пленок – 100 нм

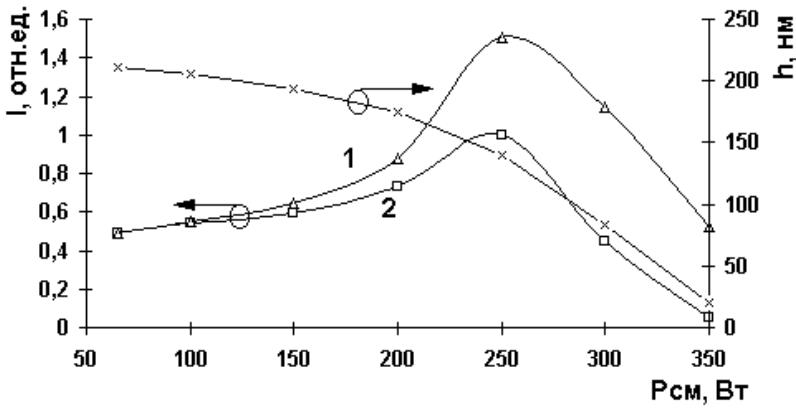
мощности ВЧ-смещения на подложке и величина конечной мощности ВЧ-смещения. Кроме того, для выяснения, в каких пределах изменения ВЧ-смещения происходит формирование текстуры с ориентацией (100), проводилось изменение ВЧ-смещения в два этапа с разными скоростями уменьшения его на разных стадиях. На рис. 6.12 приведены дифрактограммы пленок фианита, полученных при разных значениях начальной мощности ВЧ-смещения на подложке. Мощность на мишени составляла 400 Вт. В процессе напыления мощность ВЧ-смещения на подложке уменьшалась по линейному закону от начального значения до некоторой величины, которая далее оставалась неизменной до конца процесса. При смещении 600 Вт происходит формирование структуры (200). Для мощностей ВЧ-смещения выше 600 Вт дальнейшего увеличения интенсивности



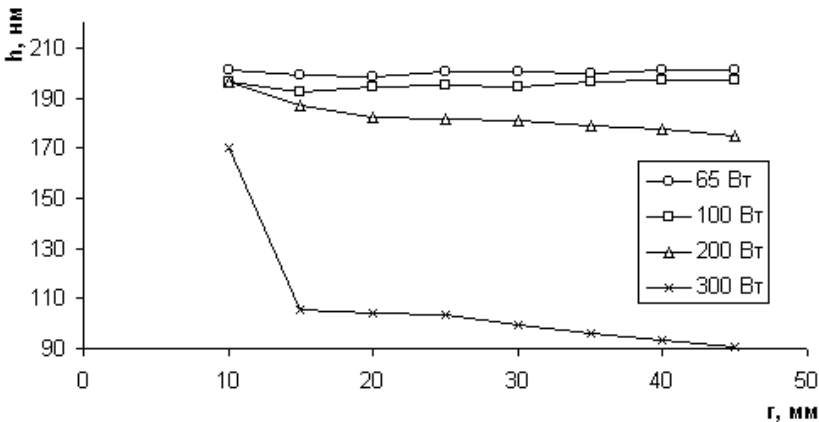
**Рисунок 6.13.** Зависимость кристаллического состояния пленок YSZ на стадии формирования переходного слоя и роста кристаллических блоков при скорости уменьшения ВЧ-смещения на подложке: 1 – дифрактограмма пленки YSZ, полученной при уменьшении ВЧ-мощности смещения от 800 до 500 Вт со скоростью 1 Вт/с; 2 – от 800 до 600 Вт; 3 – от 800 до 700 Вт; 4 – от 700 до 500 Вт. Далее скорость уменьшения ВЧ-мощности – 10 Вт/с. Мощность на мишени – 500 Вт, сдвиг фаз –  $90^\circ$ , соотношение  $\text{Ag}/\text{O}_2$  – 2/1, давление – 0,5 Па. Интенсивность рефлекса (200) YSZ первого графика – 150 имп./с. Толщина пленок – 180 нм

рефлекса (200) не наблюдается. При увеличении ВЧ-мощности на мишени оптимальное значение начальной мощности ВЧ-смещения возрастает. Так, для мощности на мишени 400 Вт, оптимальная начальная мощность ВЧ-смещения для роста пленок с ориентацией (100) составляет  $500 \div 600$  Вт. Это показывает то, что с ростом начальной мощности ВЧ-смещения увеличивается интенсивность рефлекса (200) гранцентрированной кубической фазы фианита и уменьшается интенсивность рефлекса (311). Минимальная начальная мощность ВЧ-смещения, необходимая для роста пленки с ориентацией (100), была 800 Вт. В процессе напыления пленки при уменьшении ВЧ-смещения до определенного значения распыление подложки прекращается. При этом идет формирование переходного слоя пленки. Скорость уменьшения ВЧ-смещения определяет ориентацию текстуры растущей пленки. Пленки, выращенные при скорости уменьшения ВЧ-смещения 10 Вт/с, имеют аксиальную текстуру с направлением  $\langle 111 \rangle$ , перпендикулярным поверхности подложки. При скорости 1 Вт/с, направление аксиальной текстуры –  $\langle 100 \rangle$ . На рис. 6.13 представлены дифрактограммы пленок фианита, полученных при различных скоростях уменьшения ВЧ-мощности на подложке. Мощность на мишени – 500 Вт, сдвиг фаз –  $90^\circ$ . При неизменных других технологических параметрах проводилось уменьшение мощности ВЧ-смещения в два этапа. На первом этапе скорость уменьшения мощности

ВЧ-смещения была 1 Вт/с, на втором – 10 Вт/с. На первом этапе варьировался диапазон изменения мощности ВЧ-смещения: 1 – от 800 до 500 Вт, 2 – от 800 до 600 Вт, 3 – от 800 до 700 Вт и 4 – от 700 до 500 Вт. Из рис. 6.13 видно, что уменьшение диапазона первой стадии ВЧ-смещения (как максимума, так и минимума) приводит к исчезновению текстуры (100) растущих пленок. Вероятно, существует как энергетический, так и временной диапазон формирования определенной текстуры. При данных технологических условиях для зарождения пленок с ориентацией (100) является достаточным диапазон первой стадии уменьшения ВЧ-смещения от 800 до 500 Вт, со скоростью 1 Вт/с. Энергия ионов Ag, бомбардирующих подложку, определяет подавление роста зародышей с ориентацией (111). В то же время рост зародышей с ориентацией (100) замедлен. Различно ориентированные кристаллические блоки имеют различную энергию активации травления. Ионная бомбардировка в процессе роста пленок с большими энергиями (более 50 эВ) ионов Ag приводит к увеличению дефектности в пленках. В рассмотренном случае, когда ВЧ-потенциал смещения на подложке уменьшается медленно от больших значений, процесс травления медленно переходит в процесс роста с увеличивающейся скоростью. Воздействие ионной бомбардировки на поверхность пленки создает множество дефектов на ней. В глубине пленки воздействие ионной бомбардировки ослабевает, что приводит к упорядочиванию нижележащих слоев пленки. Таким образом, с уменьшением ВЧ-потенциала происходит послойный гомогенизирующий отжиг слоев, все ближе и ближе расположенных к поверхности растущей пленки. И когда ВЧ-потенциал становится малым, происходит наращивание пленки на сформированный переходный слой. Важно отметить, что скорость уменьшения ВЧ-мощности на подложке тесно связана со скоростью поступления материала с мишени на подложку. Характер зависимости интенсивности рефлекса (200) пленки фианита от конечной мощности ВЧ-смещения на подложке представлено на рис. 6.14. При увеличении мощности смещения до 250 Вт интенсивность отражения от пленки, напыленной в течение 1 часа, и толщина рефлекса возрастают. Начальная мощность ВЧ-смещения на охлаждаемой водой подложке – 700 Вт, скорость уменьшения ВЧ-смещения – 1 Вт/с, мощность на магнетроне – 400 Вт, сдвиг фаз –  $105^\circ$ , давление – 0,5 Па,  $\text{Ag}/\text{O}_2$  – 1/1. Однако при этом увеличивается реиспарение растущей пленки, т.е. толщина ее уменьшается, поэтому возрастание рефлекса (200) происходит за счет увеличения числа и размера кристаллитов с ориентацией (100). Дальнейшее увеличение мощности приводит к уменьшению рефлекса, что объясняется, по-видимому, значительным усилением процесса реиспарения. На рис. 6.15 представлена зависимость толщины пленок фианита от расстояния от края подложки диаметром 100 мм при различных значениях ВЧ-смещения на подложке. На рис. 6.15 отображена половина подложки, где 50 мм соответствуют центру пластины. Резкое увеличение толщины пленки на краю подложки при смещении в 300 Вт объясняется краевым эффектом, т.е. искажением электрического поля смещения из-за профиля подложкодержателя. Зависимость структуры пленок фианита от конечной мощности ВЧ-смещения также исследовалась и при напылении их на нагретые до  $500^\circ\text{C}$  подложки.

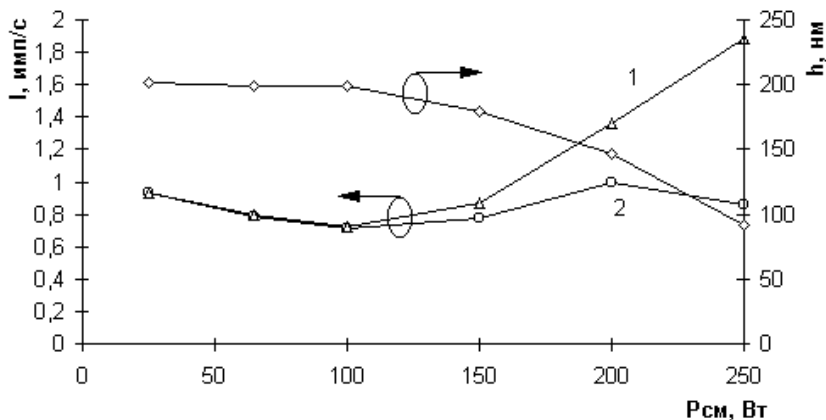


**Рисунок 6.14.** Зависимость относительной интенсивности дифракционного рефлекса (200): 1 – интенсивность, приведенная к толщине, 2 – пленок фиданита (содержание  $Y_2O_3$  – 11 моль %) от конечной мощности ВЧ-смещения на подложке



**Рисунок 6.15.** Профиль толщины пленок при различных мощностях ВЧ-смещения на подложке

На рис. 6.16 приведены зависимости интенсивности рефлекса (200) и толщины таких пленок от конечной мощности ВЧ-смещения на подложке. Все другие технологические параметры при этом были такие же, как при напылении пленок на охлаждаемые водой подложки при скорости изменения ВЧ-смещения на подложке, равной 1 Вт/с. Треугольниками обозначена зависимость интенсивности рефлекса от пленок, напыленных в течение часа, квадратами – интенсивность, приведенная к толщине, ромбами – толщина пленок. Характер зависимостей такой же, как в случае напыления на охлаждаемые водой подложки. Приведенная

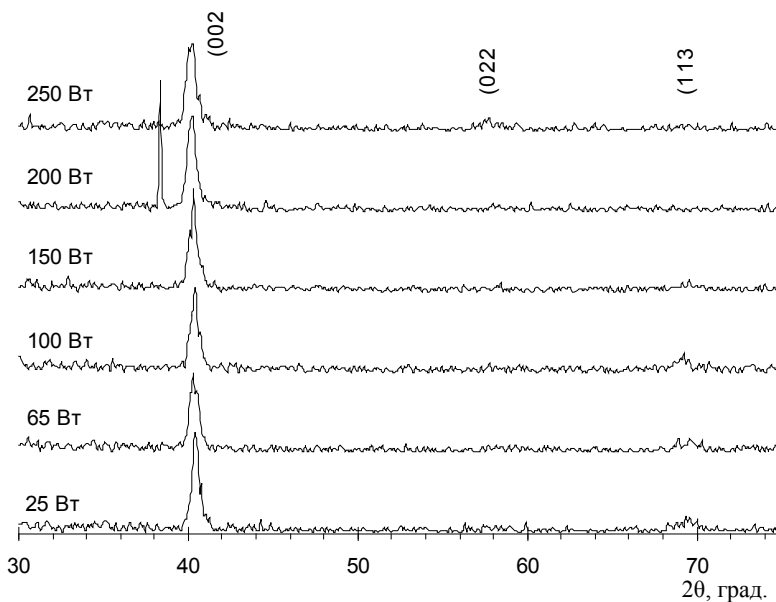


**Рисунок 6.16.** Зависимость относительной интенсивности дифракционного рефлекса (200) пленок фианита (содержание  $Y_2O_3$  – 11 моль %): 1 – интенсивность, приведенная к толщине, 2 – интенсивность отражения от пленки, напыленной в течение 1 часа, и толщина пленок фианита от конечной мощности ВЧ-смещения на подложке. Температура подложки – 500 °С

к толщине пленки интенсивность рефлексов в области ВЧ-смещений от 100 до 250 Вт от пленок, полученных на нагреваемой до 500 °С подложке, на 10 % больше, чем от пленок, полученных на холодных подложках. При напылении на нагретую подложку, кроме зерен с ориентацией (100), растет небольшое количество зерен с другими ориентациями (рис. 6.17). При конечной мощности ВЧ-смещения от 25 до 150 Вт растут зерна с ориентацией (113), а при мощности 250 Вт – зерна с ориентацией (022). На дифрактограммах пленок, напыленных на охлаждаемые водой подложки, не было других рефлексов, кроме рефлекса (200). Оптимальная величина конечного ВЧ-смещения для формирования текстуры (100) зависит от величины мощности, приложенной к мишени. Чем больше мощность на мишени, тем больше будут начальное и конечное ВЧ-смещения на подложке. Это связано с тем, что при увеличении скорости поступления материала на подложку необходимо увеличивать скорость испарения. На рис. 6.18 приведены дифрактограммы пленок фианита, полученных при различной мощности ВЧ-смещения на мишени. Мощность начального ВЧ-смещения составляла 800 Вт, мощность конечного ВЧ-смещения была равной 400, 600 и 800 Вт и, соответственно, время – 60, 40, 25 мин. Разное время напыления выбрано для того, чтобы толщина пленок была одинаковой. Малая интенсивность рефлексов обусловлена постоянными технологическими режимами: смещение – 100 Вт, скорость уменьшения смещения – 1 Вт/с, соотношение  $Ar/O_2$  – 2/1, давление – 0,5 Па, сдвиг фаз – 0°. Время напыления для этих мощностей обусловлено тем, что содержание  $Y_2O_3$  в мишени было 5,7 моль %. Видно, что при ВЧ-смещении 100 Вт, увеличение мощности на мишени приводит к возрастанию рефлекса (111) и уменьшению рефлекса (200) (соответственно,  $2\theta = 34,8^\circ$  и  $2\theta = 40,2^\circ$ ).

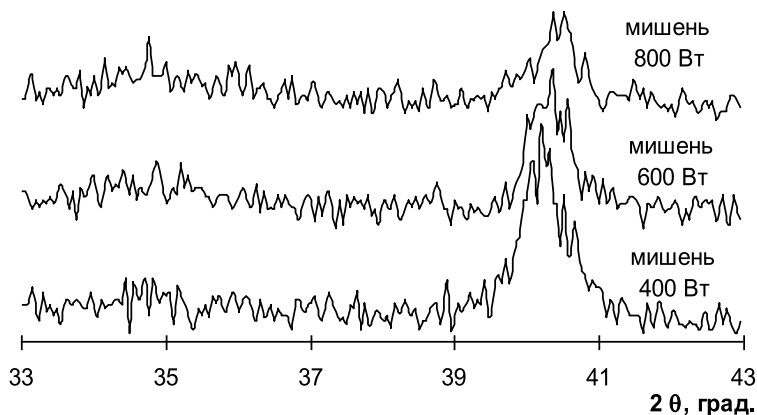


При увеличении мощности на мишени рефлекс (200) сдвигается в область больших углов, что свидетельствует об уменьшении соответствующего межплоскостного расстояния. На рис. 6.19 представлены дифрактограммы пленок фианита, полученных при различных конечных мощностях ВЧ-смещения на охлаждаемой подложке при мощности на мишени, равной 800 Вт. Увеличение мощности смещения приводит к подавлению роста кристаллитов со всеми ориентациями, кроме (100). В частности, на рис. 6.18 видно уменьшение рефлекса (111). Однако при больших мощностях смещения на подложке (400 Вт) происходит и сильное травление кристаллитов с ориентацией (100). Разориентация зерен (100) от оси текстуры в пленках (отклонение кристаллической решетки зерен от нормали к поверхности подложки) исследовалась в зависимости от конечной мощности ВЧ-смещения.

