

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 539.23

## СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПЛЕНОК Ta, ПОЛУЧЕННЫХ В РАЗРЯДЕ С ОСЦИЛЛИРУЮЩИМИ ЭЛЕКТРОНАМИ СО СМЕЩЕНИЕМ

Г. В. Смирницкая, В. В. Бибикина, Е. В. Лихущина

*(кафедра общей физики для естественных факультетов)*

Изучена структура тонких пленок Ta в разряде с осциллирующими электронами при отрицательном напряжении смещения (в диапазоне  $V_d = 0 \div 90$  В) в атмосфере Kг ( $p_{Kг} \approx 10^{-5}$  Торр). Обсуждается механизм взаимодействия медленных ионов Kг<sup>+</sup> с атомами металла. Получены зависимости скорости напыления, концентрации газа в пленках, параметров элементарной ячейки, размеров областей когерентного рассеяния и микронапряжений в пленках от  $V_d$ . Обнаружено существование двух фаз:  $\alpha$ -Ta и  $\beta$ -Ta, процентное содержание которых зависит от напряжения смещения.

В ряде работ [1–6] сообщалось, что при определенных условиях напыления (отрицательное смещение, наличие примесей, выбор материала подложки) наряду с ОЦК  $\alpha$ -Ta ( $a = 3.3058$  Å) появляется тетрагональная модификация ОЦТ  $\beta$ -Ta ( $a = 5.34$  Å,  $c = 9.94$  Å). Плотность  $\alpha$ -Ta составляет  $\rho_\alpha = 16.6$  г/см<sup>3</sup> (2 атома на элементарную ячейку), для  $\beta$ -Ta плотность  $\rho_\beta = 16.9$  г/см<sup>3</sup> (16 атомов на элементарную ячейку) [4]. Единого мнения о причине формирования  $\beta$ -Ta нет. В одних работах  $\beta$ -Ta считается примесной фазой [1, 3], в других — полиморфной [2, 4, 5].

В настоящей работе напыление пленок Ta на стеклянные подложки проводилось в разряде с осциллирующими электронами при анодном напряжении 2 кВ,  $H = 320$  Э,  $p_{Kг} \sim 10^{-5}$  Торр, разрядном токе  $\sim 4 \div 6$  мА. На подложки, расположенные за щелями анода, подавалось отрицательное относи-

тельно анода напряжение смещения  $V_d$  ( $0 \div 90$  В). Откачка системы производилась цеолитовым и магниторазрядным насосами, давление остаточных газов составляло  $\sim 10^{-7}$  Торр.

Толщина пленок измерялась микроинтерферометром МИМ-7 и варьировалась от 3000 до 7000 Å. Содержание Kг в пленках определялось омегатроном ИПДО-1.

В процессе нанесения пленок на подложку поступают: поток распыленных атомов металла; электроны из разряда; поток энергичных нейтралов инертного газа, отраженных от катода, а при подаче отрицательного смещения — также поток медленных ионов из разряда. Измерения показали, что поток (количество) атомов металла на 1 см<sup>2</sup> за 1 с составляет  $\sim 10^{14} \div 10^{15}$ ; поток нейтралов  $\sim 10^{12}$ , а поток ионов в зависимости от  $V_d$  изменяется от  $10^{11}$  до  $10^{14}$ , причем на вольт-амперной характеристике

