

## ПОЛУЧЕНИЕ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОК КАРБИДА НИОБИЯ МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО РАСПЫЛЕНИЯ

А.И. Головашкин, Б.Г. Журкин, А.Л. Карузский,  
С.И. Красносвободцев, Е.В. Печень

УДК 537.312.62

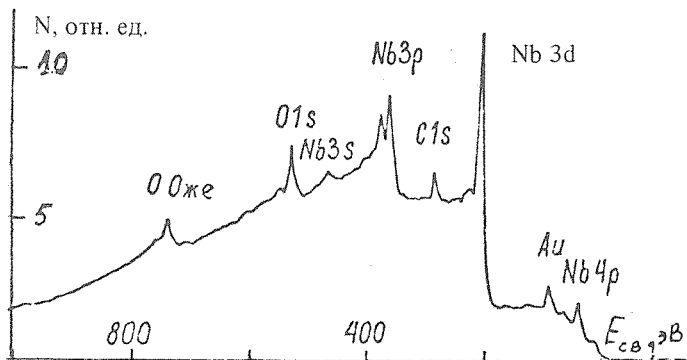
*Методом импульсного лазерного распыления Nb в присутствии органических соединений получены пленки карбида ниобия с совершенной структурой и с высокими для данного соединения значениями температуры сверхпроводящего перехода даже при толщине  $\sim 100 \text{ \AA}$ .*

Большинство сверхпроводящих соединений переходных металлов со структурой В1, в том числе и карбид ниобия, характеризуются сильной зависимостью температуры сверхпроводящего перехода  $T_K$  от состава, которая стремится к максимальному значению при приближении к стехиометрии. Методами порошковой металлургии при приближении состава к стехиометрическому было получено соединение NbC с  $T_K = 11,1 \text{ K}$  /1/. Значение  $T_K$  сверхпроводящих пленок карбида ниобия, приготовленных реактивным катодным распылением, не превышало  $9,6 \text{ K}$  /2/. Термическим разложением органометаллических соединений удалось довести температуру начала перехода в сверхпроводящее состояние у NbC до  $12 \text{ K}$  /3/.

Характерной особенностью лазерного распыления является, в первую очередь, высокая (достигающая нескольких килоэлектронвольт) энергия частиц распыляемого материала, обусловленная большой мощностью лазерного излучения. При использовании импульсных лазеров с модулированной добротностью с плотностью потока энергии электромагнитного излучения на распыляемом участке мишени  $10^8 - 10^{10} \text{ Вт/см}^2$  достигается высокая мгновенная скорость осаждения распыляемого материала (порядка  $10^4 - 10^5 \text{ нм/с}$ ). Энергетический спектр осаждающихся частиц и большая скорость конденсации оказывают существенное влияние на процесс формирования пленок при импульсном лазерном распылении, которое используется для получения сверхтонких монокристаллических полупроводниковых пленок, сверхрешеток, рентгеновских зеркал /4/. Однако возможности его при создании сверхпроводящих пленок на основе тугоплавких переходных металлов пока не выяснены.

В настоящей работе осаждение пленок NbC проводилось методом реактивного лазерного распыления в вакуумной установке с остаточным давлением  $\sim 10^{-6}$  торр, откачиваемой паромасляным насосом. Для распыления ниобия использовался АИГ: Nd<sup>3+</sup>-лазер, работающий в режиме модулированной добротности. Длительность импульса составляла 11 нс, энергия в импульсе  $\sim 0,02$  Дж, частота следования импульсов 50 Гц. Поставщиком углерода служили остаточные углеводороды, присутствующие в напылительной камере. Лазерный луч фокусировался в пятно диаметром  $\sim 250$  мкм, что позволяло получать на поверхности мишени плотность потока  $\sim 10^9$  Вт/см<sup>2</sup>. В качестве материала мишени использовался ниобий высокой чистоты (тройной электронно-лучевой переплавки). Осаждение проводилось на сапфировую подложку, установленную на расстоянии  $1,5 \div 2,5$  см от мишени. Нагрев подложки осуществлялся с помощью танталового нагревателя и контролировался оптическим пирометром с точностью  $\pm 20$  °С. Толщина пленок измерялась на интерференционном микроскопе МИИ-4. Химический элементный анализ проводился методом электронно-спектроскопического химического анализа (ЭСХА). Кривые сверхпроводящего перехода измерялись резистивным четырехконтактным методом. Для контроля использовались две независимые установки. Температура измерялась германиевыми термометрами с точностью 0,1 К.