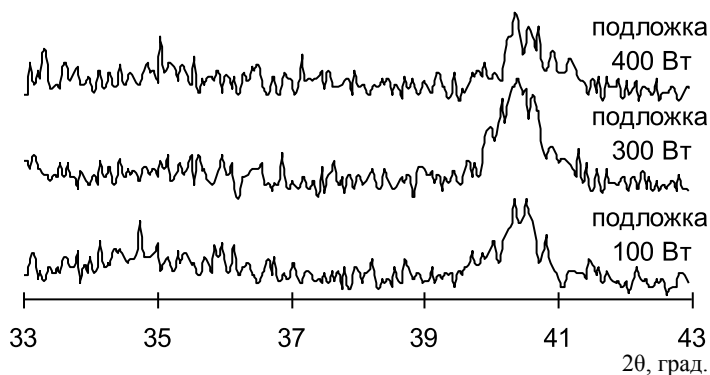


**Рисунок 6.17.** Дифрактограммы пленок фианита (содержание  $Y_2O_3$  – 11 моль %) на кремнии, полученных при различном конечном ВЧ-смещении на подложке при температуре подложки 500 °С, снятые на  $Co_{K\alpha}$ -излучении

На рис. 6.20 приведены кривые качания пленок для различных значений конечного ВЧ-смещения на подложке. Полуширина кривой качания (горизонтальная линия на рис. 6.20) имеет минимум  $6^\circ$  при мощности ВЧ-смещения 200 Вт. Наличие максимума интенсивности рефлекса (200) при ВЧ-смещении, равном 250 Вт (вместо 200 Вт), объясняется различием состава мишени в этих сериях экспериментов. Как интенсивность, так и степень текстурированности имеют максимум при одинаковом конечном ВЧ-смещении на подложке (рис. 6.21). При исследовании зависимости интенсивности пика (200) содержание  $Y_2O_3$  в мишени было

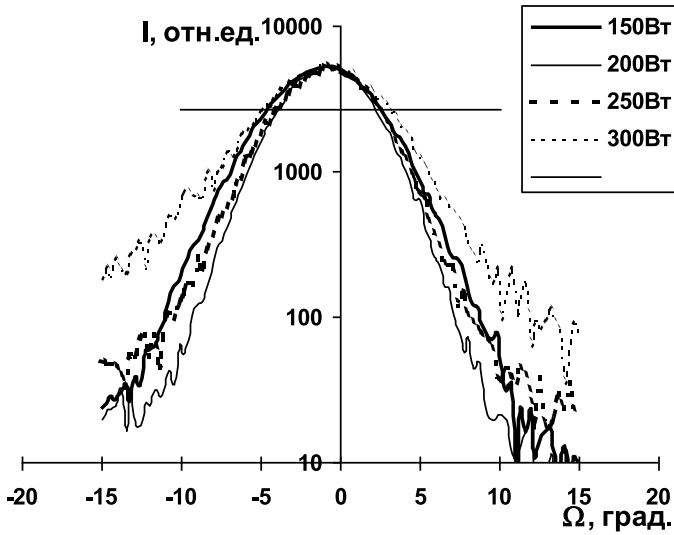


**Рисунок 6.18.** Дифрактограммы пленок фиапита, полученных на охлаждаемых подложках при различных мощностях на мишени, состава  $Y_2O_3$  5,7 моль %, снятые на  $Co_{K\alpha}$ -излучении

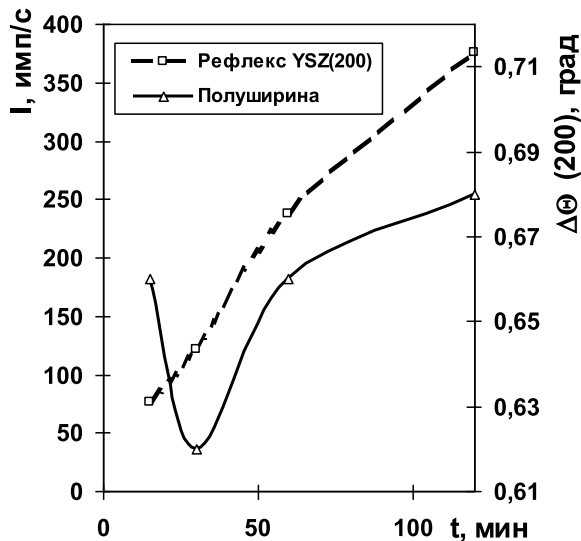


**Рисунок 6.19.** Дифрактограммы пленок фиапита с содержанием  $Y_2O_3$  5,7 моль %, полученных при различных ВЧ-смещениях на подложке: 100, 300, 400 Вт, снятые на  $Co_{K\alpha}$ -излучении

11 моль %, а при исследовании разориентации зерен – 30 моль %. Так, зависимость интенсивности рефлекса (200) от мощности ВЧ-смещения на подложке для содержания  $Y_2O_3$  в мишени, равного 30 моль %, менее выражена. Ранее была приведена зависимость для содержания  $Y_2O_3$  в мишени, соответствующем 11 моль %. Для определения момента образования текстуры (100) была исследована ее зависимость от толщины. На рис. 6.21 приведены зависимости интенсивности и полуширины рефлекса (200) пленок фиапита от времени напыления (т.е. толщины). Мощность на мишени была 500 Вт, начальное смещение – 700 Вт, конечное смещение – 150 Вт, скорость уменьшения смещения – 1 Вт/с, давление –

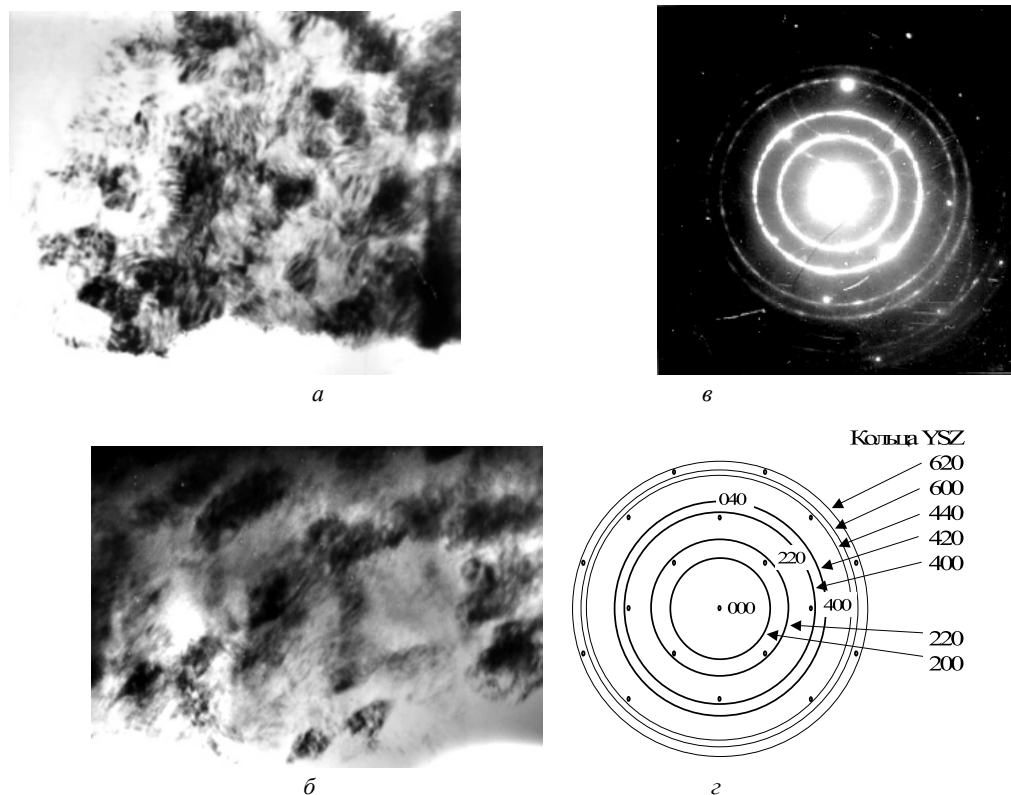


**Рисунок 6.20.** Кривые качания пленок, напыленных с различной конечной мощностью ВЧ-смещения. Мощность на магнетроне – 400 Вт, соотношение  $\text{Ag}/\text{O}_2$  – 2/1, давление – 0,5 Па, содержание  $\text{Y}_2\text{O}_3$  – 30 моль %. Минимальная полуширина для 200 Вт смещения составляет  $6,2^\circ$ .



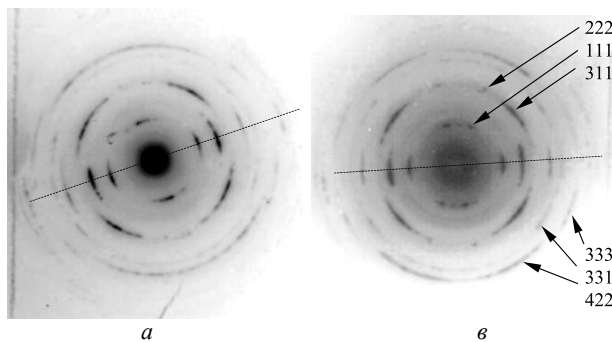
**Рисунок 6.21.** Зависимость интенсивности и полуширины рефлекса (200) пленок YSZ от времени напыления. Начало отсчета времени соответствует моменту, когда ВЧ-смещение на подложке, уменьшаясь, достигает конечного значения в 150 Вт

0,5 Па, соотношение газов  $\text{Ag}/\text{O}_2 - 2/1$ . Минимум полуширины рефлекса у пленок, полученных за 30 мин напыления, свидетельствует о следующем. На начальных стадиях роста при больших энергиях бомбардирующих ионов разориентация зерен больше, чем при последующем процессе напыления, т.е. после окончания изменения ВЧ-смещения в течение примерно 30 мин зерна растут более упорядоченно, размеры зерен увеличиваются. Меньший наклон кривой интенсивности рефлекса (200) и увеличение полуширины рефлекса при большой толщине пленок свидетельствуют об ухудшении упорядоченности. По-видимому, при больших толщинах возникает дендридная структура, т.е. на поверхности растущего зерна появляются новые разориентированные зародыши. Для получения более полной информации о структуре пленок использовалась просвечивающая электронная микроскопия. На рис. 6.22 приведены микродифракционное изображение и электронограмма пленки фианита с ориентацией (100). Технологические параметры данных пленок были близки к оптимальным: мощность



**Рисунок 6.22.** Микродифракционное изображение аксиально текстурированных (с осью текстуры [001]) пленок YSZ на подложке Si (001) толщиной 110 нм (а) и 380 нм (б), а также электронограмма (в) и ее идентификация (г) пленки толщиной 110 нм

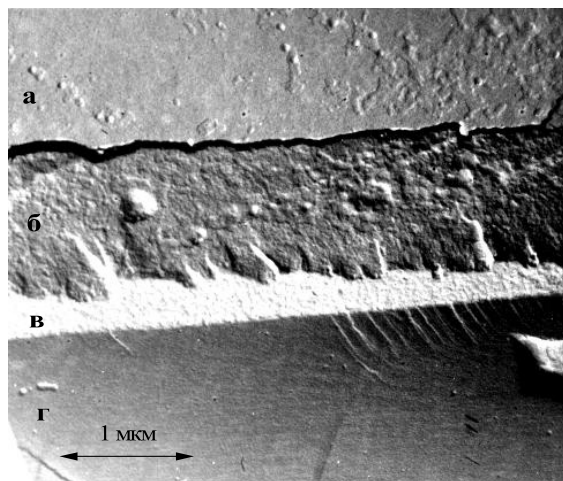
мишени – 500 Вт, начальное ВЧ-смещение на подложке – 700 Вт, конечное ВЧ-смещение – 150 Вт, скорость уменьшения смещения – 1 Вт/с, давление рабочего газа – 0,5 Па, соотношение газов  $\text{Ar}/\text{O}_2$  – 2/1, время напыления – 30 и 120 мин. Образец с толщиной пленки 380 нм для электронного микроскопа подготавливался методом скола подложки с пленкой. Поверхность образца располагалась перпендикулярно падающему пучку электронов. На электронограмме видны точечные рефлексы, соответствующие кремнию, и кольца отражения от пленки YSZ. Также присутствует картина вторичной дифракции при прохождении через пленку YSZ отклоненного кремнием луча (040) (кольца сверху) и (2-20) (кольца внизу справа). На электронограмме отсутствуют отражения от других кристаллографических плоскостей пленки YSZ, кроме (200), (220), (400), (420) и т.д. Присутствуют только отражения от плоскости с осью  $\langle 001 \rangle$ , которая параллельна электронному пучку и, следовательно, перпендикулярна поверхности подложки (см. рис. 6.22*в* и *г*). Таким образом, пленки фианита в данном случае обладают аксиальной текстурой с осью текстуры, перпендикулярной поверхности подложки (001). Для проверки этого утверждения образец в электронном микроскопе исследовался под различными углами по отношению к направлению пучка электронов. Электронограммы для этих положений образца приведены на рис. 6.22*в*. Пунктирной линией обозначена проекция оси наклона образца на фотопластинку. Кольца 200, 220, 400 и т.д. выродились в дуги окружностей. Они расположены вдоль проекции оси наклона образца, что свидетельствует об аксиальной текстуре (100). На рис. 6.23*б* указаны индексы отражений, которые появились при наклоне образца. Удаленные от первичного пучка отражения однозначно



**Рисунок 6.23.** Электронограммы образца YSZ/Si, снятые с различной его ориентацией в электронном микроскопе. Угол между нормалью к поверхности и электронным пучком: а)  $30^\circ$ , б)  $25^\circ$

идентифицировать довольно сложно. Параметр решетки данной пленки, вычисленный из положения рефлекса (400) на дифрактограмме (рис. 6.23), равен  $0,52928 \pm 0,00003$  нм. Хотя точность измерения межплоскостных расстояний по

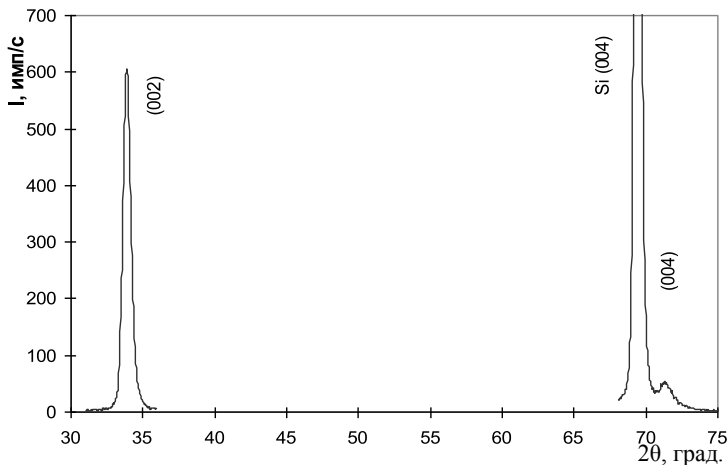
электронограммам мала, тем не менее статистические вычисления межплоскостных расстояний пленки YSZ с использованием межплоскостных расстояний кремния (рис. 6.22г) дали величину  $a = 0,520 \pm 0,003$  нм, что меньше полученной



**Рисунок 6.24.** Реплика скола образца YSZ/Si толщиной 0,38 мкм (негатив): а – поверхность пленки YSZ, б – скол пленки под углом, близким к  $45^\circ$  к поверхности подложки, г – скол подложки

из дифрактограммы. Так как электронограмма дает расстояние между перпендикулярными поверхности плоскостями, а дифрактограмма – между параллельными поверхностями, то решетка YSZ вытянута вдоль нормали к поверхности подложки. Также в электронном микроскопе была снята реплика (отпечаток) скола структуры YSZ/Si (рис. 6.24). Она получена с помощью напыления на скол структуры YSZ/Si платиноугольной пленки и затем снятия ее с подложки в слабом растворе HF. Представлено негативное электронно-микроскопическое изображение, т.к. в позитивном изображении неадекватное восприятие теней. Бугры и впадины на реплике являются отпечатками впадин и бугров на образце соответственно. Размер большинства зерен составляет приблизительно  $50 \div 70$  нм. Размеры когерентно рассеивающих блоков и микронапряжения, вычисленные из дифрактограммы (рис. 6.25) по полуширине двух рефлексов (002) и (004), составляют:  $D = 47,5$  нм и  $e = \Delta d/d = 0,0025$  ( $d$  – межплоскостное расстояние). Видно, что две независимые методики (рентгеновская дифракция и электронная микроскопия) дают одно и то же значение размера зерен. Из экспериментальных зависимостей структуры от технологических параметров можно сделать следующие выводы. Варьируя скорость изменения ВЧ-смещения на подложке на ранних стадиях роста, можно получать пленки фианита с ориентацией (100) или (111). Определяющим фактором при формировании аксиальной текстуры

с ориентацией (100) в пленках фианита является медленное уменьшение ВЧ-смещения на подложке на начальных стадиях роста. Текстура пленок, полученных со скоростью уменьшения ВЧ-смещения 1 Вт/с, не меняется при изменении ориентации подложки кремния. Незначительно возрастает степень текстурирования пленки при увеличении температуры подложки до 500 °С в процессе напыления.



