

Оптимизация режимов изготовления пленок Nb, NbN, NbTiN и высококачественных туннельных переходов на их основе для приемных структур терагерцевого диапазона

© А.М. Чекушкин,¹ Л.В. Филиппенко,¹ А.А. Ломов,² Dong Liu,³ Sheng-Cai Shi,³ В.П. Кошелец¹

¹ Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, 125009 Москва, Россия

² Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН, 117218 Москва, Россия

³ Purple Mountain Observatory, CAS, 2 West Beijing Rd, 210008 Nanjing, China
e-mail: chekushkin@hitech.cplire.ru

Поступило в Редакцию 11 мая 2021 г.

В окончательной редакции 11 мая 2021 г.

Принято к публикации 11 мая 2021 г.

Описана оптимизация существующей технологии изготовления сверхпроводящих пленок и высококачественных туннельных переходов на установке магнетронного распыления. Для расширения частотного диапазона до 1 THz и получения предельных параметров сверхпроводниковых элементов были оптимизированы режимы изготовления пленок Nb, NbN и NbTiN. Для создания приемных элементов на частоте выше 700 GHz туннельные переходы сверхпроводник–изолятор–сверхпроводник Nb/Al–AlN/NbN включаются в микрополосковую линию NbTiN–SiO₂–Al. Такие структуры разрабатываются для матричного приемника на телескопе Atacama Pathfinder Experiment и ряда других радиоастрономических проектов.

Ключевые слова: сверхпроводимость, туннельные переходы, магнетронное напыление, тонкие пленки.

DOI: 10.21883/JTF.2021.10.51373.135-21

Введение

Туннельные переходы сверхпроводник–изолятор–сверхпроводник (СИС) на основе ниобия являются основными элементами сверхчувствительных приемников для радиоастрономии [1,2]. Для повышения рабочей частоты приемных устройств выше 700 GHz (щелевой частоты ниобия) используются настроечные структуры из материалов с большей предельной частотой, таких как NbTiN [3–5].

Ниобий является хорошим геттером, поэтому пленки на основе ниобия традиционно напыляются с помощью магнетрона в режимах с высокой скоростью нанесения для предотвращения загрязнений остаточными газами. Для пленок ниобия, изготовленных с помощью DC-магнетрона диаметром 76.2 mm при высоких мощностях (1000–1500 W), возможно достичь высокой скорости напыления (до 2 nm/s) даже при значительном расстоянии образца от мишени (до 120 mm). При таком подходе получались пленки высокого качества (NbN: $\rho = 140\text{--}230 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, отношение сопротивлений $R(300\text{ K})/R(20\text{ K})$ (далее R_{300}/R_{20}) = 0.8–0.9, T_c на кремниевой подложке 14–15 K). Отметим, что пленки NbN и NbTiN изготавливались без дополнительного нагрева подложек; нагрев до 400–500°C позволяет добиться более высокой T_c , порядка 16–16.5 K. Однако для изготовления интегральных структур на основе СИС переходов методом взрывной литографии такой подход

невозможен из-за наличия резистивной маски, которая задубливается при температурах выше 150°C.

При изготовлении пленок Nb, NbN, NbTiN в режиме с высокой мощностью DC-магнетрона (до 1500 W) возник ряд технических проблем, связанных с большими плотностями мощности на магнетроне (до 34 W/cm²): перегрев мишени, сильное запыление ограничительных экранов и возникновение дуговых разрядов. При возникновении подобных проблем непосредственно в момент напыления пленок результаты напыления были неповторяемыми и непредсказуемыми. В настоящей работе представлены результаты оптимизации режимов нанесения пленок ниобия и его соединений с помощью магнетронного распыления; приведены данные рентгеноструктурных исследований фазового состава и особенностей текстуры пленок NbTiN (разд. 1). В разд. 2 описаны методы формирования туннельных СИС структур на основе ниобия, предназначенных для приемных устройств терагерцевого диапазона.

