

**МАТЕРИАЛЫ**

УДК 54.063

**НАНОСТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК НИОБИЯ**Н.Г. ЦИРКУНОВА<sup>1</sup>, С.К. ЛАЗАРУК<sup>1</sup>, В.А. УХОВ<sup>2</sup>, В.Е. БОРИСЕНКО<sup>1</sup><sup>1</sup> *Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровка 6, 220013, Минск, Беларусь*<sup>2</sup> *НТЦ "Белмикросистемы" УП "Завод полупроводниковых приборов"  
Корженевского 12, 220108, Минск, Беларусь**Поступила в редакцию 17 апреля 2008*

Исследованы структурные изменения тонких пленок ниобия, нанесенных магнетронным распылением; определена их пригодность для формирования наноразмерных структур с помощью атомного силового микроскопа (АСМ). Изучены структурные изменения в ниобиевых пленках, вызванные примесью железа (10 ат.%). Установлено, что в пределах толщин пленки 15–200 нм этот параметр существенно влияет на зернистость и шероховатость поверхности в отличие от чистых пленок. Показано, что основным ограничением в использовании ниобиевых пленок для формирования наноструктур является образование пленки естественного окисла на их поверхности после извлечения из вакуумной камеры.

*Ключевые слова:* атомно-силовая микроскопия, модификация поверхности, параметры поверхности.

**Введение**

Перспективы использования наноразмерных структур в электронике и других областях привлекают внимание к топографии и свойствам тонких пленок различных материалов. Уменьшение толщины формируемой пленки, особенно металлов, приводит к изменению ее объемной и поверхностной структуры. Структура поверхности является критерием, позволяющим получать информацию о качестве рассматриваемой пленки. Перспективным методом исследования поверхности, в силу целого ряда достоинств, является атомная силовая микроскопия. В частности, это такие достоинства как: возможность вычислять различные характеристики поверхности; возможность работать не только в вакууме, но и на воздухе; возможность получать изображение поверхности с разрешением вплоть до долей ангстрема. Атомно-силовой микроскоп (АСМ) все шире используется не только как инструмент для изучения свойств поверхности твердых тел с атомарным разрешением, но и как инструмент для модификации тонких пленок с целью получения наноразмерных структур, в частности, для формирования одноэлектронного транзистора [1–5]. Чтобы модифицировать тот или иной материал при помощи АСМ, необходимо соблюдать ряд ограничений: поверхность материала должна быть гладкой (шероховатость 0,1–0,4 нм); толщина пленки должна составлять 5–20 нм [6]; для получения максимального разрешения необходимо отсутствие поверхностного окисла [7]. Проведен ряд работ, показывающих возможность локального окисления достаточно толстых пленок металлов [8–10]. Спецификой этой методики является возможность получения соотношения толщины формируемого окисла к его ширине 3:1 и возможность формирования окисла толщиной более 100 нм.

В данной статье представлены результаты исследования структурных изменений в чистых пленках ниобия, нанесенных магнетронным распылением, в зависимости от их толщины и от наличия в них 10 ат.% примеси железа с целью анализа возможности их последующего использования для формирования наноразмерных структур с помощью АСМ. Особый интерес вызывает начальная стадия формирования тонких пленок, начиная с толщины в единицы нанометров, а также динамика изменения степени шероховатости по мере увеличения толщины. Были определены параметры поверхностной структуры, в частности, среднее значение, шероховатость, среднеквадратичное отклонение, оценен размер зерен.