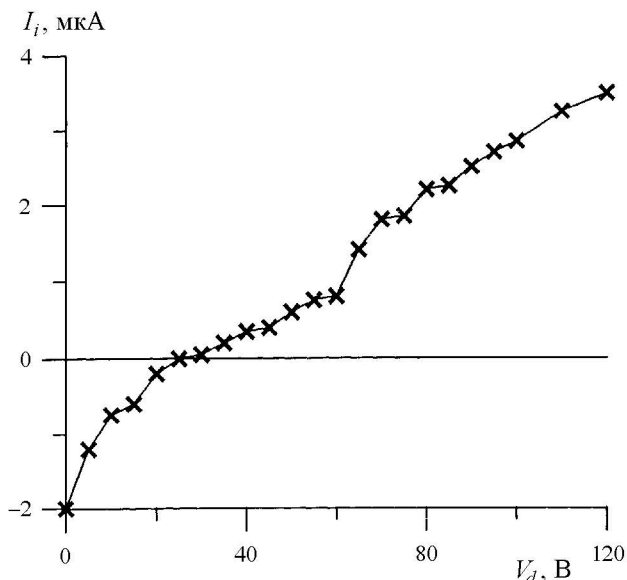


Рис. 1. Зависимость ионного тока  $I_i$ , поступающего на подложку, от потенциала смещения  $V_d$

(рис. 1) наблюдаются ступеньки (с интервалом приблизительно 15 В) относительно друг друга, что говорит о существовании дискретных областей ионизации вблизи анода.

Ионы, бомбардирующие пленку, могут вызывать разные эффекты. При энергии меньше пороговой они способны образовывать точечные дефекты, являющиеся центрами конденсации и зародышеобразования, которые стимулируют рост пленки [7, 8]. В зависимости от величины потока ионов и их энергии, а также от расположения точечных дефектов в растущей пленке возможны изменения не только периода решетки, но и симметрии элементарной ячейки, например переход кубической решетки в тетрагональную [9].

При энергии ионов близкой к пороговой или большей вырывание атомов металла приводит к обратному распылению, уменьшению скорости напыления и увеличению содержания атомов инертного газа в пленке. Эти процессы также отражаются на структуре и субструктуре пленок.

Зависимости скорости нанесения пленки на единицу разрядного тока ( $S$ ) и содержания газа в пленке ( $C_{Kг}$ ) в зависимости от напряжения смещения  $V_d$ , как хорошо видно из рис. 2, *a*, осциллируют в противофазе друг с другом. Оценка пороговой энергии для Ta при облучении ионами Kг по формуле, выведенной в работе [10] с учетом неупругих потерь и отношения масс  $M_2/M_1$  ( $M_2$  — масса атома металла,  $M_1$  — масса иона газа):

$$E_{th} = U_0 [1.9 + 3.8(M_2/M_1)^{-1} + 0.134(M_2/M_1)^{1.24}] ,$$

где  $U_0$  — энергия связи, приводит к значению  $E_{th} = 33$  эВ.

Первый заметный минимум  $S$  наблюдается при  $V_d = 40$  В (см. рис. 2, *a*). Учитывая, что максималь-