1. Оптимизация режимов изготовления пленок

Для уменьшения тепловой нагрузки на мишени и улучшения воспроизводимости параметров пленок была снижена мощность на DC-магнетроне до 500 W. Для изготовления пленок Nb и NbN использовались ниобиевые мишени высокой чистоты (99.95%). Для изготовления

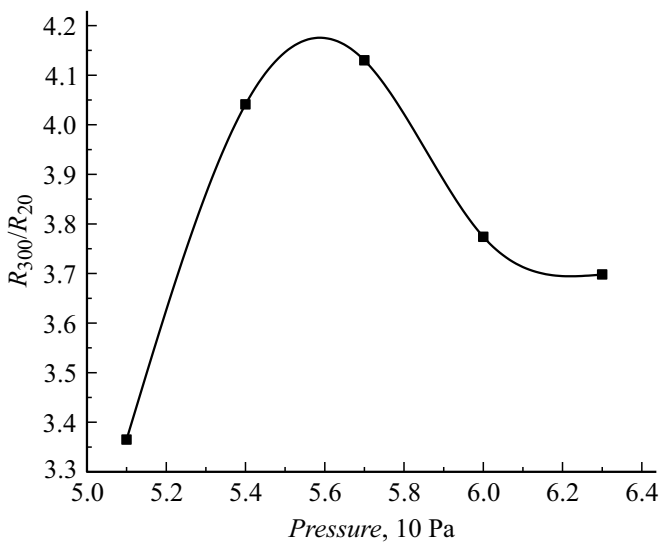


Рис. 1. Зависимость отношения сопротивлений R_{300}/R_{20} от давления Ar.

пленок NbTiN использовалась мишень с соотношением Nb:Ti = 78:22. Для сохранения скорости напыления на уровне 1–2 nm/s было уменьшено расстояние между мишенью и образцом до 50 mm. Для поиска оптимальных режимов изготовления пленок Nb варьировалось давление газа (Ar) в камере. Для изготовления пленок NbN и NbTiN использовалась смесь газов Ar и N₂, поэтому кроме вариации общего давления смеси газов еще изменялась их пропорция. Характерное значение предварительного вакуума в установке составляло 5–8 · 10⁻⁸ mbar. Все образцы были изготовлены на кремниевых подложках с буферным слоем Al₂O₃ толщиной 100 nm. Толщины изготавливаемых пленок составляли от 200 до 400 nm.

Были оптимизированы условия изготовления пленок Nb. Контрольным параметром было удельное сопротивление пленок при комнатной температуре, а также отношение сопротивления R_{300}/R_{20} , которое для качественных пленок Nb, полученных магнетронным распылением, составляет около 4. Вначале изменялась мощность DC-магнетрона с 1000 до 400 W с шагом в 100 W, затем расстояния между образцом и мишенью (от 120 до 50 mm). Финальным параметром являлось давление аргона в момент напыления пленки. На рис. 1 приведена зависимость R_{300}/R_{20} от давления Ar для $P = 500$ W, расстояние между мишенью и образцом 50 mm, толщина пленок порядка 260 nm, скорость напыления около 15 A/c, $T_c = 9.23$ K.

Были изготовлены образцы пленок NbN при пониженной мощности магнетрона 500 W при различных параметрах давления, пропорций газов и расстояния между мишенью и магнетроном. Подбор параметров напыления пленок NbN происходил по схожему алгоритму, как и для пленок Nb с учетом того, что добавлялся еще один параметр, а именно пропорция газов аргона и

азота. Для пленок NbN, изготовленных при мощности магнетрона 500 W, пропорции газов Ar/N₂ = 6.7 и общем давлении 7.2 · 10⁻² Pa были получены следующие параметры: $\rho = 180 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, $R_{300}/R_{20} = 0.9$, T_c на кремниевой подложке 14.7 K. Процесс оптимизации режимов формирования пленки NbN еще не завершен; однако уже полученные параметры позволяют использовать данные пленки в изготовлении качественных СИС переходов на основе Nb–AlN–NbN.

Для приема высокочастотного излучения СИС смесители включены в микрополосковую линию, состоящую из 325 nm NbTiN в качестве нижнего электрода, толстого слоя Al (450 nm) в качестве верхнего проводника, разделенных 250 nm SiO₂. Для реализации приемных систем терагерцевого диапазона требуется минимизировать потери в этой линии; для этого требуются следующие параметры пленок NbTiN: удельное сопротивление 90–110 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, критическая температура 14.5–15.2 K, толщина 325 nm. Были оптимизированы такие параметры как давление, пропорции газов, расстояние между мишенью и образцом. На рис. 2 представлены зависимости удельного сопротивления и критической температуры от потока азота (N₂) при постоянной мощности магнетрона 500 W, расстоянии между образцом и мишенью 60 mm и при постоянном потоке Ar 40 sccm. Диапазон давлений в смеси газов от 5.2 · 10⁻² Pa до 6 · 10⁻² Pa.