**Рисунок 6.25.** Дифрактограмма образца YSZ/Si, электронограммы которого представлены на рис. 6.23

Она также возрастает при последующем отжиге пленок на воздухе при температуре 1000 ÷ 1100 °С. При изменении технологических параметров (давление, соотношение  $\text{Ar}/\text{O}_2$  и т.д.) степень текстурирования изменяется, но ориентация (100) пленки остается постоянной. На дифрактограмме не появляются отражения от других плоскостей.

### Г. Влияние электрического поля на рост пленок

На процесс роста пленок фианита и их структуру влияет направление электромагнитного поля относительно поверхности подложки. При нормальной к поверхности подложки бомбардировке можно получить пленки фианита с аксиальной текстурой. В процессе роста пленки при энергии ионов до 300 эВ, кроме перпендикулярного к поверхности ВЧ-смещения частотой 13,56 МГц, подается ВЧ-поле с частотой 0,78 МГц, параллельное поверхности подложки. ВЧ-смещение определяет формирование продольной составляющей текстуры пленки. Продольное поле прикладывалось вдоль направления [110]. В качестве подложек использовались пластины кремния КДБ-0,03 с ориентацией (111). Используя формулу (6.4), можно оценить среднюю энергию колеблющегося вдоль

подложки иона аргона: при напряженности поля 1600 В/см, начальное смещение на подложке – 200 эВ, мощность на мишени – 800 В/см, конечное смещение – 50 эВ. Под напряженностью параллельного подложке поля следует понимать его действующее значение.

$$m \frac{dv}{dt} = eE_0 \sin(\omega t) - mvv_m, \quad (6.4)$$

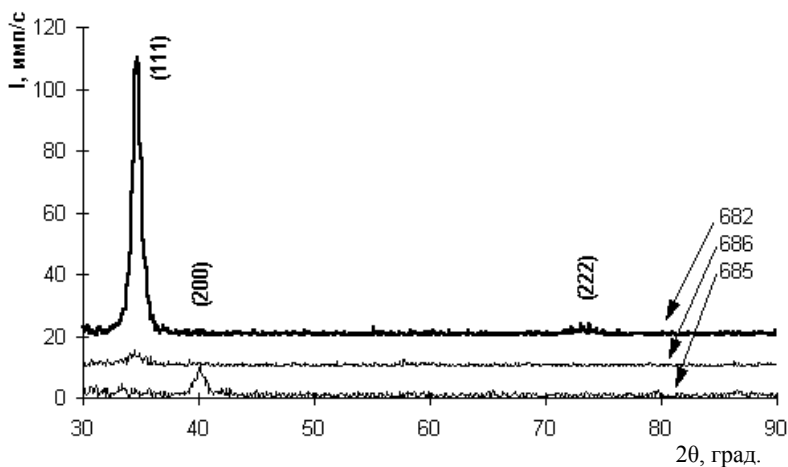
где  $v$ ,  $e$  и  $m$  – скорость, заряд и масса частицы соответственно,  $E_0$  – амплитуда напряженности электромагнитного поля,  $v_m$  – частота столкновений с атомами,  $\omega$  – частота электромагнитного поля.

В результате интегрирования уравнения получим:

$$v = \frac{eE_0}{m\sqrt{\omega^2 + v_m^2}} \cos(\omega t + \phi), \quad \phi = \arctg(v_m/\omega), \quad (6.5)$$

$$r = \frac{eE_0}{m\omega\sqrt{\omega^2 + v_m^2}} \sin(\omega t + \phi).$$

На рис. 6.26 приведены дифрактограммы пленок фианита, полученных с применением ВЧ-смещения и параллельного подложке ВЧ-поля (образцы 686 и 682). Для наглядности дифрактограммы сдвинуты вверх по оси ординат, соответственно, на 10 и 20 имп./с.

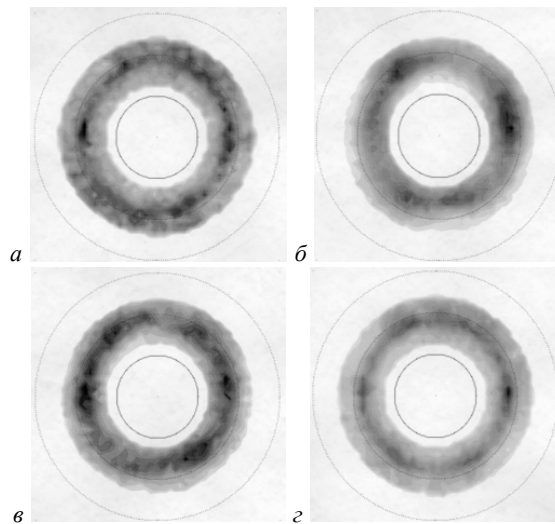


**Рисунок 6.26.** Дифрактограммы пленок фианита на кремнии, полученные на охлаждаемых водой подложках. 685 – без использования полей, 686 – с использованием только параллельного ВЧ-поля напряженностью 800 В/см, 682 – с использованием продольного поля напряженностью 1800 В/см и перпендикулярного ВЧ-поля с напряжением смещения 40 В



Дифрактограмма образца 685 показывает, что пленки, выращенные без продольного и перпендикулярного полей, имеют преимущественную ориентацию (100). Интенсивность рефлекса (200) у пленок, полученных при мощности на мишени 350 Вт в течение 40 мин (образцы 682 и 687), мала. Интенсивность рефлекса (200) у тех же пленок, отожженных на воздухе при 1000 °С в течение 1 часа, также мала, что свидетельствует либо о малом содержании кристаллической фазы, либо о малых размерах зерен. При приложении продольного поля, мощности на мишени в 800 В/см ( $E_{\text{ион}} = 50$  эВ) пленка растет уже с ориентацией (111) (образец 686). При увеличении продольного поля до 1600 В/см ( $E_{\text{ион}} = 200$  эВ) и приложении слабого перпендикулярного поля (34 В) интенсивность рефлекса (111) увеличивается, следовательно, текстура (111) (образец 682) улучшается.

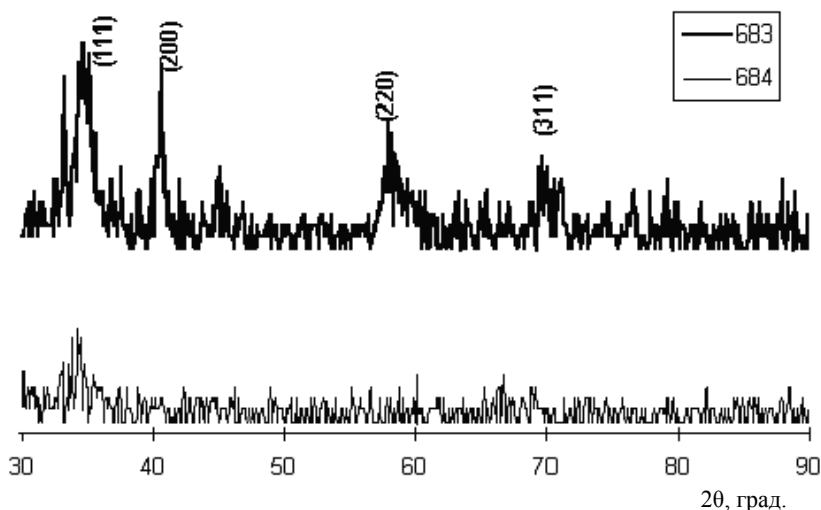
Полюсные фигуры (200) образцов 682 и 687, отличающихся временем напыления и мощностью на мишени (см. Таблицу 6.5), приведены на рис. 6.27а и б. Там же показаны полюсные фигуры этих образцов после отжига на воздухе при 1000 °С в течение 1 часа (соответственно, рис. 6.27в и г).



**Рисунок 6.27.** Полюсные фигуры (200) текстурированных пленок флюорита с осью текстуры [111] на кремнии с ориентацией поверхности (111), полученных при продольном поле 1600 В/см: а) 300 Вт на мишени в течение 10 мин, б) 350 Вт на мишени в течение 40 мин (образцы 682 и 687), в) и г) те же пленки, отожженные на воздухе при 1000 °С в течение 1 часа

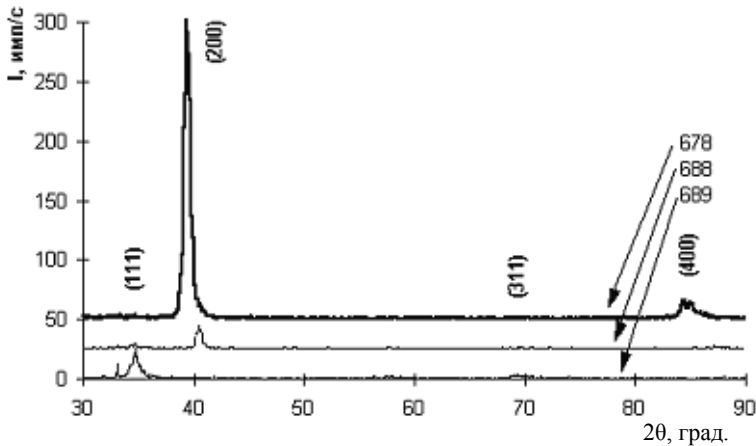
Центр полюсной фигуры соответствует наклону 0°. Координатные окружности расположены через 30°. По окружности отложен угол вращения. По оси абсцисс на полюсных фигурах расположены отражения от плоскостей (200), параллельных продольному полю, по оси ординат – от плоскостей (200), повернутых на 90° относительно последних вокруг оси, перпендикулярной к поверхности

подложки. Полюсная фигура (200) монокристалла с гранецентрированной кубической решеткой состоит из трех точечных рефлексов, расположенных при угле наклона  $54,7^\circ$ . Угол между линиями, соединяющими эти рефлексы с центром полюсной фигуры, равен  $120^\circ$ . Из рис. 6.27а и 6.27б видно, что пленки фианита имеют преимущественное двухосевое выравнивание. Наличие шести рефлексов вместо трех свидетельствует о том, что большинство зерен, в соответствии с ориентацией кристаллической решетки, делится на две группы. Кристаллические решетки этих групп расположены симметрично относительно плоскости, перпендикулярной поверхности подложки и параллельной продольному полю (двойникование). Отжиг пленки толщиной 72 нм на воздухе при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 10 мин (рис. 6.27в) не приводит к качественному изменению структуры, но при этом улучшается двухосевое выравнивание. Об этом свидетельствует более четкое разделение рефлексов. Кристаллическая структура пленки толщиной 370 нм после отжига при  $1000^\circ\text{C}$  (рис. 6.30г) изменяется – уменьшается двойникование. Также исследовалось влияние продольного поля при росте пленок фианита на нагретой до  $500^\circ\text{C}$  подложке кремния. На рис. 6.28 приведены дифрактограммы пленки, полученной только с перпендикулярной бомбардировкой с энергией около 60 эВ (образец 684) и полученной с такой же перпендикулярной энергией совместно с продольным полем энергией 200 эВ (образец 683). Пленки являются поликристаллическими и мелкодисперсными (т.к. интенсивность рефлексов мала) как без продольного поля (образец 684), так и при включенном продольном поле (образец 683).



**Рисунок 6.28.** Дифрактограммы пленок фианита, полученные на нагретой до  $500^\circ\text{C}$  подложке. 684 – с перпендикулярным напряжением смещения 66 В, 683 – с таким же перпендикулярным напряжением и продольным полем напряженностью 1600 В

Таким образом, хотя влияние продольного поля при росте на нагреваемую до 500 °С подложку видно, но оно значительно меньше, чем при росте на холодную подложку. При включении продольного поля в процесс получения аксиальной текстуры (100) (рис. 6.29, образец 678) пленка растет менее ориентированно относительно поверхности. Об этом свидетельствует уменьшение

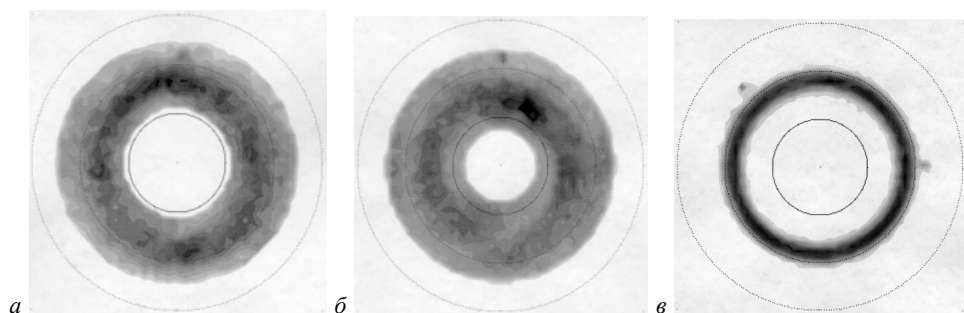


**Рисунок 6.29.** Дифрактограммы пленок фианита на кремнии, полученных в условиях плавного уменьшения перпендикулярного ВЧ-смещения на подложке от 300 до 117 В в течение 18 мин (скорость уменьшения – 1 Вт/с) без продольного поля (образец 678) и с продольным полем 1600 В/см (образцы 688 и 689)

рефлекса (200) на дифрактограмме образца 688 по сравнению с 678, тем более толщина последней в 1,7 раза меньше. Однако пленка, выращенная с продольным полем, обладает двухосевым выравниванием. На это указывает полюсная фигура (111) образца 688 (рис. 6.30а). На рис. 6.30б показана полюсная фигура образца 688, отожженного при 1000 °С в течение 1 часа. Для сравнения, на рис. 6.30в приведена полюсная фигура (111) аксиально текстурированной пленки фианита, выращенной без продольного поля. Анализ значений межплоскостных расстояний показывает, что аксиально текстурированная пленка имеет тетрагональную решетку. Межплоскостное расстояние  $d_{(200)}$  (см. рис. 6.30, образец 678) равно 0,2655 нм. Межплоскостное расстояние  $d_{(111)}$ , определенное при наклоне образца на 54,7°, составляет 0,3018 нм. Поэтому можно утверждать, что элементарная ячейка тетрагональной кристаллической решетки пленки фианита расположена так, что параметр  $c$  перпендикулярен поверхности подложки. Из формулы (6.6) для межплоскостных расстояний тетрагональной решетки:

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a + l^2/c} \quad (6.6)$$

находим, что  $c = 0,531$  нм,  $a = 0,519$  нм. Для пленки, выращенной с продольным полем, эти параметры будут следующими:  $c = 0,5184$  нм и  $a = 0,516$  нм. Видно, что преимущественно ориентированные зерна кристаллической решетки, плоскости (100) которых направлены по продольному полю, по параметрам решетки близки к монокристаллу фианита. Кроме того, степень тетрагональности –  $c/a = 1,0046$  – кристаллической решетки этих зерен меньше, чем у выращенных без продольного поля ( $c/a = 1,023$ ). Степень текстурированности зависит от ориентации подложки. Интенсивность рентгеновского пика (111) пленки фианита, полученной на подложке кремния с ориентацией (111), была в два раза больше, чем на подложке с ориентацией (100). Таким образом, установлено, что продольное (параллельное поверхности подложки) электромагнитное поле частотой 780 кГц оказывает ориентирующее воздействие на рост пленок. В случае приложения параллельного поверхности подложки большого ВЧ-поля на подложке кремния растут аксиально текстурированные пленки. Степень кристалличности зависит от ориентации и температуры подложки, а также от толщины пленки. Включение продольного поля в процесс выращивания аксиальных пленок фианита и сильная перпендикулярная ионная бомбардировка пленки на начальной стадии



**Рисунок 6.30.** Полусные фигуры (200) пленок фианита на кремнии, полученных в условиях плавного уменьшения перпендикулярного ВЧ-смещения на подложке от 300 до 117 В в течение 18 мин: а) с продольным полем 1600 В/см, б) то же после отжига, в) без продольного поля

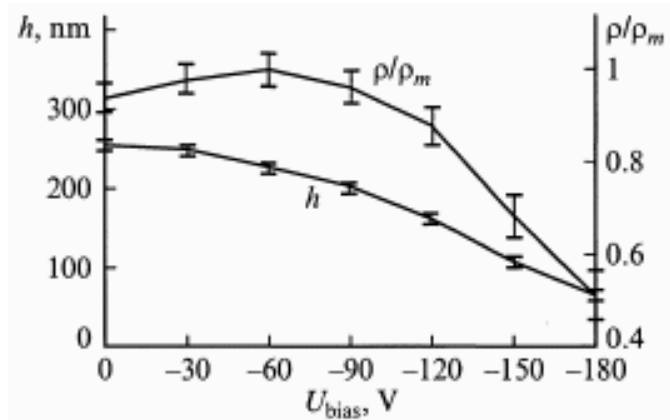
роста приводит к появлению преимущественной ориентации зерен в плоскости пленки. При этом преимущественно ориентированные зерна имеют параметры кристаллической решетки более близкие к монокристаллу, чем аксиально ориентированные. Кроме того, степень тетрагональности значительно уменьшается. Совместное использование небольшого ВЧ-смещения и продольного поля приводит к образованию в пленках четко выраженного двухосевого выравнивания (ограниченная текстура). Так, с применением продольного электромагнитного поля появляются новые возможности для управления структурой пленок, для понимания механизмов роста пленок в электромагнитных полях и для нахождения пути осуществления низкотемпературной эпитаксии.