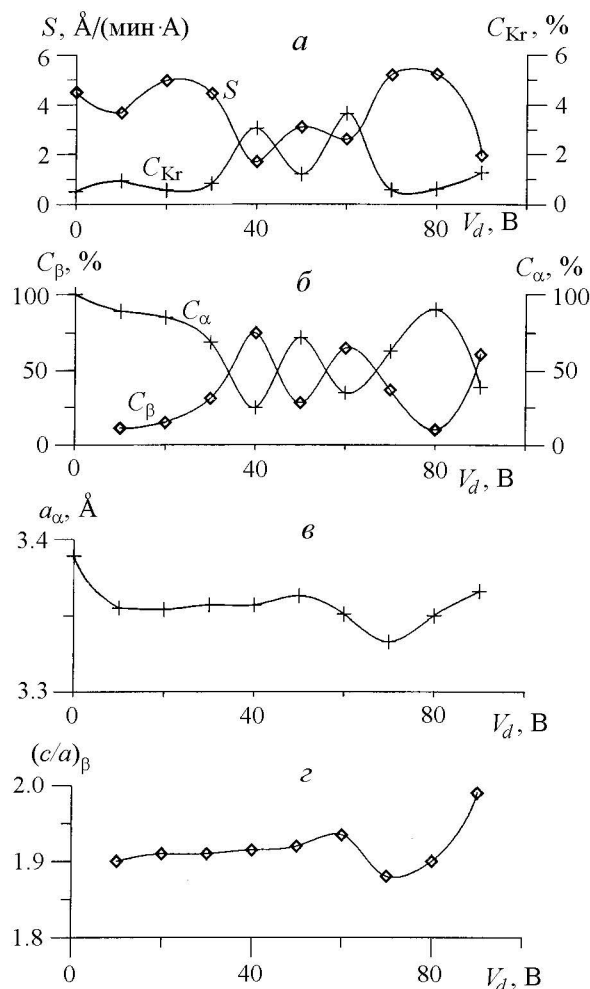


Рис. 2. Скорость нанесения пленки  $S$  и содержание Kг в пленке  $C_{Kг}$  (*a*), концентрация  $\beta$ -Та и  $\alpha$ -Та (*b*); параметр элементарной ячейки  $a$  для  $\alpha$ -Та (*c*) и отношение  $c/a$  для  $\beta$ -Та (*z*) как функции напряжения смещения  $V_d$

ная энергия, переданная ионами атомам пленки, рассчитывается по формуле

$$E_{max} = 4(M_1 M_2) / (M_1 + M_2)^2 E_i ,$$

где  $E_i$  — энергия иона, для  $E_i = 40$  эВ получаем  $E_{max} = 34.6$  эВ, т.е. величина  $E_{max}$  близка к пороговому значению  $E_{th}$ . Атом, приобретший энергию, превышающую пороговую, покидает свое место в решетке. В результате образуется вакансия. Также могут возникать другие виды дефектов: дислокации, дефекты упаковки, границы зерен. Всякий раз, когда цепочка столкновений пересекает неоднородность в структуре решетки, последний атом регулярного ряда легко может превратиться в межузельный, а на его месте возникает вакансия [11].

Точечные дефекты, возникающие при облучении, имеют тенденцию образовывать скопления, например, межузельных атомов и вакансий, а последние создают поры. Поскольку атомный радиус  $R_{Kг} = 1.98$  Å, а  $R_{Ta} = 1.46$  Å, то, по-видимому, атомы Kг по границам зерен проникают в поры. При  $E_i \geq E_{th}$  концентрация Kг в пленке возрастает. Каждый очередной минимум на кривой  $S(V_d)$

возникает, когда энергия ионов, соответствующая данной области значений  $V_d$ , достигает порогового значения. Опыты показали, что температура подложки  $T$  при напылении пленок не превышала  $70^\circ\text{C}$ , т.е. осаждение пленок происходило в условиях переохлаждения (при  $T/T_{\text{melt}} < 1/3$ ). Высокая кинетическая энергия конденсирующихся частиц, их наклонное падение на подложку (наличие тангенциальной компоненты скорости в плоскости пленки) способствуют слиянию зародышей определенной ориентации, отвечающих минимуму свободной энергии и образованию текстур. Особенностью разряда с осциллирующими электронами является то, что конденсирующиеся частицы поступают из двух источников (катодов), расположенных симметрично относительно анода. Это приводит к возникновению аксиальных текстур с осью, ориентированной нормально к поверхности подложки. Все пленки были текстурированы по направлению  $[110]$ .

Структурные исследования проводились в монохроматизированном  $\text{Cu-K}\alpha$  излучении. При отсутствии напряжения смещения ( $V_d = 0$ ) наблюдались рефлексы (110), (112), (202) ОЦК  $\alpha$ -Та. При  $V_d \geq 10$  В наряду с  $\alpha$ -Та появлялись рефлексы, относящиеся к плоскостям (200), (202) тетрагональной фазы ОЦТ  $\beta$ -Та. На рис. 3 представлены фрагменты дифрактограмм для пленок, напыленных при разных значениях  $V_d$ . Рефлекс при  $2\theta = 37.67^\circ$  соответствует плоскости (110)  $\alpha$ -Та. Рефлексы при  $2\theta = 33.57^\circ$  и  $37.60^\circ$  относятся к плоскостям (200) и (202)  $\beta$ -Та.