### Методика эксперимента

Пленки ниобия наносили на кремниевую подложку на установке ионно-лучевого и магнетронного распыления (Aspiga, ООО "Изовак", РБ). Режим работы магнетрона — рабочее напряжение 3,8 кВ, ток разряда 200 мА. Держатель подложек не нагревался. Варьирование толщины формируемых пленок достигалось за счет изменения времени процесса нанесения. Было сформировано шесть образцов с толщиной пленки ниобия 15, 30, 50, 100, 150, 200 нм и такое же количество образцов с аналогичными толщинами пленок ниобия, содержащих 10 ат.% железа. Полученные пленки исследовали неразрушающими методами контроля — растровой электронной микроскопией (РЭМ) и АСМ. При визуализации РЭМ использовался прибор ф. Hitachi S-806. Для исследований АСМ применяли зондовую лабораторию NTEGRA Prima (Россия, Зеленоград, NT-MDT). В качестве датчиков использовали кремниевые зонды с радиусом закругления ~10 нм. Сканирование проводили в динамическом режиме на воздухе. Для более точной характеристики поверхности исследование образцов проводили на различных областях сканирования (5×5 мкм, 2,5×2,5 мкм и 1,4×1,4 мкм). Для каждого полученного изображения рассматривались профили поверхности в нескольких сечениях, оценивалась шероховатость, определялись параметры зерна. После неразрушающего контроля, послойным распылением со скоростью 10 нм/мин, определяли состав и толщину пленок с помощью Оже-анализа (Оже-спектрометр РНІ-660 ф. PerkinElmer, США).

### Результаты и обсуждение

Изображения поверхности как чистых (рис. 1,а), так и легированных железом пленок ниобия, полученные с помощью РЭМ, демонстрируют аналогичную, практически гладкую, структуру поверхности для всех толщин пленок. Это связано с тем, что исходная поверхность имеет малые перепады высот, которые не различимы для методик РЭМ.

Изображения, полученные с помощью АСМ, наглядно демонстрируют разницу в поверхностной структуре пленок чистого и легированного железом ниобия. При оценке структуры поверхности рассчитывались параметры, характеризующие рельефность поверхности для всех областей сканирования образцов обеих групп. К основным параметрам относились:

среднее значение профиля — наиболее часто встречающаяся величина отклонения профиля по высоте или наиболее вероятное значение  $\Delta Z$ ;

шероховатость — среднее арифметическое абсолютных значений отклонений профиля в пределах выбранного профиля согласно стандартному определению:

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_i^N Z_i, \quad (1)$$

где  $Z_i$  — измеренное значение высоты элемента поверхности в точке  $i$ ,  $N$  — число точек данных в пределах выбранного профиля;

среднеквадратичное отклонение профиля — среднее квадратичное отклонение шероховатости или флуктуациями в высоте:

$$R_a = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_i^N Z_i^2}. \quad (2)$$

Также с помощью функции обработки изображения Grain Analysis программного обеспечения зондовой лаборатории NTEGRA Prima определяли распределение размера и площади образованных зерен. Количественные значения параметров, характеризующих группы исследуемых образцов, приведены в табл. 1 и 2.

Рост пленки на начальной стадии осаждения при любом процессе осаждения объясняется в рамках модели зародышеобразования [11]. Согласно этой модели, малый размер кристаллитов получается при увеличении числа зародышей новой фазы и низкой подвижности осаждаемых атомов вдоль поверхности подложки.