Также была изучена зависимость удельного сопротивления и критической температуры NbTiN в зависимости от давления, при постоянной пропорции газов Ar/N₂ = 6.67 (рис. 3).

У пленок NbTiN, изготовленных при повышенной мощности магнетрона (1500 W), наблюдалась полупроводниковая зависимость удельного сопротивления от температуры, в то время как у образцов, изготовленных при пониженной мощности магнетрона (500 W), проявляется металлический характер зависимости, с выходом на плато примерно на 60 K (рис. 4).

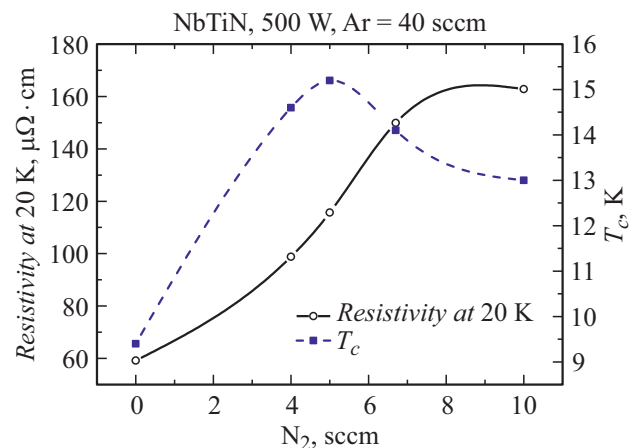


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления и критической температуры NbTiN от потока азота в смеси газов.

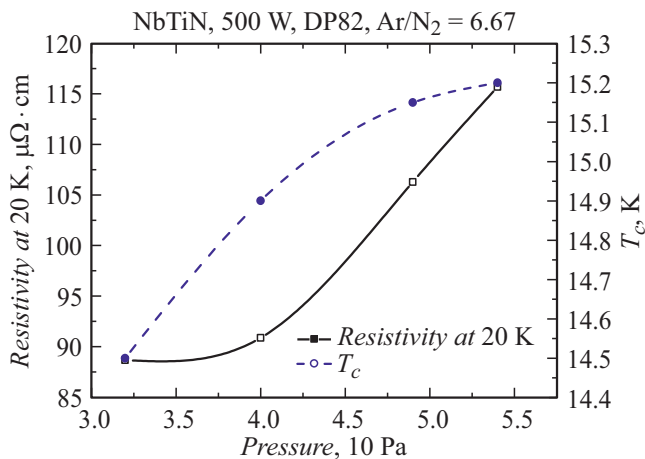


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления при 20 К и критической температуры NbTiN от давления смеси Ar/N₂.

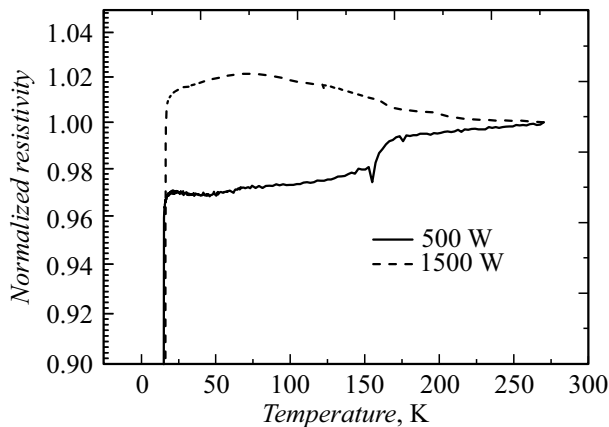


Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления от температуры для пленок NbTiN, изготовленных при различной мощности магнетрона.

Пленки NbTiN, являясь базовым слоем для дальнейшего изготовления трехслойной СИС структуры, должны иметь не только низкое удельное сопротивление и высокую T_c , но и поверхность с малой шероховатостью. Кроме этого, физико-химические свойства пленок зависят от их фазового состава, морфологии, распределения кристаллитов по ориентации и размерам.

