

02,13

## Влияние ионного облучения на свойства тонких сверхпроводящих пленок NbN

© Б.А. Гурович<sup>1</sup>, К.Е. Приходько<sup>1,2,¶</sup>, Л.В. Кутузов<sup>1</sup>, Б.В. Гончаров<sup>1</sup>, Д.А. Комаров<sup>1</sup>,  
Е.М. Малиева<sup>1</sup>, Г.Ю. Голубев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва, Россия

¶ E-mail: prihodko\_ke@nrcki.ru

Поступила в Редакцию 17 апреля 2023 г.

В окончательной редакции 17 апреля 2023 г.

Принята к публикации 11 мая 2023 г.

Показано, что смешанное ионное облучение тонкой пленки NbN до флюенса  $8.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , меньшего, чем оптимальный ( $10 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ), может быть использовано при создании криогенных интегрированных сопротивлений в том случае, если значения рабочих токов устройства больше, чем все характерные токи переходов для облученных и стабилизированных отжигом пленок. При этом реализуются меньшие значения сопротивления на квадрат, что позволяет создавать меньшие значения номиналов интегрированных сопротивлений. Продемонстрировано, что отжиг облученной пленки при температуре  $600^\circ\text{C}$  приводит к частичному возврату сверхпроводящих свойств и сопровождается появлением двух сверхпроводящих переходов при плотностях критического тока  $0.45 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$  и  $1 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$ , что необходимо учитывать при необходимости применения стабилизирующего отжига при повышенной температуре.

**Ключевые слова:** тонкие сверхпроводящие пленки NbN, ионное облучение, критические токи сверхпроводящих пленок, влияние облучения на сверхпроводящие свойства пленок NbN.

DOI: 10.21883/FTT.2023.07.55831.24Н

### 1. Введение

В НИЦ „Курчатовский институт“ в последние годы проводятся работы по созданию основных логических элементов для разрабатываемых классических криогенных компьютеров [1]. Основу логических элементов составляют нанопровода из NbN с интегрированными участками нормального металла, которые формируются под действием ионного облучения соответствующих сегментов нанопроводников через окна в маске, созданные методами электронной литографии. Режимы облучения (энергия ионов, флюенс облучения, состав пучка) для создания интегрированных сопротивлений выбираются экспериментально так, чтобы после облучения и проведения стабилизирующего отжига вольт-амперная характеристика пленки при рабочей температуре устройства имела линейный вид и была стабильной во времени [2]. Ранее нами было показано, что под действием облучения до определенных доз образуется новая кристаллическая фаза NbNO за счет частичной замены атомов азота на атомы кислорода в NbN в ходе облучения [3].

Поскольку вопрос о временной стабильности характеристик создаваемых под действием облучения сопротивлений, интегрированных в сверхпроводящие нанопровода, является важным и определяет стабильность характеристик создаваемых устройств, были выполнены исследования зависимости сформированных номиналов от времени выдержки при комнатной температуре. Эти

исследования показали, что сопротивление суммарно увеличивается примерно на 20% с течением времени; максимальная скорость роста наблюдается сразу после их изготовления, затем скорость роста сопротивления уменьшается и падает до нуля, т.е. созданное сопротивление достигает насыщения. Поскольку стабилизация номиналов сопротивлений путем их выдержки при комнатной температуре представляется неудобной с практической точки зрения, используются стабилизирующий отжиг, ускоряющий процесс выхода номинала на насыщение. Температура отжига ( $200^\circ\text{C}$ ) выбирается так, чтобы она не превышала используемые в технологическом цикле температуры, а длительность отжига обеспечивает требуемое достижение стабилизации свойств. При создании многослойных устройств, стабилизирующий отжиг используется однократно для всех интегрированных сопротивлений в разных слоях.