Сверхпроводящие пленки NbC приготавливались в широком интервале значений средней скорости напыления ( $0,4 \div 10$  Å/с). Толщины пленок варьировались в пределах от 100 до 3000 Å. Наблюдалась слабая зависимость  $T_K$



Р и с. 1. Спектр ЭСХА образца NbC после очистки поверхности ионным пучком, Eсв — энергия связи.

от толщины полученных образцов. Даже полностью прозрачные ультратонкие пленки были сверхпроводящими при температуре выше 10 К. Одним из важных технологических параметров, влияющих на качество образцов, была температура подложки, оптимальное значение которой составляло  $\sim 1100$  °С. Разработанная методика позволяла устойчиво получать пленки карбида ниобия с температурой сверхпроводящего перехода около 12 К. Пленки имели узкие переходы, как правило, шириной не более 250 мК по уровню от 10 до 90% остаточного сопротивления. У лучших образцов ширина перехода составляла 50 мК. Отношение сопротивлений  $R_{300}/R_{\text{ост}}$  монотонно увеличивалось с 1,1 – 1,6 до 2,8 – 3,3 по мере возрастания  $T_K$  пленок от 10 до 12 К.

На рис. 1 представлен спектр ЭСХА образца после того как его поверхность в течение 5 мин подвергалась ионному травлению (ускоряющее напряжение 5 кВ). Присутствие в спектре пиков кислорода указывает на возможность частичного окисления ниобия (в основном, в поверхностном слое). Поскольку полученный спектр не содержит линий азота, а образцы имеют узкие сверхпроводящие переходы, повышенные  $T_K$  не могут быть связаны с образованием нитрида или карбонитрида ниобия. Напыление Nb электронно-лучевым методом при аналогичных условиях (давлении в напылительной камере, температуре подложки, средней скорости и времени напыления) приводило к образованию пленок ниобия с  $T_K \sim 7$  К, в которых карбидная фаза отсутствовала. Таким образом, большое содержание углерода в исследуемых пленках (о чем свидетельствует наличие хорошо разрешенного пика в фотоэлектронном спектре) обусловлено спецификой импульсного лазерного распыления, в первую очередь, высокой энергией распыляемых частиц. При плотности потока излучения на мишени  $\sim 10^9$  Вт/см<sup>2</sup> энергия основной массы нейтральных атомов, число которых превышает 90% от общего числа частиц лазерной плазмы, составляет десятки электронвольт /5/. (Характерные значения энергий атомов при электронно-лучевом испарении на два порядка меньше). Бомбардировка поверхности пленки приводит к увеличению коэффициента прилипания углеводородов. При этом рост карбидной фазы осуществляется за счет обогащенного углеродом поверхностного слоя. В связи с этим удается приблизиться к стехиометрическому составу в пленках NbC, что и определяет, по нашему мнению, их повышенные  $T_K$ . Этот вывод согласуется с данными рентгенографического анализа.

Таким образом, в настоящей работе впервые методом реактивного лазерного распыления получены однородные малодефектные пленки карбида ниобия с максимальными для данного соединения значениями  $T_K$ . Исследования показывают, что специфические условия синтеза способствуют приближению состава NbC к стехиометрическому. Метод реактивного лазерного

распыления представляется перспективным для получения пленок метастабильных соединений стехиометрического состава в случаях, когда в равновесных условиях этот состав не достигается.

Авторы выражают благодарность В.В. Родину за проведение рентгеноструктурного анализа образцов.

Поступила в редакцию 31 июля 1984 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Giorgi A.L. et al. Phys. Rev., 125, 837 (1962).
2. Spitzer H.J. J. Vac. Sci. and Technol., 10, 20 (1973).
3. Sohrauzer G.N., Prakash H. Sol. State Comm., 14, 1259 (1974).
4. Битюрин Ю.А. и др. Электронная промышленность, № 5 – 6, 110 (1981).
5. Миронов В.Е. и др. Препринт ОИЯИ, 9-83-536, Дубна, 1983.