## § 4. РОСТ ПЛЕНОК НИКЕЛЯ

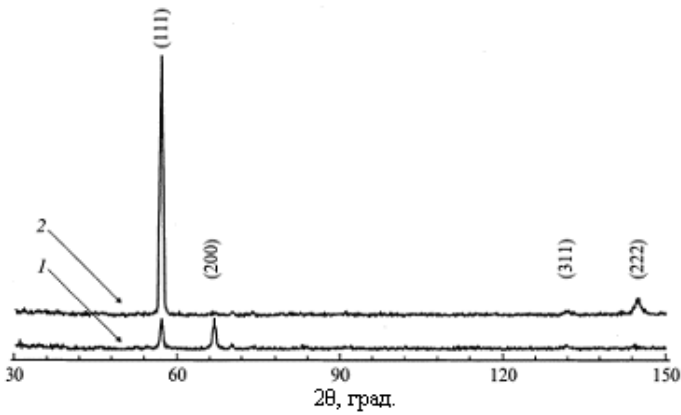
### А. Влияние ионной стимуляции на плотность и кристаллическую структуру пленок никеля

В связи с уменьшением элементов интегральных схем до наноразмеров наметился значительный интерес к проблеме стимулированного низкотемпературного упорядоченного роста пленок. Появилось новое научное направление – спинтроника, когда для хранения и переработки информации используется спин. Одним из основных элементов прибора спинтроники является многослойная пленочная структура, в которой наблюдается эффект гигантского магнетосопротивления. На основе этих структур разрабатываются сверхбыстрая энергонезависимая память и датчики магнитного поля [47–50]. В настоящее время идет поиск новых гибких технологий получения пленок с использованием различных воздействий на растущую пленку: электромагнитное [54, 55] и корпускулярное [29, 31, 39, 46, 56–60]. 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 свойствах пленок. Например, в работе [31] продемонстрировано снижение температуры эпитаксии пленок Si на подложках Si при использовании низкоэнергетичной ионной бомбардировки. Авторы работы [29] 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 растущей пленки (IBAD) [32, 39, 56]. Основным преимуществом этого метода является формирование двухосевой текстуры независимо от материала и свойств подложки. В случае подачи на подложку отрицательного потенциала реализуется метод напыления со смещением [38, 46, 57–60]. Показано, что данным методом можно получать пленки высокой чистоты [46], изменять элементный состав пленок при распылении многокомпонентных мишеней [57, 58], уменьшать микронапряжения в растущих пленках никеля [46, 59, 60] и изменять их кристаллическую структуру [46, 49–56]. Основное влияние на свойства пленок ионная бомбардировка осуществляет на ранних стадиях их зарождения и роста [31, 39, 46, 56–60]. Таким образом, ионная стимуляция позволяет управлять процессами роста пленок никеля и получать их с необходимыми параметрами, что важно для практических применений. Исследование зависимости рентгеновской плотности, кристаллической структуры, микронапряжений и электропроводности пленок Ni от смещения на подложке в процессе их роста было проведено в работах [53, 61]. Пленки чистого никеля напыляли ВЧ (13,56 MHz) диодным распылением в атмосфере аргона при давлении 1 Па. Мощность и напряжение постоянной составляющей смещения на мишени диаметром 100 мм были, соответственно, 300 Вт и 1600 В.

В качестве подложек использовались пластины ситалла. Расстояние между мишенью и подложкой было 100 мм. В процессе напыления подложка охлаждалась водой. На нее подавалось ВЧ-напряжение той же частоты, что и на мишень. Была изготовлена серия образцов пленок при напряжении смещения на подложке от 0 до -180 В (постоянная составляющая). Время напыления для всех образцов было одинаковое и составляло 30 мин. Для определения относительной плотности пленок в диапазоне малых толщин использовалась методика рентгенофлуоресцентного анализа [66]. Толщина пленок измерялась на туннельном микроскопе. Зависимость толщины и плотности пленок от напряжения смещения на подложке относительно корпуса технологической установки представлена на рис. 6.32. Плотность массивного никеля  $8,91 \text{ г/см}^3$  [62]. Максимальная же плотность пленки ( $8,9 \pm 0,7 \text{ г/см}^3$ ) была получена при смещении -60 В. Толщина пленок, полученных при малых напряжениях смещения, с ростом величины смещения уменьшается незначительно. Это можно объяснить преобладанием процесса уплотнения пленки. По мере увеличения напряжения смещения на подложке толщина пленок уменьшается за счет усиления процесса реиспарения. При этом уменьшается и плотность пленок, что объясняется внедрением атомов аргона и остаточных газов в пленку. Пленки Ni, полученные при смещении 0 и -30 В, оказались поликристаллическими. Об этом свидетельствует наличие на дифрактограммах целого ряда рефлексов (111), (200) и др. (рис. 6.32, график 1). При других значениях смещения на подложке полученные пленки обладали текстурой (111) (рис. 6.32, график 2). При больших напряжениях смещения пленки обладали аксиальной текстурой (рис. 6.33), с осью текстуры  $\langle 111 \rangle$ , перпендикулярной поверхности подложки. На рис. 6.34 представлены зависимости интенсивности рефлекса (111), приведенного к толщине пленки, и межплоскостного расстояния  $d_{(222)}$  от смещения на подложке.

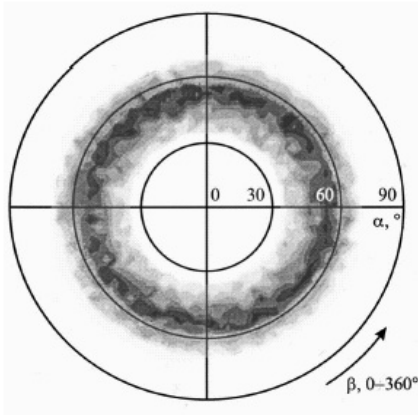


**Рисунок 6.31.** Зависимость плотности  $\rho$  и толщины  $h$  пленок Ni от напряжения смещения на подложке. Плотность пленок нормирована к плотности массивного никеля  $\rho_m$

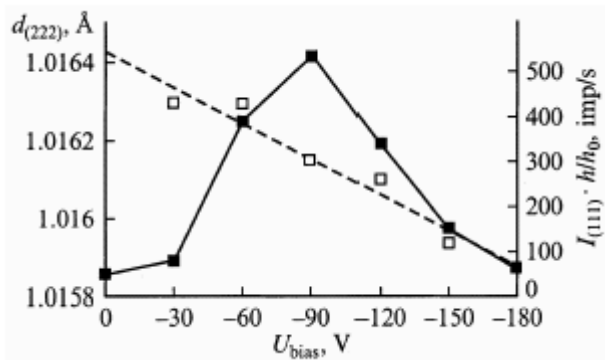


**Рисунок 6.32.** Дифрактограммы пленок Ni, полученных при смещении на подложке: 1 – 0 В, 2 – 90 В

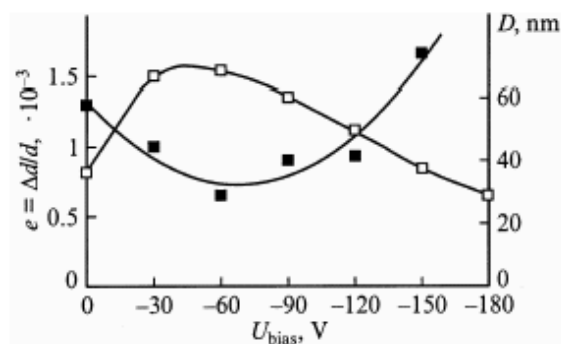
Для определения величины интенсивности рефлекса снималась полюсная фигура (200) [33]. Образование на полюсной фигуре (200) кольца при угле  $\alpha = 54,7^\circ$  свидетельствует о наличии в пленке когерентно рассеивающих блоков и микронапряжений. Из рис. 6.35 видно, что зависимость степени кристалличности (интенсивности рефлекса) пленок Ni от смещения на подложке аналогична зависимости, представленной на рис. 6.31. Однако необходимо отметить два существенных момента. Во-первых, максимум интенсивности рефлекса (111), который свидетельствует о большем содержании кристаллической фазы в пленке, наблюдается при смещении -90 В. Кривые качания возле рефлекса (111) имеют минимум полуширины при напряжении смещения -90 В ( $10^\circ$ ),



**Рисунок 6.33.** Полюсная фигура (200) пленки Ni, полученной в процессе роста при смещении на подложке -60 В



**Рисунок 6.34.** Зависимость интенсивности рефлекса (111) никеля, приведенной к толщине пленок (■), и межплоскостного расстояния  $d_{(222)}$  (□) от смещения на подложке в процессе роста пленок

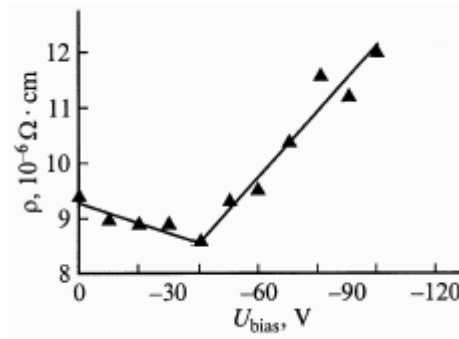


**Рисунок 6.35.** Зависимость размера когерентно рассеивающих блоков (□) и микронапряжения (■) в пленках Ni от напряжения смещения на подложке в процессе их роста

т.е. при данном напряжении смещения разориентация зерен относительно оси текстуры была минимальной и составляла  $5^\circ$ . Однако наилучшее качество кристаллической структуры наблюдалось у пленок, полученных при смещении  $-60$  В. Об этом свидетельствуют наличие минимальных микронапряжений и максимальных размеров блоков в данных пленках. Во-вторых, межплоскостные расстояния  $d_{(222)}$  во всех пленках меньше, чем в массивном образце ( $0,1017$  нм), кристаллическая структура которого анализировалась в тех же условиях. Межплоскостное расстояние  $d_{(200)}$  пленки, полученной при смещении  $-60$  В, и массивного образца были одинаковы. Так как пленка имела аксиальную текстуру (111), то расстояние  $d_{(200)}$  для нее определялось при наклоне образца, равном  $54,7^\circ$ . Рассчитанная по межплоскостному расстоянию  $d_{(222)} = 0,1016$  нм плотность пленки



составила  $8,9 \pm 0,1$  г/см<sup>3</sup>. Это несколько больше значения, полученного из измерения плотности. Такое различие можно объяснить разупорядочением на межзеренных границах. Важной характеристикой качества структуры пленок служит удельное сопротивление. Оно вычислялось с использованием данных измерений поверхностного сопротивления и толщины пленки. Зависимость удельного сопротивления пленок Ni от смещения на подложке представлена на рис. 6.36. Удельное сопротивление массивного никеля –  $6,14 \cdot 10^{-6}$  Ом·см [67]. Сопротивление пленки уменьшается с увеличением напряжения смещения до -40 В. Сравнивая этот результат с результатами исследования структуры, можно предположить, что при большем смещении (-60 В) дефектность межзеренного пространства становится значительно меньше. Зависимость указанных величин от смещения на подложке в процессе роста пленок можно объяснить следующим образом. В общем случае процесс роста пленки условно можно разбить на два конкурирующих механизма. Первый механизм – это массоперенос (как на подложку, так и от нее), второй – атомное упорядочение растущей пленки или образование того или иного ее кристаллического состояния. Оба механизма чувствительны к изменениям физического состояния подложки (или же подложки с растущей на ней пленкой). Так, например, при напылении пленок без использования ионной стимуляции увеличение температуры подложки приводит, как правило, к улучшению упорядочения в пленках. Вместе с тем, из-за увеличения амплитуды тепловых колебаний атомов подложки возрастает и реиспарение



**Рисунок 6.36.** Зависимость удельного сопротивления пленок Ni от смещения на подложке

пленки, т.е. при том же падающем на подложку потоке атомов материала мишени возрастает обратный поток атомов. Ионная бомбардировка подложки является своеобразной альтернативой тепловому воздействию. Однако между термическим нагревом подложки и ее ионной стимуляцией в процессе роста пленок есть существенное различие. В случае нагрева подложки, по мере увеличения ее температуры, улучшение атомного упорядочения в пленках обусловлено тем, что процесс роста становится все более равновесным. Увеличивается время

миграции адатомов по поверхности растущей пленки. Эпитаксиальный рост является полностью равновесным и происходит в большинстве случаев при температуре подложки, равной 2/3 температуры плавления материала пленки [51]. При этом должен осуществляться баланс между скоростью поступления материала на подложку, скоростью реиспарения и временем миграции адатомов. При низких температурах, когда подложка принудительно охлаждается, процесс роста пленок является существенно неравновесным. Это происходит в основном из-за малого времени миграции адатомов. Однако время миграции можно увеличить низкоэнергетичной бомбардировкой ионами инертного газа поверхности растущей пленки. Это и осуществляется при подаче ВЧ-смещения на подложку. Кроме того, как показано в работах по компьютерному моделированию [63], ионная бомбардировка приводит к локальной релаксации напряжений в области ионного удара и перестройке кристаллической структуры. Эти процессы происходят на глубине 1 нм и более от поверхности пленки в зависимости от энергии ионов. Следует отметить точку зрения [46], в соответствии с которой ионная бомбардировка удаляет с поверхности осаждаемой пленки Ni атомы большинства примесей, т.к. энергия связи атомов примеси с поверхностью меньше энергии связи атомов растущей пленки. Тем самым обеспечивается более упорядоченный рост и увеличение электропроводности пленок. Преимуществом ионно-стимулированного метода получения пленок является то, что ионное воздействие эффективно только в приповерхностной области подложки. Это позволяет получать высокоупорядоченные плотные пленки на подложках, которые нельзя нагревать по причине деградации их свойств. Для оценки энергии ионов аргона, бомбардирующих поверхность подложки, можно воспользоваться формулой (6.7):

$$E_i = e \cdot |V_p - V_b|, \quad (6.7)$$

где  $e$  – заряд иона,  $V_p$  – потенциал плазмы,  $V_b$  – потенциал постоянного смещения на подложке.

Потенциал плазмы измерялся зондовым методом с использованием цилиндрического зонда Ленгмюра и был равен примерно 15 В для всей серии образцов. Для оценки плотности потока ионов аргона на подложку использовалась формула (6.8):

$$P_{Ar} = W/E_{Ar}, \quad (6.8)$$

где  $W$  – плотность потока мощности на подложку, а  $E_{Ar}$  – энергия ионов аргона. Плотность потока атомов от мишени к подложке определяется по формуле:

$$P_{Ni} = \frac{\rho h}{m_A \cdot t}, \quad (6.9)$$

где  $\rho$  и  $h$  – плотность и толщина пленки соответственно,  $m_A$  – атомная масса Ni,

$t$  – время напыления пленки. Экспериментальные параметры ионно-стимулированного процесса роста пленок приведены в Таблице 6.4.

**Таблица 6.4.** Параметры ионно-стимулированного процесса роста пленок

Смещение, В	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Толщина, нм	Плотность потока ионов, 1/(см <sup>2</sup> ·с)	Плотность потока атомов, 1/(см <sup>2</sup> ·с)	Плотность потока реиспаренных атомов, 1/(см <sup>2</sup> ·с)
0	8,4	254	$4,17 \cdot 10^{14}$	$1,24 \cdot 10^{15}$	$2,46 \cdot 10^{13}$
-30	8,7	249	$1,94 \cdot 10^{15}$	$1,24 \cdot 10^{15}$	–
-60	8,9	225	$2,83 \cdot 10^{15}$	$1,24 \cdot 10^{15}$	$9,85 \cdot 10^{13}$
-90	8,6	200	$3,57 \cdot 10^{15}$	$1,24 \cdot 10^{15}$	$2,63 \cdot 10^{14}$
-120	7,8	160	$3,82 \cdot 10^{15}$	$1,24 \cdot 10^{15}$	$5,26 \cdot 10^{14}$
-150	6,1	108	$4,55 \cdot 10^{15}$	$1,24 \cdot 10^{15}$	$8,66 \cdot 10^{14}$
-180	4,6	65	$4,89 \cdot 10^{15}$	$1,24 \cdot 10^{15}$	$1,07 \cdot 10^{15}$

Плотность потока атомов определялась по максимальной массе пленки никеля, которая имела место при смещении -30 В, т.е. реиспарение атомов с подложки в этом режиме было минимальным. В последнем столбце табл. 6.4 приводятся значения потока реиспаренных атомов для разных значений напряжения смещения. Таким образом, при использовании ионной стимуляции в процессе роста пленок можно управлять их свойствами. В частности, при небольших значениях напряжения смещения пленки получают с большей плотностью и упорядочением кристаллической решетки, чем без смещения. При больших значениях смещения ионная бомбардировка приводит к образованию различного рода дефектов в пленках, а следовательно, к уменьшению плотности и снижению кристаллического упорядочения пленок.