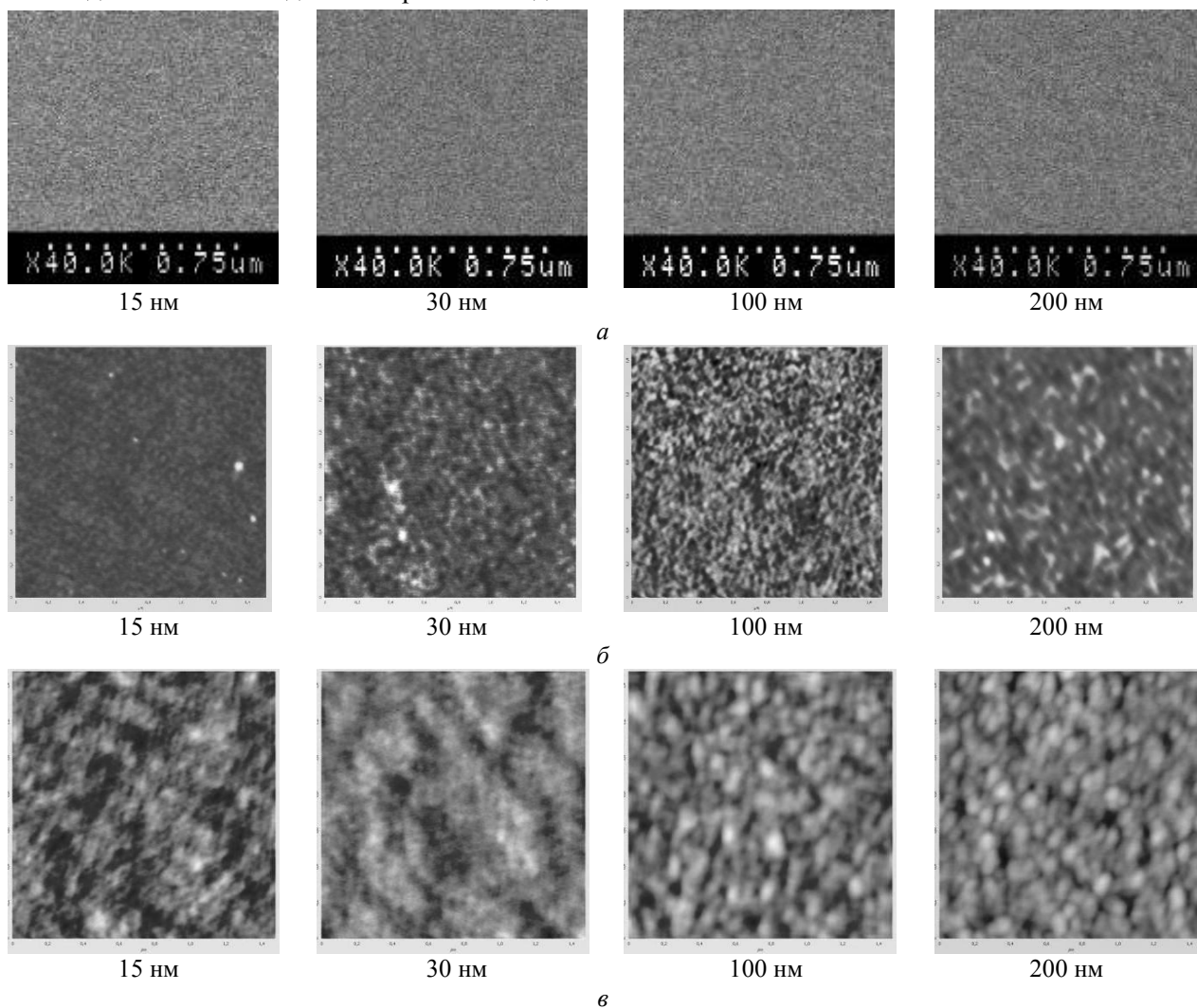


Рис. 1. Топология поверхности чистых пленок ниобия, наблюдаемая с помощью РЭМ (а), с помощью АСМ (размер области 1,4×1,4 мкм) (б) и пленок ниобия, содержащих 10 ат.% железа (размер области 1,4×1,4 мкм) (в)

Таблица 1. Параметры поверхности тонких пленок ниобия

| № пластины                     | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Толщина пленки Nb, нм          | 15      | 30      | 50      | 100     | 150     | 200     |
| Среднее значение профиля, нм   | 0,48541 | 0,34977 | 0,38410 | 0,81373 | 0,72236 | 0,60549 |
| Шероховатость, нм              | 0,10212 | 0,07532 | 0,07853 | 0,10932 | 0,12663 | 0,13473 |
| Ср. кв. отклонение профиля, нм | 0,13190 | 0,09522 | 0,10024 | 0,13830 | 0,15946 | 0,17181 |
| Размер зерна, нм               | 10–30   | 20–30   | 20–30   | 20–30   | 20–30   | 20–40   |