Для криогенных схем, работающих на больших частотах, часто требуется создать резистор малого номинала, например  $50 \Omega$  для согласования линий передачи сигнала с измерительной аппаратурой. Для этой цели желательно, чтобы материал после облучения обладал как можно меньшим значением сопротивления на квадрат для минимизации геометрических размеров резисторов малого номинала. С точки зрения использования преобразования свойств сверхпроводящей пленки в металл под действием ионного облучения, такое требование означает, что нужно применять минимально возможные

дозы облучения, поскольку сопротивление облученных пленок на квадрат увеличивается с ростом дозы [2].

Также необходимо учитывать, что при использовании стандартных параметров создания интегрированных сопротивлений под действием облучения на открытых участках сверхпроводящего нанопровода, между ним и сверхпроводящим проводом всегда присутствует переходная зона, обусловленная наличием профиля в защитной маске из резиста, вследствие чего в переходной области сверхпроводник получает промежуточную дозу, меньшую, чем максимальная на открытых участках сверхпроводника.

Как известно, протекание процесса селективного замещения атомов азота на атомы кислорода под действием смешанного ионного облучения требует определенной термической активации как выхода выбитых атомов азота на стоки с последующим удалением в вакуум, так и для движения вглубь пленки атомов кислорода, замещающих выбитые атомы азота [4]. Несмотря на увеличения величины сопротивления на квадрат после отжига, линейность вольт-амперной характеристики сохраняется после отжига и созданное таким образом интегрированное сопротивление является стабильным и не изменяется со временем. Поэтому использование облучения до определенной дозы в сочетании со стабилизирующим отжигом при умеренной температуре (200°C) дает хороший результат при изготовлении интегрированных сопротивлений в процессе создания многослойных криогенных логических устройств [1].

Целью настоящей работы была демонстрация возможности применения доз облучения меньших, чем обычно используются при создании интегрированных сопротивлений, в процессе преобразования сверхпроводящего NbN в металлическую фазу при рабочей температуре в ходе реализации радиационного метода селективного замещения атомов, разработанного в НИЦ „Курчатовский институт“ [4,5]. В связи с возможной необходимостью использования более высоких температур стабилизирующего отжига при создании многослойных устройств, в данной работе выполнено изучение влияния отжигов при повышенных температурах на свойства пленок, облученных для создания интегрированных сопротивлений.

## 2. Методика эксперимента

В качестве объекта исследования были использованы пленки NbN толщиной 5.5 nm методом катодного распыления при комнатной температуре подложки с размерами активных элементов  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  на подложке из монокристаллического сапфира [6,7]. Облучение проводилось смешанным ионным пучком из протонов и ионов кислорода [4]. Энергия ионов составляла 1 keV, плотность ионного тока —  $0.849 \text{ A/m}^2$ . В данной работе исследованы свойства пленок NbN после облучения до максимального флюенса  $8.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , что немного

меньше, чем обычно используется для создания интегрированных сопротивлений ( $10 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) [2], в связи с чем их вольт-амперная характеристика не является прямой и имеет небольшой перегиб в области малых токов. Интегрированные сопротивления на основе таких облученных пленок могут быть использованы, если при рабочих токах нанопроводников в устройствах ВАХ интегрированных резисторов является линейной, несмотря на наличие размытого перехода при меньших токах. Пересчет токов, полученных при измерении характеристик пленок при их ширине  $20 \mu\text{m}$ , к рабочим токам нанопроводов, изготовленных из таких пленок, производится пропорционально ширине используемых в устройстве нанопроводов. Возможность применения меньших флюенсов позволяет сформировать под действием облучения пленку с меньшим сопротивлением на квадрат в качестве основы для формирования интегрированного резистора.