## Б. Адгезия пленок никеля

Одной из проблем тонкопленочной технологии в микроэлектронике и микросистемной технике является адгезия пленок. Увеличению адгезии способствует очистка поверхности подложек от загрязняющих примесей. Стандартными способами очистки являются химическая отмывка и ионная очистка в вакуумной камере непосредственно перед нанесением пленок с использованием инертных газов. Однако проблема адгезии заключается не только в степени чистоты подложки. Кроме этого, необходимо, чтобы взаимодействие между атомами пленки и подложки было достаточно сильным, что зависит от природы контактирующих материалов. Адгезия усиливается, если при контакте образуется химическая связь или происходит взаимная диффузия материалов. Для достижения высокой

адгезии применяют различные методы. Например, между подложкой и пленкой наносят специальные слои, обладающие высоким потенциалом взаимодействия, как с подложкой, так и с пленкой [64]. В качестве таких слоев в кремниевой технологии наиболее часто используют титан, хром и ванадий. В работе [65] для повышения адгезии пленок никеля к кремнию предложен метод акустической стимуляции. При этом использование ультразвука позволило увеличить адгезию до  $12 \text{ кг/см}^2$ , что на треть выше по сравнению со стандартным методом осаждения из газовой фазы. Ионная бомбардировка растущей пленки приводит к частичному внедрению в поверхность подложки атомов напыляемого материала, а следовательно, к увеличению адгезии. Ионная стимуляция позволяет не только управлять процессами роста пленок, но и воздействовать на адгезию пленок. Обычно для повышения адгезии пленок используют отжиг, который инициирует диффузионные процессы на межфазовой границе. Однако далеко не всегда получаемые структуры можно нагревать до требуемых температур. Для увеличения адгезии пленок металлов к кремниевой подложке необходимо осуществить взаимную диффузию атомов пленки и подложки непосредственно в процессе нанесения пленки и сформировать переходный слой с градиентом концентраций. Это достигается за счет интенсивной бомбардировки подложки ионами инертного газа на начальной стадии процесса роста пленки. Интенсивность бомбардировки выбирается такой, чтобы расплылась подложка и не происходило роста пленки. Энергия бомбардирующих ионов плавно уменьшается, при этом десорбция соответствует скорости поступления материала на подложку. Тем не менее, при этом часть атомов материала мишени с высокой энергией внедряется в подложку. Глубина проникновения зависит от энергии ионов. Далее энергия и интенсивность бомбардирующих ионов плавно уменьшаются, и постепенно начинается процесс осаждения. Таким образом создается переходный слой с плавно изменяющимся по толщине химическим составом, а на поверхности этого слоя преобладает материал мишени. Подбирая параметры ионной бомбардировки (энергию и плотность потока ионов, скорость уменьшения интенсивности ионного потока, давление в рабочей камере), можно добиться значительного увеличения адгезии пленок при низких механических напряжениях в получаемых структурах.

Нанесение пленок никеля проводилось ВЧ-магнетроном с подачей ВЧ-смещения на подложку. Частота напряжения на мишени и на подложке была  $13,56 \text{ МГц}$ . В магнетроне мишень находилась над аксиальным магнитом. Поскольку никель является магнитным материалом, поле магнетрона концентрируется в мишени, напыление идет диодным методом. Это накладывает ограничения на рабочее давление в камере: оно не может быть меньше  $1 \text{ Па}$ . Таким образом, мишень (диск никеля диаметром  $100 \text{ мм}$ , толщиной  $2 \text{ мм}$ ) первоначально разогревается диодным разрядом, который при достижении температуры Кюри переходит в магнетронный. После этого давление в камере может быть снижено до  $0,25 \text{ Па}$ . Нанесение пленок осуществлялось при двух давлениях:  $1 \text{ Па}$  (серия А) и  $0,25 \text{ Па}$  (серия В), мощность на мишени составляла  $300 \text{ Вт}$ . В качестве подложек использовались полированные пластины кремния с ориентацией (111). Перед загрузкой в вакуумную камеру пластины очищали в перекисно-аммиачном

растворе, а затем, для удаления естественного окисла кремния, – в полирующем растворе на основе плавиковой кислоты. Сушка осуществлялась струей газообразного ОСЧ азота. Подготовленные пластины загружались в вакуумную камеру на  $3 \div 5$  мин после отмывки. Перед нанесением пленок проводилась очистка камеры от остаточных газов. Как правило, наибольшее количество в них – это пары воды и конденсат на стенках. Для очистки камеры подложка закрывалась заслонкой, и включался плазменный разряд. В результате разницы потенциалов плазмы и корпуса камеры (-40 В) осуществляется очистка стенок камеры от конденсата и паров воды. Контроль состава остаточных газов, а также компонентов распыляемой мишени проводился квадрупольным масс-спектрометром. При напылении пары воды захватываются распыляемым материалом, и в результате на границе пленка–подложка формируется переходной слой, ухудшающий адгезию. После плазменной очистки камеры адгезия пленок к подложке возрастает примерно в два раза. Локальная температура нагрева поверхности подложки не превышала 150 °С. На подложку подавалось ВЧ-смещение 300 В, и в течение 1 мин осуществлялась ее очистка ионами аргона. Далее открывалась заслонка на мишени, и смещение уменьшалось с определенной скоростью до фиксированного значения -70 В, при котором осуществлялся дальнейший рост пленок. В работе [38] установлено, что смещение -70 В соответствует оптимальным условиям роста пленок никеля. При этом наблюдается наибольший размер зерен, наибольшая плотность и степень кристалличности, наименьшие внутренние напряжения. Сначала подложка подвергается ионной очистке посредством

Таблица 6.5. Технологические режимы нанесения пленок никеля

№ серии	P, Па	Ионная стимуляция		Напряжение на стадии роста пленок $U_{bias}$ , В	Время напыления, мин
		Напряжение на стадии ионной очистки $U_{bias}$ , В	Скорость уменьшения напряжения $U_{bias}$ , В/мин		
A1	1	-10 (3 мин)	–	–	15
A2	1	-300 (1 мин)	100	-70	16
A3	1	-300 (1 мин)	30	-70	20
B1	0,25	-10 (3 мин)	–	–	15
B2	0,25	-300 (1 мин)	100	-70	16
B3	0,25	-300 (1 мин)	30	-70	20

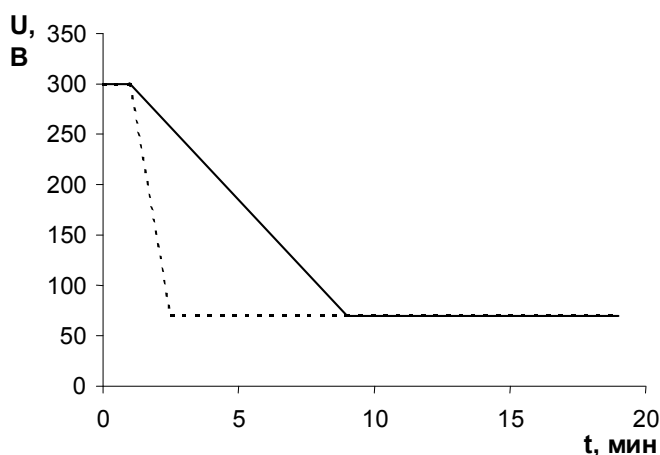
подачи на нее напряжения смещения без нанесения пленки. Затем открывается заслонка, и напряжение смещения монотонно уменьшается до значения, при котором происходит дальнейший рост пленки. Были получены образцы пленок с различной скоростью уменьшения смещения на подложке: 30 и 100 В/мин,

в вакууме 0,25 Па и 1 Па, при напряжении смещения -70 В. Временная диаграмма изменения потенциала смещения представлена на рис. 6.37. Для сравнения были изготовлены образцы пленок без применения интенсивной бомбардировки на начальной стадии процесса. Данные о технологических режимах, при которых были получены образцы, приведены в табл. 6.5.

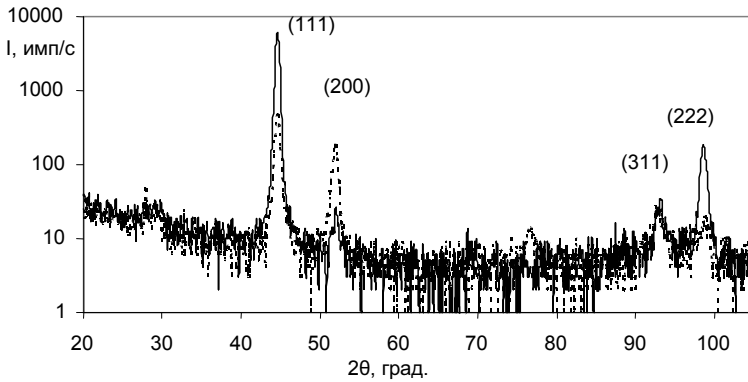
Длительность процессов рассчитывалась таким образом, чтобы не зависимо от режимов напыления никелевые пленки имели одинаковую толщину – 300 нм. Для сравнения были изготовлены образцы пленок без применения интенсивной бомбардировки на начальной стадии процесса. Измерение адгезии пленок проводилось стандартным методом отрыва фрагментов пленки [66]. На подложке размером 20 × 20 мм методом фотолитографии формировался массив прямоугольных контактных площадок размером 1 × 1 мм. Контактные площадки покрывались сплавом Вуда, при этом подложка кратковременно нагревалась максимум до температуры 90 °С, что исключало взаимную термическую диффузию кремния и никеля. Расчет величины силы адгезии проводился по следующей формуле:

$$A = \frac{X_n \cdot k}{S}, \quad (6.10)$$

где  $k$  – упругость тяговой пружины, равная 11,1 кг/см,  $S$  – площадь никелевого фрагмента,  $X_n$  – смещение до отрыва с поправкой на упругую деформацию кронштейна измерительного устройства. Инструментальная точность измерений составляла 1 %. Рентгеноструктурный анализ пленок проводился на дифрактометре на  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении.



**Рисунок 6.37.** Изменение напряжения смещения на подложке в процессе роста пленок



**Рисунок 6.38.** Дифрактограммы образцов Ni/Si, имеющих наибольшую (сплошная линия) и наименьшую (пунктирная линия) степень кристалличности и текстурированности

Текстура пленок (рис. 6.38) определялась методом построения полюсных фигур [67]. Концентрационные профили распределения элементов по глубине структуры снимались с помощью метода вторичной ионной масс-спектрометрии. Все полученные пленки имели аксиальную текстуру с ориентацией (111). Дифрактограммы образцов с наибольшей и наименьшей степенями текстурирования представлены на рис. 6.38. Степень текстурирования пленки обратно пропорциональна отношению  $I_{(hkl)} / I_{(111)}$ . Здесь  $I_{(111)}$  – интенсивность пика (111), соответствующего ориентации текстуры,  $I_{(hkl)}$  – интенсивность следующего по величине пика, не принадлежащего семейству плоскостей (111). Интенсивность пика (111) в первом приближении пропорциональна степени кристалличности пленок. Наименьшей степенью кристалличности и текстурирования обладал образец В1, полученный при малой энергии ионов. Для него интенсивность пика (111) составляла 75 имп./с, а отношение  $I_{(200)} / I_{(111)} = 0,163$ . Наибольшую степень кристалличности и текстурирования имел образец В3, полученный в условиях интенсивной ионной бомбардировки, которая медленно уменьшалась. Для этого образца интенсивность пика (111) составляла 6110 имп./с, а отношение  $I_{(311)} / I_{(111)} = 0,004$ .

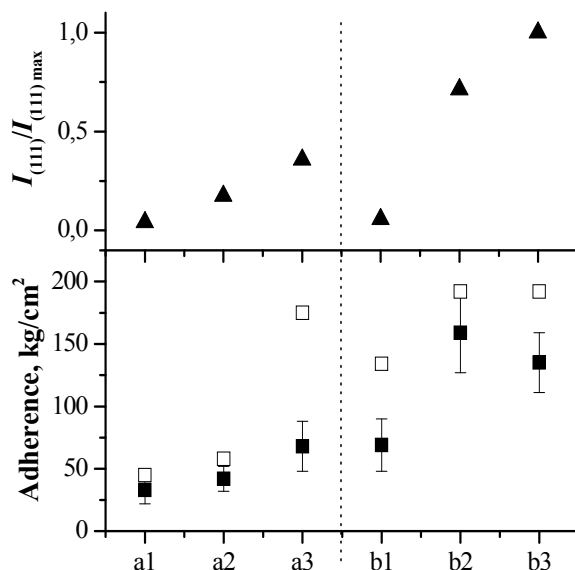
Величина  $X_n$  определялась по формуле (6.11):

$$X_n = X \left( 1 - \frac{\Delta X}{X_0} \right), \quad (6.11)$$

где  $X$  – текущее значение смещения отрыва,  $\Delta X$  – упругая деформация конструкции при максимальной нагрузке,  $X_0$  – максимальное значение смещения, при котором измерялась упругая деформация кронштейна.

Экспериментальные данные о кристаллической структуре и адгезии пленок для разных образцов представлены на рис. 6.39. В верхней части этого рисунка показаны относительные интенсивности рентгеновского пика (111), причем за

максимальное взято значение  $I_{(111)}$  для образца ВЗ. Для каждого технологического режима нанесения было проведено не менее 10 измерений адгезии пленок; в нижней части рисунка приведены их значения. Видно, что отклонение значения адгезии составляет около 25 % от среднего значения, что намного больше погрешности измерений. Следовательно, в методике измерений присутствует неучтенный фактор с большим разбросом. Наиболее вероятно, что этот разброс обусловлен влиянием припоя, с помощью которого осуществлялось соединение пленки с контактным стержнем, т.е. механические свойства паяного соединения недостаточно воспроизводимы. Поэтому среднее значение адгезии может быть занижено. Наибольшее измеренное значение адгезии пленки никеля к кремнию составило 200 кг/см<sup>2</sup>. Из рис. 6.39 видно, что адгезия увеличивается с ростом степени кристалличности пленки. Этот рост наиболее выражен для пленок, полученных при низком давлении (0,25 Па). Данный эффект был описан в работе [67]. Объяснить его можно следующим образом. В процессе распыления мишени часть потока атомов никеля имеет энергию  $10 \div 20$  эВ, которая много больше тепловой ( $\sim 0,1$  эВ). При прохождении потока распыляемого материала через плотный плазменный разряд образуются ионы никеля. Это следует из сравнения потенциалов ионизации атомов аргона и никеля, равных 15,76 и 6,76 эВ соответственно [62]. При высоком давлении (1 Па) длина свободного пробега ионов в несколько раз меньше расстояния между мишенью и подложкой, поэтому



**Рисунок 6.39.** Степень кристалличности (относительно образца ВЗ) и адгезия пленок никеля на кремнии. ■ – среднее значение, □ – максимальное значение измеренной адгезии. Нумерация образцов приведена в соответствии с Таблицей 6.6



ионы никеля по пути к подложке в основном теряют энергию и становятся «тепловыми». Возможно, они вообще рекомбинируют с электронами и становятся нейтральными атомами и, таким образом, не взаимодействуют с потенциалом смещения, приложенным к подложке. Тогда в процессе бомбардировки подложки участвуют в основном только ионы аргона. При давлении 0,25 Па длина свободного пробега ионов возрастает и становится сравнимой с расстоянием между мишенью и подложкой. Поэтому ионы никеля уже не могут потерять энергию, полученную при распылении мишени. В ускоряющий потенциал подложки они попадают, имея энергию  $10 \div 20$  эВ, и включаются в процесс бомбардировки. Именно поэтому процессы формирования пленки в условиях одинакового смещения на подложке, но при разных давлениях в камере, сильно отличаются. Степень отличия определяется соотношением ионов аргона и никеля в ионном потоке, поступающем на подложку. Одним из способов управления этим соотношением как раз и является рабочее давление в камере. Рост пленок при давлении 0,25 Па и смещении на подложке -20 В со скоростью осаждения 0,3 нм/с обеспечил адгезию  $25 \text{ кг/см}^2$ , а при скорости осаждения 0,2 нм/с –  $115 \text{ кг/см}^2$ . Следует отметить влияние глубины вакуума и скорости уменьшения напряжения смещения, которое устанавливается при очистке подложки, как на степень кристаллического состояния пленок, так и на величину адгезии пленок Ni к подложкам Si. Во время роста пленок при -70 В они имели адгезию  $120 \text{ кг/см}^2$ . При получении пленок в тех же условиях, но при скорости уменьшения напряжения смещения -30 В/мин, пленки имеют адгезию, равную  $200 \text{ кг/см}^2$ . Получение пленок в вакууме (1 Па), при исходном напряжении смещения -300 В, скорости уменьшения напряжения смещения -100 В/мин и росте пленки при -70 В приводит к адгезии в  $50 \text{ кг/см}^2$ , а при скорости уменьшения смещения -30 В/мин –  $70 \text{ кг/см}^2$ . С помощью метода вторичной ионной масс-спектрометрии была оценена толщина переходного слоя между кремнием и никелем, образующегося за счет атомного перемешивания. Для образцов с максимальной адгезией она была порядка 30 нм. Установлено также наличие градиента концентрации никеля в переходном слое. Таким методом были получены пленки ванадия на кремниевой подложке. В этом случае также зарегистрировано существенное увеличение адгезии по сравнению с другими технологиями нанесения пленок. При этом максимальная величина адгезии составила  $120 \text{ кг/см}^2$ . За счет интенсивной ионной бомбардировки подложки на начальной стадии процесса нанесения пленки и последующего плавного снижения этой интенсивности на межфазовой границе формируется протяженный переходной слой комбинированного состава с градиентом концентрации контактирующих материалов. Наличие этого слоя способствовало достижению высокой адгезии никелевых и ванадиевых пленок к кремнию. Преимуществом данного способа является наличие процессов атомного перемешивания в приповерхностной области подложки, и, если обеспечено достаточное охлаждение, нижележащие слои практически не нагреваются. В ходе исследований установлена корреляция между величиной адгезии пленок и их кристаллическим состоянием. Следует учитывать, что данный способ имеет свои ограничения. Исходя из того, что в результате ионной бомбардировки происходит аморфизация

поверхности подложки, его нельзя применять в процессах эпитаксиального роста пленок. Кроме того, в отдельных случаях в переходном слое может сформироваться фаза с низкими прочностными характеристиками.