Были проведены рентгеноструктурные исследования фазового состава и особенностей текстуры пленок NbTiN с различным удельным сопротивлением и T_c : $\rho = 102 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, $T_c = 14.7 \text{ K}$ и $\rho = 256 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, $T_c = 14 \text{ K}$. Существенным отличием в режиме изготовления пленок являлось рабочее давление, а также пропорции газов: аргона и азота. Низкоомная пленка была изготовлена при давлении $5.3 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$, Ar/N₂ = 10 (образец T1-2), высокоомная пленка при давлении $7.9 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$, Ar/N₂ = 5.6 (образец T1-3). Рентгеноструктурные исследования фазового состава и особенностей микроструктуры выращенных пленок на основе NbTiN были выполнены на

дифрактометре SmartLab, оборудованным вращающимся медным 9 kW анодом и параболическим зеркалом Гебеля. Съемка рентгеновских дифрактограмм от исследуемых пленок выполнялась в геометрии параллельного пучка с углом скольжения 1° (геометрия off plain). Отраженное от образца излучение регистрировалось при сканировании детектором с установленной перед его окном щелью Соллера 0.114° .

Рентгеновские дифрактограммы от исследуемых пленок T1-2 и T1-3 представлены на рис. 5. Видно, что количество дифракционных пиков одинаково, а их угловые положения практически совпадают. Пик при угле $2\Theta = 56.12^\circ$ соответствует асимметричному 113 отражению от подложки Si(001). Наблюдаемые дифракционные пики от пленок T1-2 и T1-3 совмещены с базой данных PDF-2 карточка № 01-077-2990. На рис. 5, a видно, что пики от пленки T1-2 при углах $2\Theta = 35.87, 41.62, 60.42, 72.20$ и 76.04° совпадают с

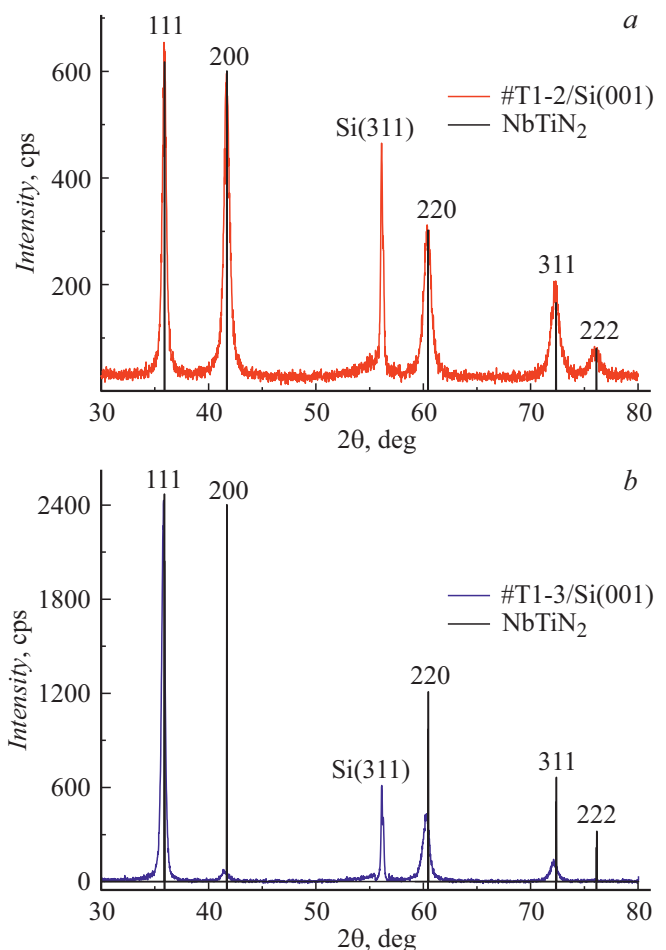


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы от низкоомной пленки T1-2 (a), высокоомной пленки T1-3 (b), выращенных на подложках Si(001), и величины интенсивностей и угловых положений дифракционных пиков NbTiN₂ (PDF карточка № 01-077-2990). Геометрия off-plain. Угол падения излучения на поверхность образца 1° . CuK α -излучение.

отражениями от кристаллических плоскостей (111), (200), (220), (113), (222) соответственно.