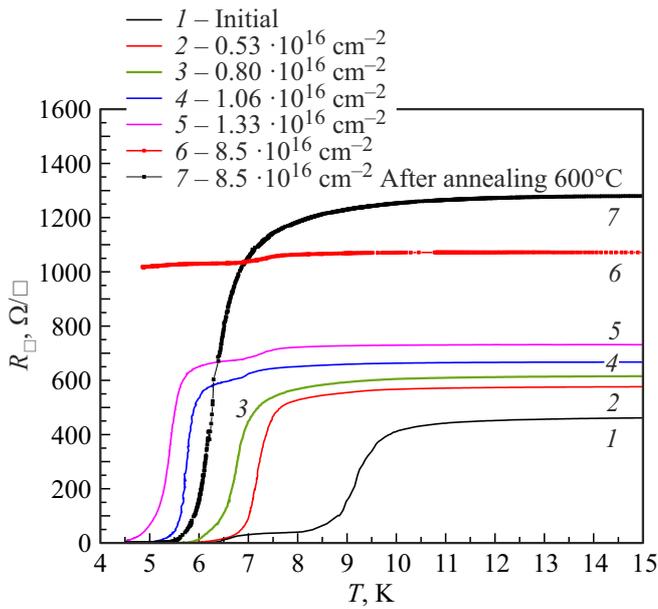
Измерение электрофизических характеристик проводилось с использованием измерительного комплекса „Keithley-4200“.

Изготовление образцов поперечных срезов — тонких ламелей — для проведения исследований микроструктуры методами просвечивающей электронной микроскопии проводилось с использованием установки со сфокусированным ионным пучком „Helios NanoLab-650“ [8]. Изучение микроструктуры выполнялось с применением просвечивающего электронного микроскопа „Titan 80-300ST“ при ускоряющем напряжении 200 kV, оснащенном спектрометром энергетических потерь электронов „GIF-2003“.

## 3. Результаты и обсуждение

Разработанный метод направленного изменения атомного состава материалов под действием смешанного ионного облучения с целью регулирования их физических свойств в данном случае используется для преобразования сверхпроводящей фазы кубического нитрида ниобия NbN в металлическую фазу, в которой часть атомов азота замещена на атомы кислорода. Очевидно, что такое преобразование не происходит одновременно по всей толщине пленки, поскольку требует как смещения атомов азота из их равновесных положений, так и последующего удаления атомов азота на поверхность (процесс селективного удаления атомов), а также доставку атомов кислорода вглубь пленки для замещения ими удаленных атомов азота (процесс селективного замещения атомов азота). Для выявления механизмов процессов, происходящих в пленке под действием смешанного облучения, в данной работе были исследованы влияния отжигов при различных температурах на электрофизические свойства и параметры микроструктуры облученных тонких пленок нитрида ниобия.

На рис. 1 показано влияние ионного облучения на зависимость сопротивления пленок от температуры для



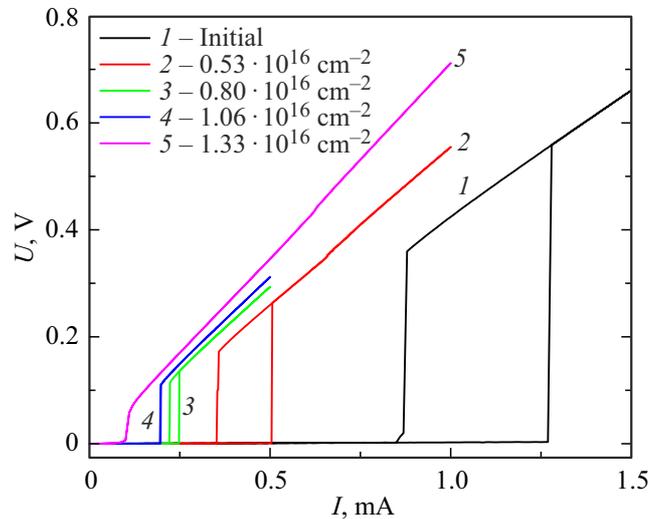
**Рис. 1.** Зависимость сопротивления на квадрат от температуры для исходной пленки NbN и после облучения и стабилизирующего отжига при 200°C.