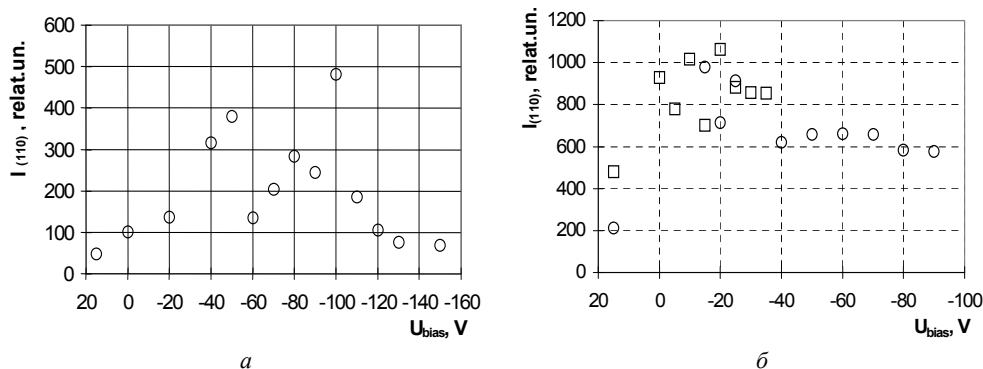
## § 5. ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК НИОБИЯ

### А. Влияние низкоэнергетичной ионной бомбардировки на рост пленок ниобия

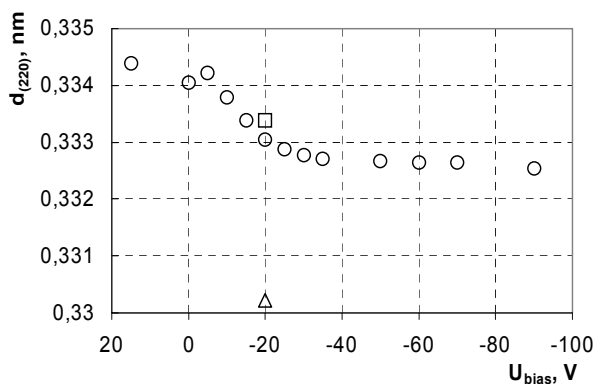
Широкое применение нашел метод получения пленок совместно с бомбардировкой ионным пучком при вариации угла бомбардировки по отношению к поверхности [29, 31, 32, 44, 59]. Отличительной особенностью этого метода является формирование двухосевой (ограниченной) текстуры независимо от материала и свойств подложки. При ионно-плазменном нанесении пленок, в случае подачи на подложку отрицательного электрического потенциала, реализуется метод напыления со смещением. К изученным особенностям данного метода стимуляции следует отнести эффекты уменьшения шероховатости поверхности и накопления напряжений в пленках по мере роста за счет образования различного рода дефектов. Последнее ограничивает применение метода. Однако, несмотря на то, что в процессе ионной бомбардировки происходит образование дефектов при росте пленок, в то же время идут процессы атомного упорядочения. Кристаллическая структура пленок, нанесенных в условиях ионной бомбардировки при низких температурах подложки, по качеству намного превосходит пленки, полученные без ионной стимуляции. В случае гранцентрированной кубической (ГЦК) решетки (диоксид циркония, стабилизированный иттрием [42]; никель [53]) ионная бомбардировка с энергией  $40 \div 100$  эВ приводит к значительному улучшению аксиальной текстуры (111), которая в меньшей степени формируется и без бомбардировки. Плоскость (111) в ГЦК-решетке является наиболее плотноупакованной. Следовательно, можно выдвинуть гипотезу о том, что в определенном интервале энергий ионная бомбардировка приводит к формированию или усилению аксиальной текстуры в растущей пленке с ориентацией наиболее плотноупакованной плоскости, параллельно поверхности подложки. В работах [42, 53] проведено исследование влияния ионной бомбардировки, возникающей при подаче смещения на подложку, на кристаллическую структуру пленок ниобия, имеющего ОЦК-решетку. Пленки чистого ниобия (99,95 %) наносились ВЧ (13,56 МГц) магнетронным распылением в атмосфере аргона при давлении 0,5 Па на подложки ситалла. Подложки в процессе роста пленок охлаждались водой. Мощность на мишени диаметром 100 мм была 200 Вт. 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 электрода и камеры (второй электрод) и разной подвижности электронов и ионов на подложке формировалось постоянное отрицательное напряжение смещения. Была изготовлена серия образцов пленок при напряжении смещения

на подложке от 0 до -180 В. Кристаллическая структура пленок исследовалась с помощью дифрактометра на  $\text{Cu}_{\text{Ka}}$ -излучении. Методом полюсных фигур установлено, что использование ионной бомбардировки, возникающей при наличии смещения на подложке, приводит к более эффективному формированию в пленке Nb аксиальной текстуры (110). Без использования ионной бомбардировки пленки формируются с той же текстурой, но она слабо выражена. Степень кристалличности нерегулярно возрастает с ростом смещения от 0 до -100 В и ухудшается с дальнейшим ростом смещения, о чем свидетельствуют соответствующие изменения интенсивности дифракционного пика (110) (рис. 6.11а). Это согласуется с результатами, полученными в [32]. Была зафиксирована аналогичная регулярная зависимость интенсивности пика (111) для пленок Ni с максимумом, соответствующим смещению -90 В. Полученные результаты свидетельствуют о том, что и в случае ОЦК-решетки ионная стимуляция способствует росту зерен именно с той ориентацией, которая и без нее является преимущественной. Было высказано предположение, что нерегулярность зависимости степени кристалличности от смещения вызвана конкуренцией двух механизмов: упорядочения и разупорядочения атомной структуры за счет ионной бомбардировки растущей пленки. При изменении одного из технологических режимов равновесие должно измениться. В данном случае было уменьшено рабочее давление до 0,2 Па (в 2,5 раза). Оказалось, что максимум зависимости интенсивности пика (110) (оставшейся нерегулярной) значительно сместился в область малых смещений (-20 В) (рис. 6.40б). Увеличение степени кристалличности с уменьшением давления при малых напряжениях смещения свидетельствует о наличии другого источника ионов. По всей видимости, это ионы материала мишени (Nb), которые при таком давлении способны достигать подложки практически без столкновений с атомами и ионами рабочего газа (Ar). Средняя энергия ионов Nb достаточно высока, т.к. небольшое ускоряющее поле практически не изменяет степень кристалличности растущей пленки Nb, т.е. интенсивность ионного воздействия меняется слабо. Нерегулярность зависимости, по-видимому, обусловлена невысокой концентрацией ионов Nb. На это же указывает тот факт, что Nb (а.м. = 92,9) значительно тяжелее Ni (а.м. = 58,7), для которого наблюдалось гладкое поведение зависимости интенсивности пика (111) от напряжения смещения. Поэтому можно утверждать, что эффект воздействия ионов мишени на формирование кристаллической структуры растущей пленки тем выше, чем больше их масса. Но при большей массе больше и эффект разрушения поверхностных атомных слоев и образования дефектов. Следовательно, процессы атомного упорядочения в условиях ионной бомбардировки происходят в глубине пленки, а именно в тех ее слоях, до которых не доходит разрушающее действие ионного удара, но еще эффективно влияние упругих ударных волн. В среднем по времени фронт этих волн располагается параллельно поверхности подложки, поэтому наиболее плотноупакованные плоскости формируются также параллельно поверхности. Наиболее наглядно вышеприведенные доводы демонстрирует следующее. Благодаря высокой степени кристалличности, т.е. большой интенсивности рентгеновского отражения второго порядка (220), удалось с высокой точностью зафиксировать

«эффект сжатия» пленки вдоль нормали к поверхности при увеличении энергии бомбардирующих ионов (рис. 6.41). Видно, что межплоскостное расстояние  $d_{(220)}$  пленок Nb экспоненциально падает с ростом смещения в области



**Рисунок 6.40.** Зависимость интенсивности рефлекса (110) образцов Nb/ситалл от напряжения смещения на подложке в процессе роста: а) рабочее давление  $-0,5$  Па; б) рабочее давление  $-0,2$  Па, при этом в некоторых точках эксперимент проводился повторно (квадраты)



**Рисунок 6.41.** Зависимость межплоскостного расстояния  $d_{(220)}$  пленок Nb от напряжения смещения на охлаждаемой водой подложке.  $\square$  – подложка нагревалась до  $150$  °С.  $\Delta$  –  $d_{(220)}$  массивного образца

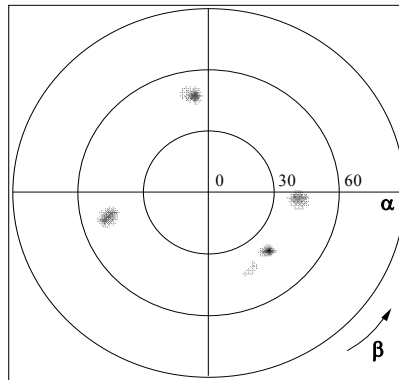
малых значений. Пленка, полученная на нагретой до  $150$  °С подложке, менее сжата, чем пленка, полученная на охлаждаемой подложке. Увеличение температуры приводит к подавлению механизмов упорядочения, связанных с ионной бомбардировкой. Это опровергает предположение о том, что ионная бомбардировка эквивалентна нагреву. Ионная бомбардировка в процессе роста пленок ниобия с ОЦК-решеткой приводит к усилению формирования аксиальной текстуры

с наиболее плотноупакованной плоскостью (110) параллельно поверхности подложки. Кристаллическая структура пленок, полученных при напряжении смещения на подложке от 0 до -150 В, исследовалась методом построения полюсных фигур [53]. 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. 6.47а), возрастает с ростом смещения от 0 до -50 В. 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 [53], где были проведены аналогичные исследования для пленок Ni. Полученные результаты свидетельствуют о том, что ионная стимуляция способствует росту зерен именно с той ориентацией, которая и без ее использования является преимущественной и определяется ориентацией поверхности подложки. Подчеркнем, что это утверждение относится к неравновесному росту пленок, т.е. к росту при низких температурах подложки. Пленки ниобия, имеющие высокую степень кристалличности, обладают меньшей относительной плотностью ( $\rho_{\text{отн.}} = \rho_{\text{пленка}} / \rho_{\text{массив}} \cdot \rho_{\text{отн.Nb}} = 0,966$ , чем пленки никеля ( $\rho_{\text{отн.Ni}} = 1$ ). 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 одно отличие заключается в степени кристалличности пленок ниобия в области смещений от -60 В до -100 В. Для пленок никеля зависимость была гладкой с максимумом в области -90 В. Причина этого различия состоит в наличии конкурирующего процесса, которым является, например, участие в бомбардировке ионов Nb. Масса Ni (58,7 а.м.) почти в 2 раза меньше массы Nb (92,9 а.м.), поэтому в случае пленок никеля вклад ионов Ni мал. Более того, масса Ni близка к массе Ag (40 а.м.); следовательно, воздействие ионов Ni на растущую пленку аналогично воздействию ионов Ag. 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 [72] представлено исследование эпитаксиального роста пленок ниобия на сапфире Nb(110)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(11*i*0), где индекс *i* – сумма двух первых индексов, взятых с обратным знаком. Они были получены молекулярно-лучевой эпитаксией на нагретую до 800 °С подложку при скорости 0,075 нм/с. Низкоэнергетическая ионная бомбардировка, примененная в подобном процессе, привела бы к существенному снижению температуры эпитаксии – примерно на 100 ÷ 200 °С. При этом можно использовать как ионы инертного газа, так и ионы самого напыляемого материала, в частности ниобия.

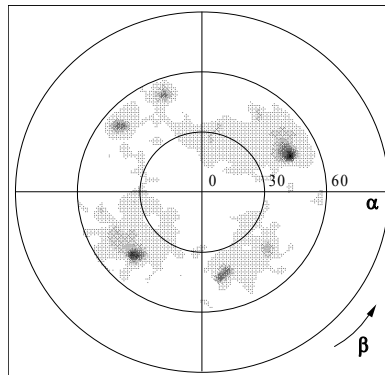
## Б. Влияние кристаллической решетки подложки на текстуру пленок ниобия

Использование ионной бомбардировки 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 возрастает с ростом смещения от 0 до -50 В и ухудшается с дальнейшим ростом смещения. Это согласуется с результатами, полученными в [53], где были проведены аналогичные исследования для пленок Ni. Различие между кристаллической структурой пленок никеля и ниобия состоит в том, что первый обладает ГЦК-решеткой, второй – ОЦК. Соответственно, в пленках никеля под действием ионной бомбардировки формируется текстура (111), в пленках ниобия – текстура (110). Это свидетельствует о том, что ионная стимуляция способствует росту зерен именно с той ориентацией, которая и без ее использования является преимущественной. Данное утверждение относится к существенно неравновесному росту пленок, т.е. к росту при низких температурах подложки. Данный результат показывает, 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. В работе [68] представлено исследование пленок ниобия на сапфире Nb(110)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(11-20). Они были получены молекулярно-лучевой эпитаксией на нагретую до 800 °С подложку при скорости 0,075 нм/с. В нашем распоряжении имелись подложки сапфира с ориентацией (01-12). Тем не менее мы провели исследование влияния ионной стимуляции на этих подложках. Пленки были нанесены магнетронным методом при давлении Ar в 5 мкБар и мощности магнетрона 200 Вт (скорость нанесения 0,33 нм/с). Перед нанесением поверхность подложки подвергалась низкоэнергетичной ионной очистке при напряжении смещения на подложке -20 В в течение 5 мин. Были исследованы образцы пленок, полученных на подложке, нагретой до 500 °С. Кроме того, перед напылением пленок Nb подложка подвергалась стандартной химической отмывке с сушкой в парах изопропилового спирта. Были получены пленки Nb без использования смещения на подложке и с использованием смещения -50 В. Структурный анализ показал, что пленка, полученная без использования ионной стимуляции, поликристаллическая. В ней присутствуют зерна как с ориентацией (110) (плоскость (110) параллельна поверхности подложки), так и (001). Полюсные фигуры (110) и (002) такой пленки показывают, как расположены зерна с ориентациями, соответственно, (001) и (110) в плоскости подложки (рис. 6.42 и рис. 6.43). Для зерен с ориентацией (100) существуют два выделенных направления в плоскости подложки, параллельно которым располагаются кристаллографические направления [010]; для зерен с ориентацией (110) – три направления, вдоль которых располагаются кристаллографические направления [110]. Более темные два пятна в правом верхнем и левом нижнем квадрантах на рис. 6.43 свидетельствуют о большем количестве зерен именно с таким, выделенным, направлением в плоскости подложки.

Дифрактограмма пленки Nb, полученной со смещением -50 В, показала, что ионная стимуляция приводит к полному подавлению роста зерен с ориентацией (100) и усиливает рост зерен с ориентацией (110). Поллюсная фигура (002) такой пленки приведена на рис. 6.44. Видно, что зерна с ориентацией (110) в плоскости

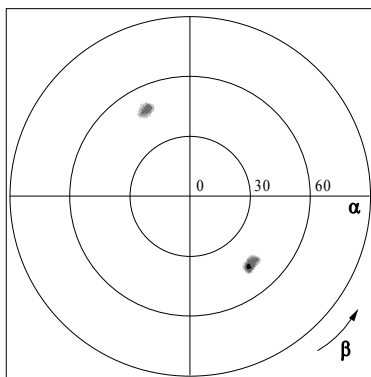


**Рисунок 6.42.** Поллюсная фигура (110) пленки Nb, полученной без смещения на подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (01-12)



**Рисунок 6.43.** Поллюсная фигура (002) пленки Nb, полученной без смещения на подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (01-12)

ионной бомбардировки в процессе нанесения пленок ниобия приводит к сти подложки выровнены вдоль одного направления. Использование низкоэнергетичной мулированию роста зерен с определенной ориентацией. Для ОЦК-решетки это ориентация (110). Используя монокристаллическую подложку, параметры решетки и ориентация которой соответствуют данной ориентации пленки, можно



**Рисунок 6.44.** Полусферическая фигура (002) пленки Nb, полученной со смещением  $-50$  В на подложке  $Al_2O_3$  (01-12)

осуществить эпитаксию пленки при температуре подложки, значительно более низкой, чем обычно.