Таблица 2. Параметры поверхности тонких пленок ниобия с добавлением 10 ат.% железа

| № пластины                     | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Толщина пленки Nb, нм          | 15      | 30      | 50      | 100     | 150     | 200     |
| Среднее значение профиля, нм   | 1,32396 | 0,49794 | 0,82746 | 1,09466 | 2,14680 | 2,71129 |
| Шероховатость, нм              | 0,11962 | 0,09492 | 0,11030 | 0,20890 | 0,44118 | 0,55351 |
| Ср. кв. отклонение профиля, нм | 0,16767 | 0,11925 | 0,14888 | 0,26299 | 0,55121 | 0,69244 |
| Размер зерна, нм               | 60–80   | 40–70   | 40–70   | 40–80   | 70–90   | 60–100  |

Характер изменения шероховатости пленок и среднеквадратичного отклонения профиля в зависимости от толщины и соответственно времени их формирования аналогичен для обеих групп. Значения этих параметров возрастают с увеличением толщины формируемой на поверхности пленки. При примерно одинаковых значениях для пленок толщиной 15 нм шероховатость и среднеквадратичное отклонение профиля для пленок ниобия с примесью железа практически в пять раз превышает соответствующие значения для чистого ниобия при толщине пленки в 200 нм. Таким образом, значения этих параметров изменяются незначительно для чистых пленок ниобия, в то время как для пленок с 10 ат.% примесью железа значения возрастают в пять раз с увеличением толщины от 15 до 200 нм.

Интерес представляет изменение среднего значения профиля с увеличением толщины пленки. Мы предполагаем, что первоначальное уменьшение этого значения для обеих групп является результатом сглаживания структуры, сформированной на поверхности благодаря влиянию кремниевой подложки. Далее с увеличением толщины для пленок с примесью среднее значение изменяется, так же как и остальные параметры, и соответственно структура становится более развитой.

Особое внимание следует уделять размерам зерен осаждаемых пленок. Как видно из таблиц, в зависимости от времени магнетронного осаждения размер зерен пленок ниобия составляет от 10 до 100 нм. Как известно, размер зерен тугоплавких металлов, осажденных магнетронным распылением соответствующих мишеней, составляет 20–40 нм [12]. Проведенные исследования показали, что при малых толщинах для чистых пленок ниобия размер зерен уменьшается до 10 нм. Полученный эффект объясняется тем, что при малых толщинах осаждаемая пленка не подвергается заметному термическому разогреву, а при низких температурах перемещение осаждаемых атомов по поверхности подложки минимально. Таким образом, при напылении материала на холодные подложки и отсутствии заметного разогрева поверхности для малых толщин формируемых пленок возможно получение минимального размера зерен (порядка 10 нм). После достижения максимума размер зерна и среднее значение профиля стабилизируются, показывая, что данные параметры являются реальной характеристикой поверхности, и дальнейшее увеличение толщины пленки их изменять не будет.

Противоположный эффект наблюдается при распылении ниобия с добавлением железа. Наличие примеси приводит к увеличению диаметра формируемых зерен, превышающего аналогичный параметр для чистых пленок ниобия в 2–3 раза. В этом случае размер зерна в пленках увеличивается до 100 нм. По всей видимости, полученный результат связан с особенностями металлов с более низкими температурами плавления, размер зерен которых может достигать 100–200 нм [12].

Способность управления размером зерен тугоплавких вентильных металлов позволяет создавать на их основе наноразмерные структуры с заданными электрофизическими свойствами [13].

Исследования с помощью Оже-анализа подтвердили технологически заданные толщины осаждаемых пленок. Также было показано, что как на чистых, так и на легированных железом пленках ниобия после извлечения из вакуумной камеры на поверхности достаточно быстро образуется окисный слой. Полученный оксид по данным рентгеновских исследований имеет кристаллическую структуру [14]. При этом пленка чистого ниобия толщиной в 15 нм прокисляется полностью (рис. 2).