нескольких флюенсов, пока температура перехода превышает 4.2 К. Все кривые  $R(T)$  на рис. 1 приводятся в состоянии после облучения и стабилизирующего отжига при 200°C. Также на рис. 1 (см. кривая 6) показаны  $R(T)$  после облучения до флюенса  $8.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (и отжига 200°C) который меньше, чем тот базовый флюенс ( $10 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ), обычно используемый для создания интегрированных сопротивлений. Для флюенса  $8.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  приводится также кривая  $R(T)$  после высокотемпературного отжига при 600°C, где виден частичный возврат сверхпроводящих свойств (рис. 1 кривая 7). На рис. 1 для исходной пленки видно два перехода: первый переход при ~ 9 К — это переход самой пленки (основное падение сопротивления). После основного перехода пленка находится в сверхпроводящем состоянии, но сопротивление образца не становится равным нулю, а составляет ~ 50 Ω. Это обусловлено тем, что в (последовательной) цепи измерительные контакты лежат непосредственно на пленке NbN. Из-за эффекта близости переход NbN под контактами сдвигается в область температур ~ 7 К и соответствующая ступенька видна на всех  $R(T)$ . Поскольку контакты имеют существенную толщину (Ni + Pt) ~ 70 nm, облучение никак не влияет на NbN под контактами. Из кривых на рис. 1 видно, что этот дополнительный переход под контактами всегда происходит при одной и той же температуре. На рис. 2 показаны ВАХ для исходного и облученных образцов (после стабилизирующего отжига при 200°C), соответствующих  $R(T)$  на рис. 1. Из рис. 2 видно, что в результате воздействия облучения ВАХ сдвигается в область меньших токов и исчезает гистерезис по току

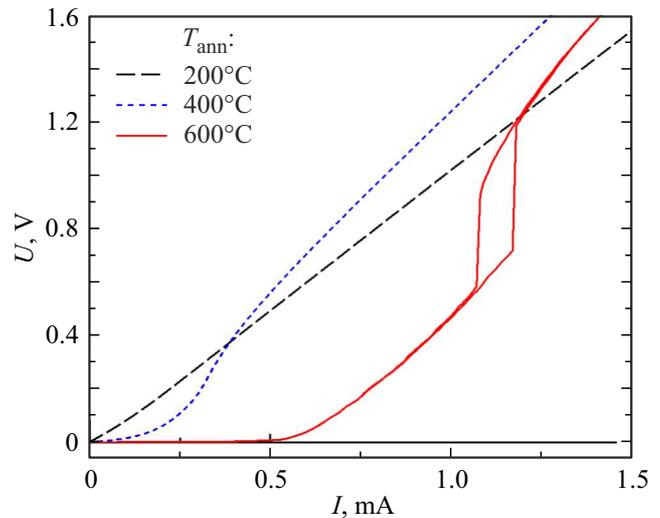
перехода из сверхпроводящего состояния в нормальное и обратно.

На рис. 3 отдельно показаны ВАХ образца после облучения до флюенса  $8.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  и отжигов при различных температурах. После облучения и стандартного стабилизирующего отжига при 200°C на рис. 3 виден слабо заметный перегиб.

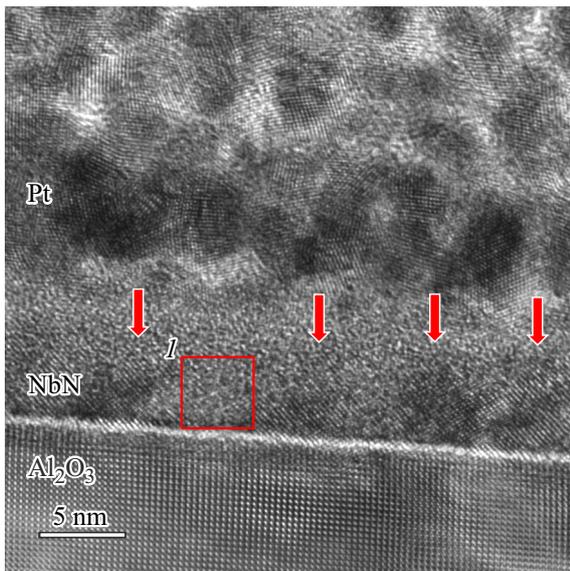
Увеличение температуры отжига приводит к следующим эффектам. Во-первых, отжиг при высокой температуре инициирует частичное восстановление сверхпроводящих свойств, что выражается в появлении низких (нулевых) значений сопротивлений, наблюдается размытый переход некоторой области материала в нормальное состояние, а затем — резкий переход в нормальное состояние с характерной петлей гистерезиса.