В настоящее время круг материалов, используемых в стандартной полупроводниковой технологии, ограничен, в частности температурой подложки. Как правило, она не должна превышать  $200 \div 300$  °С. Эффект ориентирующего действия низкоэнергетичной ионной бомбардировки, примененный к некоторым материалам с высокой температурой эпитаксии, позволит включить их в стандартный полупроводниковый цикл.

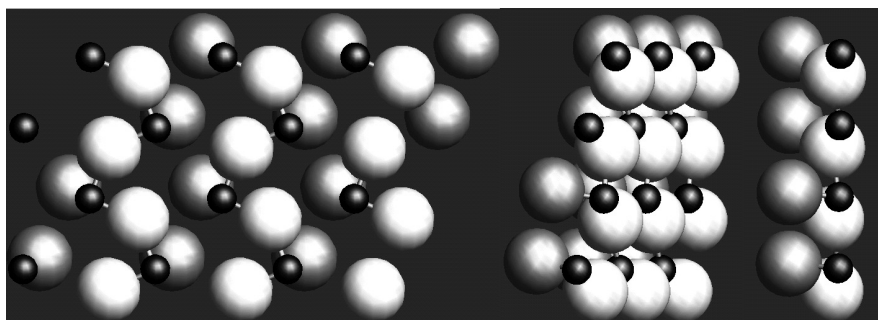
### **В. Влияние ионной бомбардировки на структуру и сверхпроводящие свойства пленок**

При ионно-плазменном нанесении пленок (катодное, магнетронное распыление и т.п.), в случае подачи на подложку отрицательного электрического потенциала, реализуется метод нанесения со смещением [38, 53, 59]. В дополнение к уже отмеченным в [53] эффектам, возникающим при данном методе стимуляции роста пленок, следует отнести эффекты увеличения размеров кристаллитов [69] и уменьшения шероховатости поверхности [70]. Накопление напряжений в пленках по мере роста за счет образования различного рода дефектов ограничивает применение метода. Однако, несмотря на образование дефектов при росте пленок, идут процессы атомного упорядочения. Кристаллическая структура пленок, нанесенных в условиях низкоэнергетичной ионной бомбардировки при низких температурах подложки, превосходит по качеству пленки, полученные в тех же условиях, но без ионной стимуляции. В ОЦК-решетке ниобия под действием ионной бомбардировки будет усиливаться аксиальная текстура с ориентацией (110). Исследована зависимость кристаллической структуры пленок ниобия от смещения на подложке в процессе их роста [71]. Пленки чистого ниобия

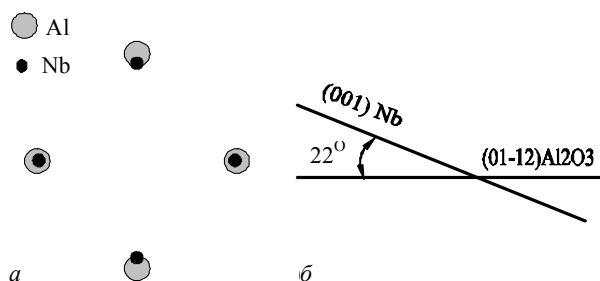


(99,95 %) наносились ВЧ (13,56 МГц) магнетронным распылением. Остаточное давление составляло  $10^{-4}$  Па, рабочее давление аргона – 0,5 Па. Мощность на мишени диаметром 100 мм была 200 Вт. Подложки в процессе роста пленок охлаждались водой. Расстояние между мишенью и подложкой было 100 мм. В процессе 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 [71]. Было исследовано влияние низкоэнергетической ионной бомбардировки на эпитаксиальный рост ниобия на подложке сапфира (01 $\bar{1}2$ ). Как будет показано ниже, такая ориентация сапфира наиболее подходит для роста ниобия с ориентацией (001). Поэтому влияние ионной бомбардировки должно заключаться в ухудшении кристаллического упорядочения в пленке. Чем больше интенсивность ионной бомбардировки, тем более разупорядоченным должен быть рост. На рис. 6.45 показана плоскость (01 $\bar{1}2$ ) сапфира. Атомы алюминия в этой плоскости располагаются почти в прямоугольной узловой сетке с параметрами, близкими к параметрам плоской узловой сетки (001) ниобия. На рис. 6.46 приведено соответствие этих плоских узловых сеток Nb. Атомы алюминия в (01 $\bar{1}2$ ) слева направо: план, под углом 60° и 90°. Кристаллографическое направление текстуры [11 $\bar{1}0$ ] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> параллельно левому изображению. Малые темные шары – алюминий, большие светлые – кислород, два слоя кислорода отличаются тоном. Плоскости (01 $\bar{1}2$ ) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на угол 22°, при котором соблюдается эпитаксиальное соответствие (2,1 %) решеток Nb и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, то проекция ромба из атомов алюминия на эту плоскость будет квадратной. Пленки на нагретые до 600 °С подложки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наносились магнетронным методом при давлении аргона 0,2 Па, мощности магнетрона – 200 Вт (скорость нанесения – 0,33 нм/с). Подложки, перед загрузкой в рабочую камеру, повергались стандартной химической отмывке и сушке в парах изопропилового спирта.

Образец пленки ниобия 1 был получен без смещения. Образец 0 был получен на подложке, предварительно обработанной ионной бомбардировкой (смещение – -20 В, время – 5 мин), но также без применения смещения в процессе роста. Данная процедура называется ионной очисткой и проводится перед открытием заслонки, перекрывающей мишень. Далее были получены образцы пленок на предварительно обработанных ионной бомбардировкой подложках при смещениях -20, -40, -60 и -90 В в процессе роста. Они обозначены, соответственно, 20, 40, 60 и 90. Структурный анализ показал, что образец 1 имеет аксиальную текстуру (110). Его полюсная фигура (110) приведена на рис. 6.47а. Угол  $\alpha$  на полюсной фигуре – угол наклона образца в дифрактометре. Это угол от оси, лежащей на пересечении экваториальной плоскости гониометра и плоскости образца. Угол  $\beta$  – угол поворота образца вокруг нормали к своей поверхности. Два пика, расположенные под углом  $\alpha = 45^\circ$ , соответствуют отражениям



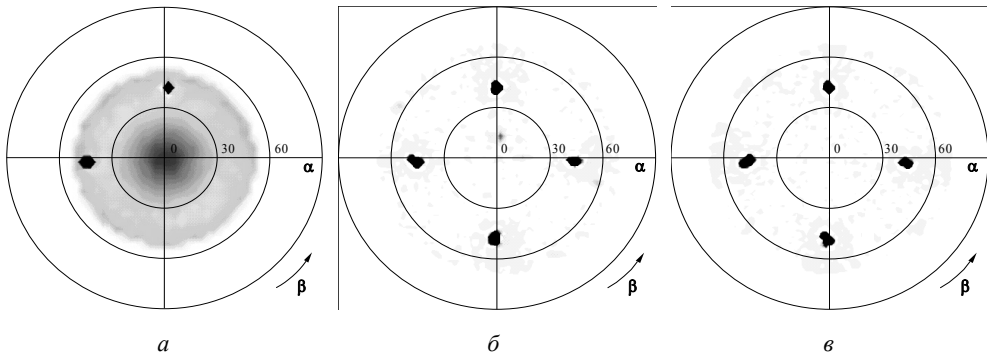
**Рисунок 6.45.** Три вида одного и того же участка поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Атомы алюминия в  $(01\bar{1}2)$  слева направо: план, под углами  $60^\circ$  и  $90^\circ$ . Кристаллографическое направление  $[11\bar{i}0]$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  параллельно левому изображению. Малые темные шары – алюминий, большие светлые шары – кислород, два слоя кислорода отличаются тоном



**Рисунок 6.46.** а) взаимное расположение атомов Al и Nb при условии, что плоскость  $(001)$  параллельна плоскости  $(01-12)$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; б) расположение плоскостей  $(001)$  Nb и  $(01-12)$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  под углом  $60^\circ$  и под углом  $90^\circ$

$(11\bar{i}1)$  подложки, т.к. они находятся близко по углу  $2\theta$  (брегговский угол) к отражению  $(110)$  ниобия, при котором снимались полюсные фигуры. Этот результат говорит о недостаточном качестве химической отмывки. На рис. 6.47б и рис. 6.47в представлены аналогичные полюсные фигуры образцов 0 и 20 соответственно. Видно, что пленки образцов 0 и 20 – эпитаксиальные с ориентацией  $(100)$ , плоскости ниобия почти параллельны поверхности подложки. Все полюсные фигуры «обрезаны» по интенсивности. Полная интенсивность пиков ниобия, находящихся при угле  $\alpha$  около  $45^\circ$ , составляет 200 отн.ед. На полюсных фигурах указан только интервал от 0 (белый цвет) до 3 отн.ед. (черный цвет), чтобы показать имеются или нет в пленке зерна Nb с другой ориентацией. На полюсной фигуре образца 0 (рис. 6.47б) присутствует слабый пик при угле наклона  $\alpha$  около  $15^\circ$ . Он свидетельствует о том, что в данной пленке имеется небольшое количество

кристаллических зерен (из сравнения интенсивностей 1,5 %), ориентированных иначе, чем основное количество зерен. Значит, температуры 600 °С недостаточно для эпитаксиального роста. Но на полюсной фигуре образца 20 (рис. 6.47в) нет других пиков. Нет других пиков и у образцов 40 и 60, т.е. их полюсные фигуры похожи. А у образца 90 снова появляется дополнительный пик, но при



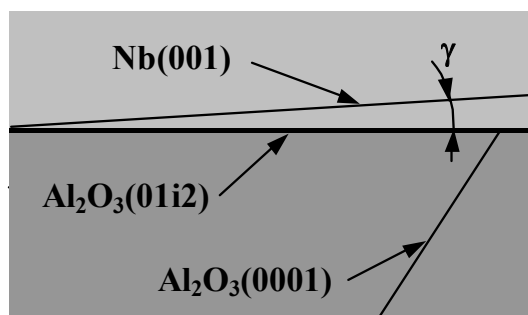
**Рисунок 6.47.** Полюсные фигуры (110) пленок ниобия на подложках  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0112), полученных: а) без ионной очистки, без смещения (образец 1); б) с ионной очисткой, без смещения (образец 0); в) с ионной очисткой, со смещением -20 В (образец 20)

угле наклона  $\alpha$  около  $5^\circ$ . По мере увеличения смещения дифракционный пик (002) изменяется по интенсивности и по полуширине пика в координатах угла поворота  $\beta$  (см. табл. 6.6). При этом также растет угол отклонения кристаллографической плоскости (001) ниобия от поверхности подложки. Это свидетельствует об улучшении кристаллической структуры  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Взаимное расположение кристаллографических плоскостей пленки и подложки представлено на рис. 6.48. Угол  $\gamma$  – это угол отклонения плоскости (001) от поверхности структуры пленки ниобия. Но при дальнейшем увеличении смещения качество кристаллической структуры уменьшается, о чем свидетельствует значительное уменьшение интенсивности пика (002) и увеличение его полуширины. Примечательно, что при смещении -90 В на полюсной фигуре (110) появляется пик, соответствующий ориентации зерен (110), гораздо более близких к поверхности подложки (угол отклонения  $-5^\circ$ ), чем у образца 0. Это подтверждает 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. Сверхпроводящий переход с  $T_c = 9$  К был зафиксирован только у пленки, полученной при -50 В. Наилучшим эпитаксиальным упорядочением обладает пленка, полученная при смещении -20 В. Сверхпроводящие свойства

были исследованы у пленок Nb, полученных на подложках ситалла при смещении 0, -20, -40 и -50 В. Поэтому такая пленка использовалась для наблюдения отдельных вихрей магнитооптическим методом [71] (рис. 6.49). Суть метода [72, 73] 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 мкм, выращенная методом жидкофазной эпитаксии на подложке гадолиний-галиевого граната (ГГГ). Плоскополяризованный свет в микроскопе дважды отражается от плоскости поверхности сверхпроводящего образца, проходя через ВФГ-пленку.

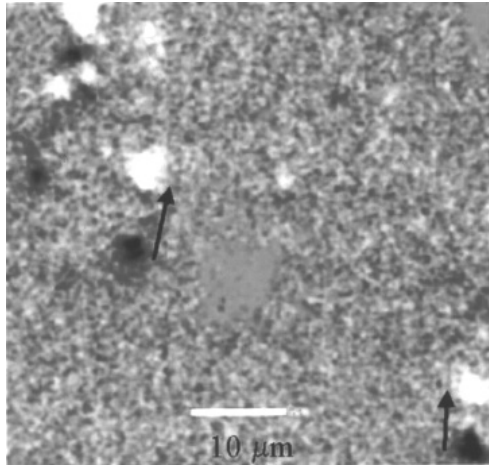
**Таблица 6.6.** Зависимость интенсивности пика (002) и отклонение плоскости (001) от смещения

№ образца	Отклонение плоскости (001) Nb от поверхности подложки, град.	Интенсивность пика (002) Nb при данном угле отклонения, имп./с	Полуширина пика в координатах угла поворота $\beta$ , град.
0	3	21450	10
20	3	22370	7,4
40	4,2	14930	8,4
60	4,8	9590	11



**Рисунок 6.48.** Взаимное расположение кристаллографических плоскостей пленки Nb и подложки  $\text{Al}_2\text{O}_3$

При этом при скрещенных поляризаторе и анализаторе это проявляется в изменении плоскости поляризации света. Плоскость поляризации поворачивается тем больше, чем больше величина магнитного поля в данной точке ВФГ-пленки (коэффициент Фарадея –  $8,3^\circ\text{мкм}^{-1}$  при подаче магнитного поля в 1 Э для длины



**Рисунок 6.49.** Изображение динамики магнитных вихрей в структуре Nb/VFG/GGG, визуализированных с помощью магнитооптического индикатора. Стрелками указано направление движения отдельного вихря. Начальное положение вихрей – темные пятна, конечное – светлые

волны, равной 546 нм). Временной интервал поворота составлял 1 с. Примечательно, что сверхпроводящая пленка Nb толщиной 0,5 мкм наносилась непосредственно на VFG-пленку. Для наблюдения динамики магнитных вихрей структура Nb/VFG/GGG охлаждалась до температуры 5 К и включалось магнитное поле в 20 Э, перпендикулярно ее поверхности. Перемещение магнитных вихрей наблюдалось при изменении величины магнитного поля на 1 Э. Скорость движения вихрей была  $\sim 10$  мкм/с. По-видимому, она определяется скоростью изменения магнитного поля, т.к. вихревой решетки еще нет, а следовательно, мало взаимодействие вихрей между собой. С другой стороны, в пленке Nb должно быть много центров пиннинга. Границы зерен аксиальной пленки Nb, полученной в условиях ионной бомбардировки, имеют более высокое атомное упорядочение в направлении, перпендикулярном оси текстуры. Этим объясняется наличие сверхпроводимости и высокая скорость движения отдельных вихрей.

## § 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной главе рассмотрено влияние низкоэнергетичной ионной стимуляции на плотность и кристаллическую структуру металлических пленок никеля и ниобия. Экспериментально показано, что использование низкоэнергетичной ионной бомбардировки в процессе нанесения металлических пленок приводит к стимулированию роста зерен с определенной ориентацией, параллельной наиболее плотноупакованной плоскости, в данном случае – (110). Используя

монокристаллическую подложку, параметры и ориентация решетки которой соответствуют ориентации пленки, отличной от (110), можно снизить температуру эпитаксии, но применяя низкоэнергетичную ( $\sim 30$  эВ) ионную бомбардировку. Если же осуществлять эпитаксию с ориентацией подложки, соответствующей только получаемой при ионной стимуляции, то температуру удастся понизить довольно значительно. В настоящее время круг материалов, используемых в полупроводниковой технологии, ограничен, в частности, температурой подложки. Обычно она не должна превышать  $200 \div 300$  °С.