В выбранном угловом диапазоне других пиков не обнаружено. Этот результат показывает, что пленка T1-2 относится к нитриду титаната ниобия кубической сингонии и пространственной группе Fm-3m (225) с параметрами кристаллической решетки $a = b = c = 4.328 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Сравнивая соотношения интенсивностей пиков дифрактограммы с данными карточки № 01-077-2990 видим, что пленка T1-2, выращенная при мощности магнетрона 500 W, по стехиометрии относится к фазе NbTiN₂, а точное угловое совпадение дифракционных пиков с базой данных свидетельствует об отсутствии в ней заметных напряжений.

Анализ дифрактограммы от пленки T1-3 (рис. 5, b) показывает, что относительные интенсивности пиков значительно отличаются от соответствующих значений, полученных для образца T1-2. Так, например, если для образца T1-2 интенсивности пиков $I(111)$ и $I(200)$ примерно равны, то для образца T1-3 они отличаются в 40 раз. Кроме этого угловые положения всех пиков для пленки T1-3 смещены в сторону меньших углов отражения, что соответствует увеличенным параметрам кристаллической решетки на $\Delta a/a \sim 5 \cdot 10^{-3}$. Это означает, что состав пленок различен. По-видимому, в пленке, выросшей при повышенном давлении, произошло перераспределение атомов в узлах решетки, что и привело к их частичному отсутствию, например, атомов азота. Для более точной интерпретации нужны дополнительные исследования с привлечением комплементарных методов. На относительную интенсивность пиков также оказывают влияние размер кристаллитов и наличие текстуры в пленке.

Для определения размеров кристаллитов D из уширения дифракционных пиков была использована формула Шеррера (Scherrer) [6]:

$$D = K\lambda/\beta \cos \Theta, \quad (1)$$

где $\lambda = 1.540 \text{ nm}$ — длина волны излучения Cu K α , β — ширина на половине высоты дифракционного пика (FWHM), Θ — угол Брэгга, K — постоянная Шеррера, зависящая от формы и от индексов отражения. В наших оценках мы использовали $K = 0.9$.

Анализ наблюдаемых пиков (рис. 5) показывает, что их угловая ширина не зависит от режимов напыления пленок, а только от порядка отражения. Определенные по формуле (1) размеры кристаллитов, попадающих в условия для 111 отражения, наиболее крупные и равны 22(1) nm. Остальные отражения создаются более мелкими кристаллитами размерами от 12 до 15 nm.

Отсюда следует, во-первых, что шероховатость поверхности пленок будет определяться кристаллитами большего размера, предположительно ограненных плоскостями 111. Во-вторых, шероховатость поверхности будет больше у пленки T1-3, имеющей ярко выраженную текстуру, которая проявляется в более интенсивном 111

отражении и в „ослаблении“ или отсутствии отражений от других кристаллических плоскостей.

2. Изготовление и исследование СИС переходов

Туннельные переходы Nb–AlO_x–Nb [7,8] являются основными элементами большинства устройств современной сверхпроводниковой электроники. На основе измененного режима изготовления пленок Nb были реализованы СИС переходы Nb–AlO_x–Nb. Трехслойная структура изготавливалась в одном вакуумном цикле. Толщина нижнего слоя ниобия 2000 Å, затем происходило напыление 7 nm алюминия, который затем окислялся при давлении 100 Pa в течение 20 min, после этого напылялся верхний ниобий толщиной 800 Å. СИС переход требуемой площади формируется при помощи резистивной маски, по которой происходит реактивно-ионное травление в газе CF₄ верхнего слоя (Nb). Затем в растворе электролита происходит анодизация торцов СИС перехода для избегания микрозакоротов. В следующем вакуумном цикле напыления по новой резистивной маске формируется слой замыкателя (верхнего электрода) — алюминия, толщиной 350 nm.

Измерены ВАХ изготовленных СИС переходов при $T = 4.2 \text{ K}$ и получены следующие характеристики: энергетическая щель в сверхпроводнике $V_g = 2.78\text{--}2.8 \text{ mV}$, отношение подщелевого сопротивления к нормальному R_j/R_n до 30 для $R_n S$ (произведение нормально сопротивления СИС перехода выше щели на его площадь) порядка $120 \Omega \cdot \mu\text{m}^2$. На рис. 6 представлена ВАХ одного из СИС переходов площадью $15 \mu\text{m}^2$. Измерения происходили в режиме задания напряжения при помощи программного пакета IRTECON [9], который позволяет определять искомые параметры в автоматическом режиме.