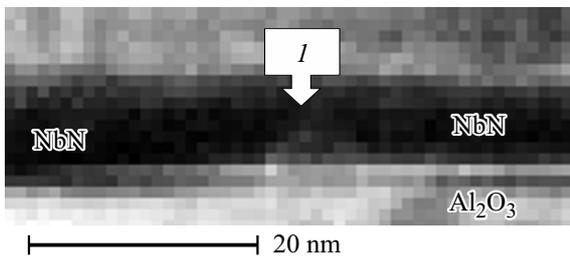
**Рис. 2.** Вольт-амперные характеристики исходной пленки NbN и после облучения до ряда флюенсов и стабилизирующего отжига при 200°C.



**Рис. 3.** Вольт-амперные характеристики после облучения до флюенса  $8.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  и отжигов при различных температурах.



**Рис. 4.** Электронно-микроскопическое изображение атомной структуры поперечного среза пленки NbN на подложке из монокристаллического сапфира после облучения до флюенса  $8.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  и отжига при температуре  $600^\circ\text{C}$ : 1 — область между зернами с потерей кристалличности (обозначена квадратом)



**Рис. 5.** Карта распределения кислорода в поперечном срезе пленки NbN после облучения до флюенса  $8.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  и отжига при температуре  $600^\circ\text{C}$ , полученная методом СХЭПЭ в режиме: 1 — область между зернами с повышенным содержанием кислорода.

Во-вторых, из рис. 3 виден рост величины сопротивления на квадрат пленки в нормальном состоянии после отжига, которое растет с увеличением температуры отжига.

Из полученной после отжига при высокой температуре ВАХ очевидно, что внутренняя структура пленки после облучения и отжига представляет собой последовательное соединение двух фаз: сверхпроводящей фазы с сильно размытым переходом в области малых токов и сверхпроводящей фазы, характеризующейся резким переходом в сверхпроводящее состояние и петлей гистерезиса прямого и обратного перехода.

По нашим представлениям, первая (основная) фаза представляет собой недооблученный оксинитрид ниобия, в котором еще не вся половина атомов азота

заменена на атомы кислорода, а вторая фаза близка по составу к исходной, в которой радиационные дефекты, образующиеся в процессе облучения, отжигаются при высокой температуре. Полученный характер ВАХ показывает, что вторая сверхпроводящая фаза находится в пленке в виде отдельных изолированных друг от друга гранул (зерен), в то время как первая фаза занимает всю остальную пленку (модель пудинга). Изолированный характер локализации второй фазы и непрерывность первой фазы подтверждается тем, что до значения токов, когда вторая фаза является сверхпроводником и обладает нулевым сопротивлением, на характеристике проявляется затянутый переход первой фазы в нормальное состояние. Суммарное сопротивление всей пленки после перехода увеличивается с ростом температуры отжига, что обусловлено протеканием активированного отжигом процесса дополнительного окисления поврежденных под облучением областей, где присутствует имплантированные атомы кислорода.

Такую модель распределения фаз подтверждают данные прямых микроструктурных исследований, выполненных на образцах поперечных срезов облученных пленок после отжига при высокой температуре. На рис. 4 приведены ПЭМ изображения микроструктуры пленок после облучения до флюенса  $8.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  и отжига при  $600^\circ\text{C}$ . Снизу видна подложка из монокристаллического сапфира, далее зерна поликристаллической пленки NbN, покрытой сверху платиной, осажденной для защиты поверхности в процессе вырезки тонкой ламели для проведения ПЭМ исследований. Как показано на рис. 4, между отдельными кристаллическими зернами (обозначены вертикальными красными стрелками) наблюдаются области, где потеряна кристалличность (выделена красным квадратом), что обусловлено тем, что в таких областях при большем содержании кислорода разрушается дальний порядок в расположении атомов, характерный для зерен стехиометрической сверхпроводящей фазы в зернах.