Ионная стимуляция в определенном диапазоне энергий ионов приводит к образованию аксиальной текстуры с ориентацией наиболее плотно упакованной плоскости перпендикулярно направлению бомбардировки. Медленное уменьшение ВЧ-смещения на подложке позволяет получать аксиально текстурированные пленки фианита (с осью текстуры [100], перпендикулярной поверхности подложки) на кремниевой подложке. Причем на формирование текстуры пленки фианита не влияет ориентация поверхности кремниевой подложки и ее температура в интервале  $20 \div 500$  °С. Использование продольного ВЧ-поля ( $\omega = 0,78$  МГц,  $E = 3$  кВ/см) в процессе роста пленок фианита на кремнии приводит к формированию аксиальной текстуры с осью [111], перпендикулярной к поверхности подложки. В этом случае ориентация подложки сильно влияет на степень текстурированности пленок. При определенных условиях без приложения ВЧ-смещения растут аксиально текстурированные пленки фианита с осью текстуры [111], ориентированной перпендикулярно поверхности подложки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Bardal A., Matthee Th., Wecker J., Samwer K. Initial stages of epitaxial growth of Y-stabilized  $ZrO_2$  thin films on a-SiO<sub>x</sub>/Si(001) substrates // J. Appl. Phys. – 1994. – V. 75. – № 6. – P. 2902.
2. Fukumoto H., Imura T., Osaka Y. Heteroepitaxial growth of yttria-stabilized zirconia (YSZ) on Si // Jpn. J. Appl. Phys. – 1988. – V. 27. – № 8. – P. 1404.
3. Fork D.K., Fenner D.B., Connell G.A.N., Phillips J.M., Geballe T.H. Epitaxial yttria-stabilized zirconia on hydrogen-terminated Si by pulsed laser deposition // Appl. Phys. Lett. – 1990. – V. 57. – № 11. – P. 1137.
4. Wu X.D., Muenchausen R.E., Nogar N.S., Pique A., Edwards R., Wilkens B., Ravi T.S., Hwang D.M., Chen C.Y. Epitaxial yttria-stabilized zirconia on (1-102) sapphire for YBaCuO thin films // Appl. Phys. Lett. – 1991. – V. 58. – № 3. – P. 304.
5. Dieleman J., van de Riet E., Kools J.C.S. Laser ablation deposition: mechanism and application // Jpn. J. Appl. Phys. – 1992. – V. 31. – P. 1964.
6. Beckers L., Sanchez F., Schubert J., Zander W., Buchal Ch. Epitaxial growth of Y-doped SrZrO<sub>3</sub> films on MgO by pulsed laser deposition // J. Appl. Phys. – 1996. – V. 79. – № 6. – P. 3337.

7. Myoren H., Nishiyama Y., Fukumoto H., Nasu H., Osaka Y. As-grown preparation of superconducting epitaxial  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_x$  thin films sputtered on epitaxially grown  $\text{ZrO}_2/\text{Si}(100)$  // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1989. – V. 28. – № 3. – P. 351.
8. Legagneux P., Garry G., Dieumegard D., Schwebel C., Pellet C., Gautherin G., Sieyka J. Epitaxial growth of yttria-stabilized zirconia films on silicon by ultrahigh vacuum ion beam sputter deposition // *Appl. Phys. Lett.* – 1988. – V. 53. – № 16. – P. 1506.
9. Schieber M., Schwartz M., Koren G., Aharoni E. MOCVD layers of stabilized zirconia on sapphire as a substrate for laser ablated  $\text{YBaCuO}$  thin films // *Appl. Phys. Lett.* – 1991. – V. 58. – № 3. – P. 301.
10. Stamper A.K., Greve D.W., Schlesinger T.E. Deposition of textured yttria-stabilized  $\text{ZrO}_2$  films on oxidized silicon // *J. Appl. Phys.* – 1991. – V. 70. – № 4. – P. 2046.
11. Lee J.W., Schlesinger T.E., Stamper K.A., Migliuolo M., Greve D.W., Laughlin D.E. Characterization of yttria-stabilized zirconium oxide buffer layers for high-temperature superconductor thin films // *J. Appl. Phys.* – 1988. – V. 64. – P. 6502.
12. Osaka Y., Imura T., Nishibayashi Y., Nishiyama F. Evaluation of crystalline quality of  $\text{ZrO}_2$  films on silicon by means of ion-beam channeling // *J. Appl. Phys.* – 1988. – V. 63. – № 2. – P. 581.
13. Fukumoto H., Imura T., Osaka Y., Nishiyama F. Evaluation of crystalline quality of heteroepitaxial yttria-stabilized zirconia films on silicon by means of ion beam channeling // *J. Appl. Phys.* – 1989. – V. 66. – № 2. – P. 616.
14. Schmidt H., Hradil K., Hosler W., Wersing W., Gieres G., Seebock R.J. Epitaxial  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  thin films on sapphire using a Y-stabilized  $\text{ZrO}_2$  buffer layer // *Appl. Phys. Lett.* – 1991. – V. 59. – № 2. – P. 222.
15. Rao M., Souza C.D., Apte P., Pinto R., Gupta L. Microstructural study of yttria-stabilized zirconia buffered sapphire for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  thin films // *J. Appl. Phys.* – 1996. – V. 79. – № 2. – P. 940.
16. Tomaszewski H., Haemers J., Denul J., Roo N. de, Gryse R. de. Yttria-stabilized zirconia thin films grown by reactive r.f. magnetron sputtering // *Thin Solid Films.* – 1996. – V. 287. – P. 104.
17. Horita S., Murakawa M., Fujiyama T. Heteroepitaxial growth of yttria-stabilized zirconia film on silicon by reactive sputtering // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1995. – V. 34. – P. 1942.
18. Fukumoto H., Imura T., Osaka Y. Heteroepitaxial growth of yttria-stabilized zirconia (YSZ) on Si // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1988. – V. 27. – № 8. – P. 1404.
19. Schmidt H., Hradil K., Gieres G., Hösler W., Eibl O. Sputtered  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  thin films on sapphire and silicon substrates using yttria stabilized  $\text{ZrO}_2$  buffer layers // *Phys. C.* – 1991. – V. 180. – № 1/4. – P. 34–37.
20. Palmberg P.W., Rhodin T.N., Todd C.J. Low-energy electron diffraction studies of epitaxial growth of silver and gold in ultrahigh vacuum // *Appl. Phys. Lett.* – 1967. – V. 10. – P. 122.
21. Palmberg P.W., Todd C.J., Rhodin T.N. Role of surface defects in the epitaxial growth of some fcc metals on potassium chloride cleaved in ultrahigh vacuum // *J. Appl. Phys.* – 1968. – V. 39. – P. 4650.

22. Stirland D.J. Epitaxy modifications to evaporated fcc metals induced by electron bombardment of alkali halide substrates // *Appl. Phys. Lett.* – 1969. – V. 15. – P. 86.
23. Stirland D.J. Electron-bombardment-induced changes in the growth and epitaxy of evaporated gold films // *Appl. Phys. Lett.* – 1966. – V. 8. – P. 326.
24. Sharma S.K. Growth of gold films deposited onto NaCl cleaned by ionic bombardment // *Thin Solid Films.* – 1970. – V. 6. – P. 17.
25. Постников В.С., Иевлев В.М., Аммер В.А., Шведов Е.В. – в сб. «Ядерно-радиационная физика и технология». – Тула, 1976. – С. 69.
26. Tokutaka H., Prutton M., Higginbotham I.G., Gallon T.E. The (100) surfaces of alkali halides: II. Electron stimulated dissociation // *Surf. Sci.* – 1970. – V. 21. – P. 233.
27. Глейтер Г., Чалмерс Б. Большеугольные границы зерен / Пер. с англ. – М.: Мир. – 1975. – С. 376.
28. Vergand F., Bonelle C. Variation de la distance interatomique du gadolinium et de l'ytterbium en fonction de la taille des cristallites // *Sol. Stat. Com.* – 1972. – V. 10. – P. 397.
29. Morgan S.P., Morgan D.V. An ion-assisted deposition system for use in the fabrication of submicron dimension device ohmic contacts // *Thin Solid Films.* – 1996. – V. 272. – № 1. – P. 107.
30. Lousa A., Gimeno S. Ion assisted deposition of thin films by substrate tuned radio frequency magnetron sputtering // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 1997. – V. 15. – № 1. – P. 62–66.
31. Shindo W., Ohmi T. Ion energy, ion flux, and ion mass effects on low-temperature silicon epitaxy using low-energy ion bombardment process // *J. Appl. Phys.* – 1996. – V. 79. – № 5. – P. 2347.
32. Yu L.S., Harper J.M.E., Cuomo J.J., Smith D.A. Control of thin film orientation by glancing angle ion bombardment during growth // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 1986. – V. 4. – № 3. – P. 443.
33. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой / Под ред. Р. Бериша. – М.: Мир, 1984. – Вып. 1. – С. 336.
34. Snouse T.W., Haughney L.C. Sputtering of single-crystal copper // *J. Appl. Phys.* – 1966. – V. 37. – P. 700.
35. Whetten T.J., Armstead A.A., Grzybowski T.A., Ruoff A.L. Etching of diamond with argon and oxygen ion beams // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 1984. – V. 2. – № 2. – P. 447.
36. McIntyre P.C., Ressler K.G., Sonnenberg N., Cima M.J. Transmission electron microscopy investigation of biaxial alignment development in YSZ films fabricated using ion-beam assisted deposition // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 1996. – V. 14. – № 1. – P. 210.
37. Sonnenberg N., Longo A.S., Cima M.J., Chang B.P., Ressler K.G., McIntyre P.S., Liu Y.P. Preparation of biaxially aligned cubic zirconia films on pyrex glass substrates using ion-beam assisted deposition // *J. Appl. Phys.* – 1993. – V. 74. – № 2. – P. 1027.
38. Ressler K.G., Sonnenberg N., Cima M.J. The development of biaxial alignment in yttria stabilized zirconia films by ion-beam deposition. // *J. Electron. Mat.* – 1996. – V. 25. – № 1. – P. 35.



39. Iijima Y., Onabe K., Futaki N., Tanabe N., Sadakata N., Kohno O. Structural and transport properties of biaxially aligned  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  films on polycrystalline Ni-based alloy with ion-beam-modified buffer layers // *J. Appl. Phys.* – 1993. – V. 74. – № 3. – P. 1905.
40. Esch S., Bott M., Michely T., Comsa G. Nucleation of homoepitaxial films grown with ion assistance on Pt(111) // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – V. 67. – № 21. – P. 3209.
41. Breeman M., Michely Th., Comsa G. The influence of enhanced nucleation on thin film growth // *Surf. Sci.* – 1997. – V. 370. – P. 193.
42. Smith R. A kinetic Monte Carlo simulation of fiber texture formation during thin film deposition // *J. Appl. Phys.* – 1997. – V. 81. – № 3. – P. 1196.
43. Ying F., Smith R., Srolovitz D. The mechanism of texture formation during film growth: The roles of preferential sputtering and shadowing // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – V. 69. – № 20. – P. 3007.
44. Chopra K.L. Thin film phenomena. – New York: McGraw-Hill, 1969. – P. 844.
45. Бочкарев В.Ф., Горячев А.А., Наумов В.В. Установка для получения тонких пленок методом ионно-плазменного распыления // Патент № 2046840 от 27.10.95 г.
46. Наумов В.В., Бочкарев В.Ф., Горячев А.А. Получение пленок фианита на кремниевой подложке // *Неорганические материалы.* – 1998. – Т. 34. – Вып. 1. – С. 57.
47. Hauge P.S. Polycrystalline silicon film thickness measurement from analysis of visible reflectance spectra // *J. Opt. Soc. Am.* – 1979. – V. 69. – № 8. – P. 1143.
48. Технология тонких пленок: [справочник] / Под ред. Л. Майссела, Р. Гленга / Пер. с англ. – М.: Сов. Радио, 1977. – Т. 2. – С. 662.
49. Никитин С.Н. Гигантское магнетосопротивление // *Соровский образовательский журнал.* – 2004. – Т. 8. – Вып. 2. – С. 92.
50. Wolf S.A., Awschalom D.D., Buhrman R.A., Daughton J.M., von Molnar S., Roukes M.L., Chtchelkanova A.Y., Treger D.M. Spintronics: A spin-based electronics vision for the future // *Science.* – 2001. – V. 294. – P. 1488.
51. Wolf S.A., Chtchelkanova A.Y., Treger D.M. Spintronics – a retrospective and perspective // *IBM J. Res. & Dev.* – 2006. – V. 50. – № 1. – P. 101.
52. Nanomagnetism and spintronics / Ed. by T. Shinjo. – Amsterdam: Elsevier, 2009. – 352 p.
53. Бочкарев В.Ф., Бучин Э.Ю. Влияние электромагнитных полей на процесс формирования сверхтонких FeNi пленок при плазмостимулирующем методе осаждения // *Микроэлектроника.* – 2009. – Т. 38. – Вып. 4. – С. 369.
54. Бочкарев В.Ф., Наумов В.В., Горячев А.А., Хасанов Э.Г., Лебедев А.А., Куницын А.С. Исследование влияния низкоэнергетичной ионной стимуляции на плотность и кристаллическую структуру тонких пленок // *ЖТФ.* – 2001. – Т. 71. – Вып. 8. – С. 92.
55. Akazava H. Synchrotron-radiation-excited epitaxy of Ge with  $\text{GeH}_4$  / Ed. by H. Akazava // *J. Appl. Phys.* – 1996. – V. 79. – № 12. – P. 9396.

56. Глейтор Г., Чалмерс Б. Большеугловые границы зерен / Пер. с англ. – М.: Мир, 1975. – С. 376.
57. Бочкарев В.Ф., Трушин О.С., Горячев А.А. Исследование покрытий из био-керамики, полученных методом плазменного напыления // Неорганические материалы. – 1998. – Т. 34. – Вып. 1. – С. 57.
58. Nakagawa A., Sugiura M., Okabe Y. Substrate bias and pressure effect on formation of YBaCuO thin films in rf magnetron sputtering system // Jpn. J. Appl. Phys. – 1991. – V. 30. – № 6A. – P. 993.
59. Li L., Nowak W.B. Biased magnetron sputter deposition of corrosion resistant Al–Zn alloy thin films // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1994. – V. 12. – № 4. – P. 1587.
60. Misra A., Nastasi M. Limits of residual stress in Cr films sputter deposited on biased substrates // Appl. Phys. Lett. – 1999. – V. 75. – № 20. – P. 3123.
61. Chiu K.F., Blamire M.G., Barber Z.H. Microstructure modification of silver films deposited by ionized magnetron sputter deposition // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1999. – V. 17. – № 5. – P. 2891.
62. Трушин О.С., Бочкарев В.Ф., Горячев А.А., Наумов В.В. Определение средней плотности тонких пленок по данным рентгеновской флюоресцентной спектроскопии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2000. – Т. 66. – Вып. 10. – С. 39.
63. Физические величины: [справочник] / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – С. 412.
64. Strickland B., Roland C. Low-temperature growth and ion-assisted deposition // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 51. – № 8. – P. 5061.
65. Верещака А.С., Третьяков И.П. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. – М.: Машиностроение, 1986. – С. 41.
66. Муминов Р.А., Каримов А.В., Исмаилов Х.Х., Заверюхин Б.И. Акустостимулированная адгезия пленок никеля к кремнию // Поверхность. – 2000. – Вып. 10. – С. 92.
67. Костржицкий А.И., Карпов В.Ф., Кабанченко М.П., Соловьева О.Н. Справочник оператора установок по нанесению покрытий в вакууме. – М.: Машиностроение, 1991. – С. 113.
68. Shi J., Kojima D., Hashimoto M. The interaction between platinum films and silicon substrates: Effects of substrate bias during sputtering deposition // J. Appl. Phys. – 2000. – V. 88. – № 3. – P. 1679.
69. Peng X.L., Barber Z.H., Clyne T.W. Surface roughness of diamond-like carbon films prepared using various techniques // Surf. and Coat. Technol. – 2001. – V. 138. – P. 23.
70. Wildes A.R., Cowley R.A., Ward R.C.C., Wells M.R., Jansen C., Wiren L., Hill J.P. The structure of epitaxially grown thin films: a study of niobium on sapphire // J. Phys.: Condens. Matter. – 1998. – V. 10. – P. 631.
71. Наумов В.В., Бочкарев В.Ф., Горячев А.А., Куницын А.С., Ильяшенко Е.И., Гоа П.Е., Йохансен Т.Х. Влияние низкоэнергетичной ионной бомбардировки на кристаллическую структуру и сверхпроводящие свойства пленок ниобия // ЖТФ. – 2004. – Т. 74. – Вып. 4. – С. 48.

72. Antonov A.V., Gusev M.U., Il'yashenko E.I. Lomov L.C. Issledovanie-90-go-impulsnogo-namagnichivaniya-plyonok-ferritov-granatov-s-anizotropiey-tipolyogkaya-ploskost // Int. Symp. on Magneto-optics «ISMO'91». – USSR, Kharkov, 1991. – P. 70.
73. Goa P.E., Hauglin H., Baziljevich M., Il'yashenko E., Gammel P.L., Johansen T.H. Real-time magneto-optical imaging of vortices in superconducting NbSe<sub>2</sub> // Supercond. Sci. Technol. – 2001. – V. 14. – P. 729.