Относительная объемная концентрация  $\beta$ -фазы определялась по отношению интегральной интенсивности всех линий  $\beta$ -Та к интегральной интенсивности всех линий  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз Та с учетом толщины пленки. Из рис. 2, б видно, что соотношение между  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазами зависит от  $V_d$  и носит колебательный характер. При  $V_d < 10$  В в пленке

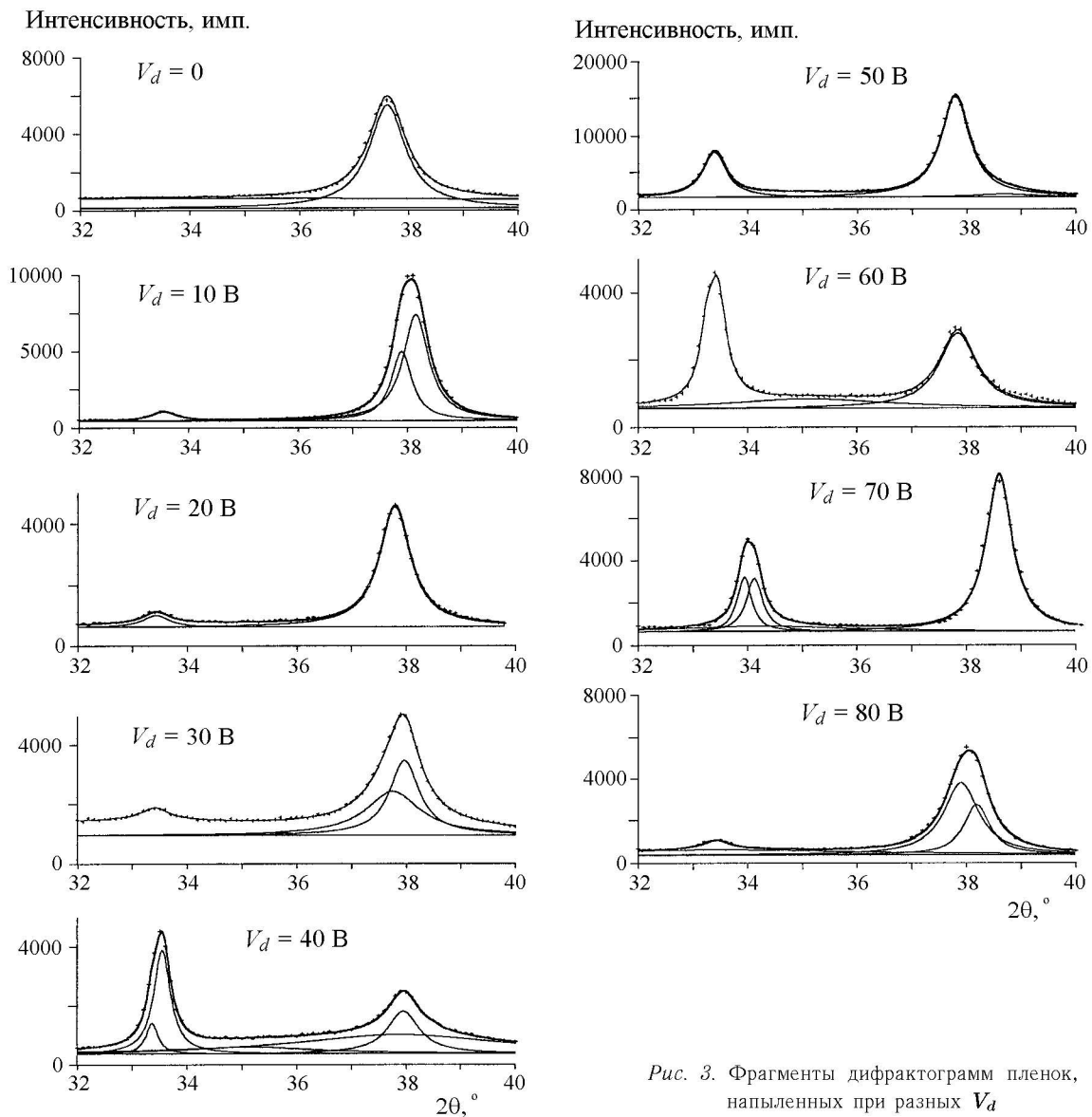


Рис. 3. Фрагменты дифрактограмм пленок, напыленных при разных  $V_d$

преобладает  $\alpha$ -Та. При  $V_d = 10 \div 20$  В энергия и плотность потока ионов способствуют формированию  $\beta$ -фазы Та, концентрация  $\beta$ -Та растет, а  $\alpha$ -Та падает. Появление  $\beta$ -структуры возможно не только на стадии зарождения, но и в процессе роста в результате облучения ОЦК решетки  $\alpha$ -Та медленными ионами Кг.

Концентрация  $\beta$ -Та в пленках, как видно из рис. 2, б, максимальна при энергиях ионов, близких к пороговым значениям. В работе [12] показано, что полиморфные превращения сопровождаются разрывом связей, перестройкой электронной системы и как следствие образованием новой структуры кристалла. В нашем случае при энергиях ионов, близких к пороговым значениям, имеет место разрыв связей и отрыв поверхностных атомов (величина  $S$  уменьшается). Наряду с упругими взаимодействиями ионов с атомами металла существенную роль играют и неупругие взаимодействия, вызывающие возбуждение атомов. Этот процесс носит резонансный характер и имеет вероятность, осциллирующую