Это также подтверждают данные по распределению кислорода (см. рис. 5), полученные с помощью картирования методом спектроскопии характеристических энергетических потерь электронов (СХЭПЭ) в режиме просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ). В нижней части рис. 5 видна подложка по интенсивному сигналу от атомов кислорода в сапфире. Несмотря на преимущественное преобладание кислорода в верхней части пленки, между отдельными зернами в нижней части пленки виден эффект увеличения концентрации кислорода (см. область 1 на рисунке 5).

## 4. Заключение

Таким образом показано, что отжиг при температуре  $600^\circ\text{C}$  пленок, облученных до флюенса  $8.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , инициирует следующие процессы. Во-первых, происходит частичный возврат сверхпроводящих свойств в теле

зерна за счет отжига радиационных дефектов, в результате чего возникает нулевое сопротивление на начальном участке вольт-амперной характеристики, а также критический ток и гистерезис при переходе пленки по току в нормальное состояние и обратно. Во-вторых, отжиг инициирует дополнительное окисление тех участков микроструктуры, где этот процесс не прошел в полной мере в процессе облучения смешанным ионным пучком, в частности, по границам отдельных зерен, вследствие чего между зернами образуется отличная от исходной аморфная сверхпроводящая фаза (с большим содержанием кислорода), характеризующаяся меньшим значением критического тока, а также размытым (плавным) переходом по току из сверхпроводящего состояния в нормальное.

Если на основе результатов, полученных в данной работе, создавать устройство на базе нанопроводов шириной 100 nm, то характерные токи перехода сверхпроводящей фазы, образованной после облучения до флюенса  $8.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  и отжига при температуре  $600^\circ\text{C}$ , в нормальное состояние, по данным рис. 3, будут составлять  $2.5 \mu\text{A}$ . Следовательно, для правильной работы такого устройства требуется, чтобы рабочий ток через нанопровод был больше  $2.5 \mu\text{A}$ , тогда интегрированное сопротивление будет функционировать как резистор.

Следовательно, при выборе дозы облучения для создания интегрированного сопротивления требуется учесть влияние стабилизирующего отжига и правильно подбирать его температуру, обеспечивая требуемый уровень свойств при рабочих параметрах устройства.

## Благодарности

Авторы выражают благодарность В.Л. Столярову, Е.Д. Ольшанскому, В.Н. Мисько и Д.А. Гончаровой за изготовление исходных тонких пленок нитрида ниобия и помощь в изготовлении наноструктур.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Б.А. Гурович, К.Е. Приходько, Л.В. Кутузов, Б.В. Гончаров, Д.А. Комаров, Е.М. Малиева. ФТТ **64**, 10, 1390 (2022).
- [2] B.A. Gurovich, K.E. Prikhodko, M.A. Tarkhov, A.G. Domantovsky, D.A. Komarov, B.V. Goncharov, E.A. Kuleshova. Micro Nanosyst. **7**, 3, 172 (2015).
- [3] K.E. Prikhodko, B.A. Gurovich, M.M. Dement'eva. IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. **130**, 012046 (2016).
- [4] Б.А. Гурович, К.Е. Приходько, Е.А. Кулешова, К.И. Маслаков, Д.А. Комаров. ЖЭТФ **143**, 6, 1062 (2013).
- [5] Б.А. Гурович, К.Е. Приходько. УФН **179**, 2, 179 (2009).
- [6] B.V. Goncharov, B.A. Gurovich, K.E. Prikhodko, M.M. Dementyeva, V.L. Stolyarov, E.D. Olshansky, A.G. Domantovsky, L.V. Kutuzov, E.M. Malieva, A.A. Cherepanov. IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. **1005**, 012023 (2020).

[7] Д.И. Долгий, Е.Д. Ольшанский, Е.П. Рязанцев. Конверсия в машиностроении **3–4**, 119, (1999).

[8] L.A. Giannuzzi, F.A. Stevie. Micron **30**, 3, 197 (1999).

Редактор Ю.Э. Кутаев