Для расширения частотного диапазона в область высоких частот (полосы пропускания атмосферы

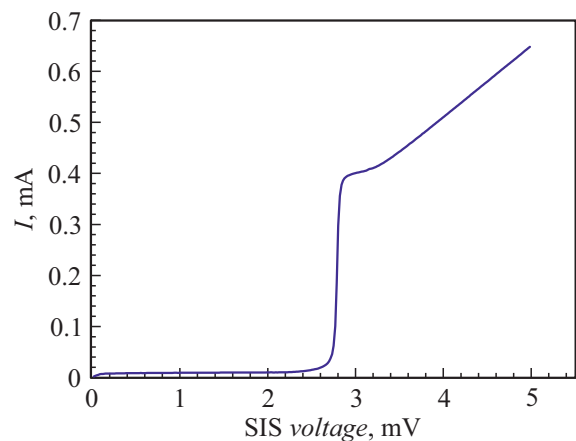


Рис. 6. ВАХ СИС перехода Nb–AlO_x–Nb, изготовленного при пониженной мощности напыления Nb: $V_g = 2.8 \text{ mV}$, $R_j/R_n = 30$, $R_n S = 120 \Omega \cdot \mu\text{m}^2$.

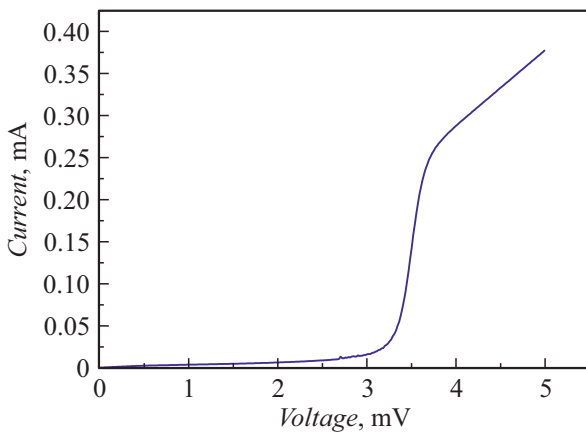


Рис. 7. ВАХ СИС перехода Nb–AlN–NbN со следующими измеренными характеристиками: $V_g = 3.48$ mV, $R_j/R_n = 28$, $R_n S = 25 \Omega \cdot \mu\text{m}^2$.

790–950 GHz и 950–1150 GHz) будут использоваться СИС смесители на основе трехслойной структуры Nb/AlN/NbN с высокой плотностью критического тока (30 kA/cm^2) [10–12]. Использование барьера из нитрида алюминия обусловлено тем, что нельзя создать надежный туннельный барьер из оксида алюминия с плотностями тока более $10\text{--}15 \text{ kA/cm}^2$ [13]. Данное ограничение связано с тем, что при создании тонкого слоя AlO_x путем окисления алюминия велика вероятность того, что этот барьер будет недостаточно однородным по площади СИС перехода, что приведет к его пробоям и деградации туннельного перехода [14]. При этом использование нитрида ниобия в СИС переходе позволяет использовать смеситель на его основе при более высоких частотах (до 1.2 THz). Для СИС смесителя на Nb– AlO_x –Nb эта частота составляет 700–750 GHz.

На основе модифицированных рецептов для Nb и NbN были изготовлены тестовые структуры Nb–AlN–NbN. Трехслойная структура формировалась в едином вакуумном цикле: на нижний электрод из ниобия толщиной 2000 Å методом магнетронного распыления наносится тонкий слой алюминия толщиной 5–7 nm. Затем этот слой нитридируется в плазме из чистого азота, причем возможно получение требуемой толщины туннельного барьера путем варьирования мощности разряда и времени нитридации. Малая мощность разряда и большое расстояние от мишени до образца позволило избежать как повреждения туннельного барьера высокоэнергетическими ионами, так и дополнительного напыления материала мишени (Al) в процессе нитридации. СИС переход требуемой площади формируется также, как и в случае с Nb– AlO_x –Nb, описанном выше.

Проведены измерения при $T = 4.2$ K изготовленных структур, и получены следующие параметры: энергетическая щель в сверхпроводнике $V_g = 3.48\text{--}3.51$ mV, отношение подщелевого сопротивления к нормальному

R_j/R_n до 28 для $R_n S$ порядка $25 \Omega \cdot \mu\text{m}^2$. ВАХ одного из таких переходов изображена на рис. 7.