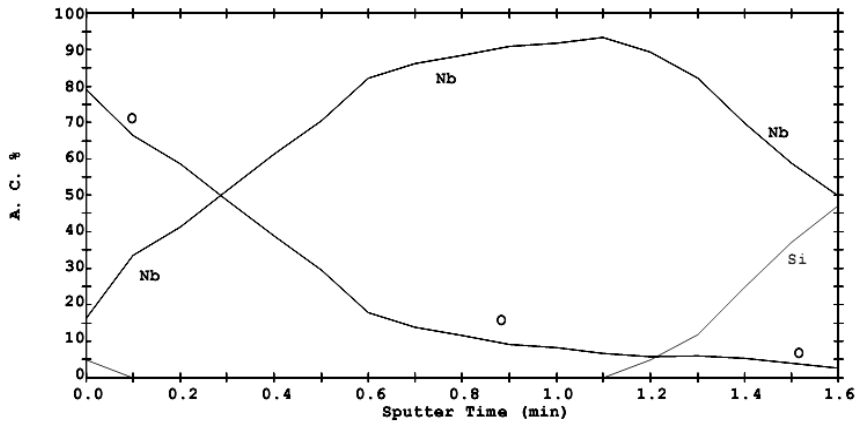


Рис. 2. Распределение компонентов по толщине 15 нм пленки ниобия

Пленки большей толщины под слоем окисла в 15 нм имеют стабильный слой напыленного материала (рис. 3). Пленка естественного окисла тормозит диффузию через него ионов металла и кислорода и, является барьером для дальнейшего окисления, однако с течением времени ее толщина при постоянной температуре может достигать 20 нм. В работе [15] было показано что, пассивация металла путем принудительного выращивания на его поверхности оксида носит более выраженный характер для ниобия и тантала и существенно превосходит пассивацию, связанную с ростом естественной оксидной пленки на поверхности этих металлов при контакте с кислородом воздуха. Поэтому, все процессы, связанные с модификацией тонких пленок чистого ниобия или ниобия с добавлением примеси, должны проводиться без извлечения последнего на воздух и с последующей защитой сформированной структуры.