при изменении энергии ионов [8]. Если энергия незаполненного основного атомного уровня налетающего иона отличается от энергии одного из уровней внутренних оболочек атомов твердого тела менее чем на 10 эВ, то происходит возбуждение атома твердого тела. В случае  $\alpha$ -Та и  $\text{Kг}^+$  имеем:  $E_{M1} = 7.28$  эВ,  $E_{M2} = 12.7$  эВ и  $E_{\text{Kг}^+} = 13.9$  эВ. Следовательно, ион Кг может изменить конфигурацию одной из электронных оболочек  $\alpha$ -Та и способствовать образованию  $\beta$ -Та. При этом сам ион, потеряв энергию, внедряется в кристаллическую решетку. Положения максимумов концентрации  $C_\beta$  и  $C_{\text{Kг}}$  (см. рис. 2, а и б) совпадают. Осциллирующая зависимость  $C_\beta(V_d)$  может быть связана также с резонансным взаимодействием ионов с кристаллической решеткой.

На рис. 2, в и г показаны изменения параметров элементарной ячейки  $\alpha$ -Та и  $\beta$ -Та как функции  $V_d$ . Значения параметров решеток несколько больше, чем для объемных образцов, что, по-видимому, связано с внедрением атомов Кг в решетку Та. Параметр  $a$  для  $\alpha$ -Та и отношение  $c/a$  для  $\beta$ -Та при изменении  $V_d$  до 60 эВ остаются постоянными в пределах ошибок измерений ( $\pm 0.02$  Å). При  $V_d > 60$  эВ, по-видимому, нарушение моноэнергетичности ионного пучка (наличие ионов более высоких энергий) и увеличение дозы ионного облучения приводят к образованию пор и изменению зависимостей параметров решетки от  $V_d$ . Вследствие этого появляются искажения ОЦТ решетки  $\beta$ -Та по направлению  $c$ .