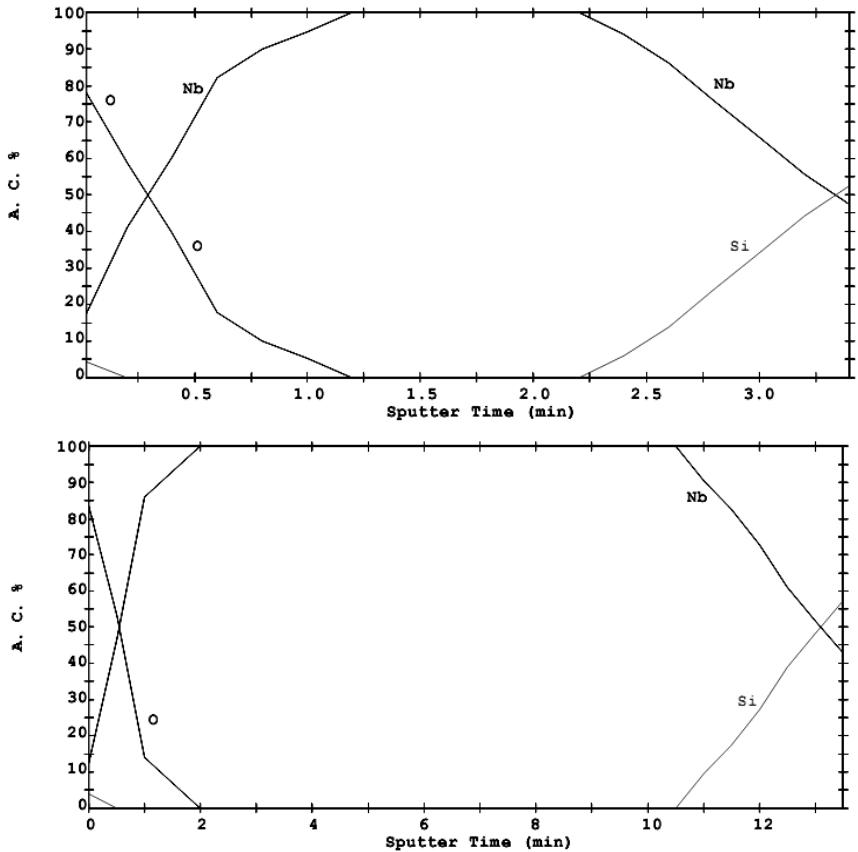


Рис. 3. Распределение компонентов по толщине 30 нм (сверху) и 100 нм (снизу) пленок ниобия

## Заклучение

Наличие примеси железа в пленках ниобия значительно увеличивают шероховатость поверхности, что делает ее непригодной для модификации с помощью зондовых методов. Использование пленок чистого ниобия для формирования наноразмерных структур возможно только без их извлечения из вакуумной камеры, в которой они наносились, в силу быстрого образования на воздухе поверхностного слоя естественного окисла толщиной до 20 нм. Сформированная наноструктура должна быть защищена до извлечения на воздух. Образование естественного окисла позволяет использовать ниобий только для модификации в режиме Tip Induced NanoElectro-Mechanical Modification (TINE&MEMO) [8–10].

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда фундаментальных исследований, совместный проект БФФИ-РФФИ Т06Р-140.

## NANOSTRUCTURE PROPERTIES OF NIOBIUM THIN FILMS

N.G. TSIRKUNOVA, S.K. LAZAROUK, V.A. UHOV, V.E. BORISENKO

### Abstract

Structure of thin niobium films deposited by magnetron sputtering was studied in order to estimate their use for nanostructure fabrication with atomic force microscope (AFM). Thickness of the film in the range of 15-200 nm was found to determine the grain size and the surface roughness. An influence of the film doping with iron (10 %) was also analyzed. Formation of the natural oxide film of the thickness up to 20 nm on the top of the niobium film extracted from the vacuum chamber to air was shown to be the main limiting factor in the nanostructure fabrication with the use of niobium films.

### Литература

1. *Campbell P.M. et al // Physica B. 1996. Vol. 227. P. 315.*
2. *Irmer B., Kehrle M., Lorenz H., Kotthaus P. // Appl. Phys. 1997. Vol. 71. P. 1733.*
3. *Dubios E., Bubendorff J.-L. // Solid-State Electronics. 1999. Vol. 43. P. 1085.*
4. *Dubios E., Bubendorff J.-L. // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 78.*
5. *Matsumoto K. // Scanning Microscopy. 1998. Vol. 12. P. 61.*
6. *Avouris Ph., Martel R., Hertel T. and Sandstrom R. // Appl. Phys. A. 1998. Vol. 66. P. 659.*
7. *Abadal G., Peres-Murano F., Barniol N., Aymerich X. // Appl.Phys. A., 1998. Vol. 66. P. 791–795.*
8. *Sheglov D.V. et al // Phys. Low-Dim. Struct. 2002. Vol. 5/6. P. 239.*
9. *Sheglov D.V., Nastaushev Yu., Latyshev A.V., Aseev A.L. // Int. J. of Nanosci. 2004.*
10. *Sheglov D.V., Latyshev A.V., Aseev A.L. // AIP proceedings, Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques: 12th International Conf. 2003. CP.696.*
11. *Готра З.Ю. Технология микроэлектронных устройств: Справочник. М., 1991.*
12. *Айнспурк Н., Браун Д. Плазменная технология в производстве СБИС. М., 1987.*
13. *Lazarouk S., Xie Z., Chigrinov V., Kwok H.S. // Japanese Journal of Applied Physics. 2007. Vol. 46. Pp. 4390–4394.*
14. *Стариков В.В., Сердюков А.А., Старикова С.Л. // Харьковская научная ассамблея ISPM-8. С. 164–167.*
15. *Майселл Л. и др. Технология тонких пленок: Справочник. М., 1977.*