Облучение пленки ионами отражается и на субструктуре пленок. Для определения средних размеров блоков когерентного рассеяния  $L$  в направлении, перпендикулярном к поверхности пленки, и средних величин микродеформаций  $\epsilon = \langle \Delta d/d \rangle$

измерялись интегральные ширины рентгеновских дифракционных линий, относящиеся к двум порядкам отражений от кристаллических плоскостей  $\{hkl\}$ , и соответствующие ширины линий эталона. Значения  $L$  и  $\epsilon$  рассчитывались по методу тройной свертки. Профили как экспериментальных линий образца, так и эталона аппроксимировались функцией Коши [13].

Размеры областей когерентного рассеяния  $L$  и микродеформации  $\epsilon$  для  $\beta$ -Та определялись по направлению [200]. Расчеты показали, что значение  $L_\beta$  изменяется в пределах от 500 до 1200 Å, а микродеформации — в пределах  $(4.5 \div 6.5) \cdot 10^{-3}$ . При энергиях ионов меньше  $E_{\text{тн}}$  наблюдаются высокие значения  $\epsilon_\beta$  и низкие значения  $L_\beta$ , что говорит о высокой плотности дислокаций. При энергии ионов больше  $E_{\text{тн}}$  наблюдаются рост  $L_\beta$  и уменьшение  $\epsilon_\beta$ , что связано с отжигом дефектов при этих значениях потоков и энергиях ионов.

Нижний предел плотности дислокаций, образующих межблочные границы, можно оценить из соотношения [9]

$$\rho = \frac{3}{\langle L \rangle^2}.$$

Для  $\beta$ -Та получаем

$$\rho_\beta = 3 \cdot 10^{10} \div 1.2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}.$$

Выявить зависимость  $L$  от толщины пленок не удалось из-за большой толщины последних. Для линии (110)  $\alpha$ -фазы размеры областей когерентного рассеяния  $L$  значительно меньше (от 120 до 800 Å), чем для  $\beta$ -фазы, и изменяются только в интервале  $V_d = 10 \div 40$  В; при больших значениях  $V_d$  значения  $L$  достигают постоянной величины. Нижний предел плотности дислокаций для  $\alpha$ -фазы равен

$$\rho_\alpha = 1.2 \cdot 10^{11} \div 3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2},$$

т. е. на порядок выше, чем для  $\beta$ -Та.

Микродеформации  $\epsilon$  для  $\alpha$ -Та изменяются незначительно и имеют среднее значение около  $6 \cdot 10^{-3}$ .

Следует заметить, что  $\beta$ -Та является устойчивой фазой. Дифрактограммы пленок, находящихся в атмосфере в течение двух лет, показали те же результаты в пределах ошибки измерений.

## Выводы

1. При напылении пленок Та в разряде с осциллирующими электронами со смещением наряду с ОЦК-фазой  $\alpha$ -Та обнаружена устойчивая фаза ОЦТ  $\beta$ -Та. Образование  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз связано с упругими и неупругими взаимодействиями ионов инертного газа с атомами металла.

2. Концентрации  $\beta$ -Та и  $\alpha$ -Та в пленках являются осциллирующими функциями от  $V_d$  и зависят от

энергии и плотности ионных потоков, облучающих пленку. Осцилляция связана с наличием в разряде вблизи анода дискретных областей ионизации.

3. Показано, что  $\alpha$ -фаза Ta обладает большей дисперсностью, чем  $\beta$ -фаза Ta.

Авторы выражают искреннюю благодарность Г. Е. Горюнову за помощь при проведении экспериментов.

#### Литература

1. Read M.H., Altman C. // J. Appl. Phys. Lett. 1965. 7. P. 51.
2. Burbank R.D. // J. Appl. Cryst. 1973. 6. P. 217.
3. Feinstein L.G., Hutterman R.D. // Thin Solid Films. 1973. 16. P. 129.
4. Westwood W.D., Waterhouse N., Wilcox P.S. // Ta-Thin Films. L.: Acad. Press, 1973. P. 11.
5. Wilcox P.S., Westwood W.D. // Can. J. Phys. 1971. 49. P. 1543.
6. Hoogeveen R., Moske M., Geisler H., Samwer K. // Thin Solid Films. 1996. 275. P. 203.

7. Stelmack L.A., Thurman C.T., Thompson G.K. // Phys. Rev. 1989. B37/38. P. 787.
8. Гусева М.Б. // Изв. АН. СССР, сер. физ. 1986. 50, № 3. С. 459.
9. Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.Ш. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. М.: Наука, 1972.
10. Matsunami N., Yamasura Y. // Atomic Data and Nucl. Data Tables. 1984. 31. P. 1.
11. Лейшак К. Взаимодействие излучения с твердым телом и образование элементарных дефектов. М.: Атомиздат, 1979.
12. Павлов Е.В. Ионная имплантация в полупроводниках и других материалах. Вильнюс, 1985.
13. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1972.

Поступила в редакцию  
22.11.00

УДК 537.622.5

## СООТНОШЕНИЕ ОБМЕННОЙ И РЕЛЯТИВИСТСКОЙ ЭНЕРГИЙ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ЛИНЕЙНЫЙ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В АНТИФЕРРОМАГНЕТИКЕ $\text{Cr}_2\text{O}_3$

С. С. Кротов, А. В. Лисняк

(кафедра общей физики для естественных факультетов;  
кафедра квантовой статистики и теории поля)

E-mail: alisniak@mail.ru

В рамках феноменологического подхода рассмотрен линейный магнитоэлектрический (МЭ) эффект в  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Показано, что продольная часть (в случае, когда внешнее поле параллельно оси третьего порядка) МЭ-эффекта в  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  обусловлена обменным взаимодействием, а поперечная — релятивистским, и на этой основе объяснено изменение тензора МЭ-эффекта  $\alpha_{ij}$  при спин-флоп-переходе, а также найдены отличные от нуля в спин-флоп-фазе  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  компоненты вектора тороидального момента  $\mathbf{T}$ .

Более ста лет назад Пьер Кюри впервые высказал идею о возможности индукции электрической поляризации магнитным полем и соответственно намагничивания — электрическим [1]. Но лишь после привлечения в физику твердого тела идей «магнитной симметрии» Ландау и Лифшиц (см. [2]) выдвинули предположение о том, что в некоторых веществах в принципе возможен магнитоэлектрический (МЭ) эффект, т.е. наличие в свободной энергии линейного по электрическому и магнитному полям члена. В работе Дзялошинского [3] содержался уже и конкретный пример магнитоэлектрика — антиферромагнетика  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Несмотря на то что МЭ-эффект давно известен и дает заманчивую с точки зрения его приложений возможность влиять через магнитную составляющую системы на ее электрические свойства и наоборот, этот эффект до

сих пор не нашел значимого применения в технике, в частности, из-за относительно малой величины энергии соответствующего взаимодействия. Тем не менее изучение МЭ-эффекта по-прежнему привлекает внимание исследователей во всем мире [4].

До сих пор одним из наиболее изученных МЭ-материалов является  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , в котором МЭ-эффект был предсказан исходя из инвариантности МЭ-части термодинамического потенциала ( $F_{ME} = -\alpha_{ij}E_iH_j$ , где  $E_i$  и  $H_j$  — компоненты электрического и магнитного полей соответственно,  $i, j = x, y, z$ ) относительно операции преобразований магнитного класса  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ :  $E$ ,  $2C_3$ ,  $3U_2$ ,  $IR$ ,  $2S_6R$ ,  $3\sigma_dR$ , где  $E$  — тождественное преобразование,  $C_3$  — поворот вокруг вертикальной оси симметрии третьего порядка,  $U_2$  — поворот вокруг горизонтальной оси второго порядка,  $I$  —