Заключение

Проведена оптимизация параметров изготовления пленок Nb, NbN и NbTiN, измерены их характеристики. Изготовлены тестовые СИС структуры Nb/ AlO_x /Nb и Nb/AlN/NbN по модифицированной технологии, связанной с необходимостью понижения рабочей мощности DC-магнетронов. Полученные характеристики туннельных структур ($V_g = 2.78\text{--}2.81$ mV, R_j/R_n до 30 и $V_g = 3.48\text{--}3.51$ mV, R_j/R_n до 28 соответственно) свидетельствуют о высоком качестве пленок ниобия и нитрида ниобия.

Проведено комплексное изучение характеристик пленок NbTiN при понижении мощности магнетрона до 500 W: при различных давлениях, расстояниях между образцом и мишенью, при различных пропорциях газов азота и аргона. Продемонстрировано, что возможно получить пленки NbTiN с характерными параметрами удельного сопротивления $90\text{--}110 \mu\Omega\text{-cm}$ и $T_c = 14.5\text{--}15.2$ K, что позволяет использовать их при изготовлении приемных элементов терагерцевого диапазона.

Финансирование работы

Работа поддержана проектом РФФИ № 19-52-80023 БРИКС_т. Изготовление образцов выполнено с использованием УНУ 352529 в рамках ГЗ ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН. Рентгеноструктурные исследования фазового состава, выполненные Ломовым А.А., проделаны в рамках ГЗ ФТИАН им. К.А. Валиева РАН по теме № 0066-2019-0004.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.R. Kerr, S.K. Pan, S.M.X. Claude, P. Dindo, A.W. Lichtenberger, J.E. Effand, E.F. Lauria. *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.*, **4** (2), 201 (2014). DOI: 10.1109/THZ.2014.2302537.
- [2] A.M. Baryshev, R. Hesper, F.P. Mena, T.M. Klapwijk, M.R. Hogerheijde, B.D. Jackson, J. Adema, G.J. Gerlofsma, M.E. Bekema, J. Barkhof, L.H.R. de Haan-Stijkel, M. van den Bemt, A. Koops, K. Keizer, C. Pieters, J. Koops van het Jagt, H.N.A. Schaeffer, T. Zijlstra, M. Kroug, C.F. Lodewijk, K. Wielinga, W. Boland, M.W.M. de Grauw, E.F. van Dishoeck, H. Jager, W. Wild. *Astron. Astrophys.*, **577**, A129 (2015). DOI: 10.1051/0004-6361/201425529
- [3] B.D. Jackson, G. de Lange, T. Zijlstra, M. Kroug, T.M. Klapwijk. *J. Appl. Phys.*, **97**, 113904 (2005). DOI: 10.1063/1.1927281

- [4] B.D. Jackson, G. de Lange, T. Zijlstra, M. Kroug, J.W. Kooi, J.A. Stern, T.M. Klapwijk. *IEEE Trans. Microw. Theory Techn.*, **54** (2), 547 (2006). DOI: 10.1109/TMTT.2005.862717
- [5] Y. Uzawa, M. Kroug, T. Kojima, K. Makise, A. Gonzalez, S. Saito, Y. Fujii, K. Kaneko, H. Terai, Z. Wang. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **27** (4), 500705 (2017). DOI: 10.1109/TASC.2016.2632628
- [6] J.I. Langford, A.J.C. Wilson, J. Scherrer. *Appl. Cryst.*, **11** (2), 102 (1978). DOI: 10.1107/S0021889878012844
- [7] A.B. Ermakov, S.V. Shitov, A.M. Baryshev, V.P. Koshelets, W. Luinge. *IEEE Transact. Appl. Superconduct.*, **11** (1), 840 (2001). DOI: 10.1109/77.919475
- [8] H. A.Huggins, M. Gurwitch. *J. Appl. Phys.*, **57**, 2103 (1983). DOI: 10.1063/1.334403
- [9] S. Morohashi, F. Shinoki, A. Shoji, M. Aoyagi, H. Hayakawa. *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 2103 (1985). DOI: 10.1063/1.95696
- [10] P.N. Dmitriev, I.L. Lapitskaya, L.V. Filippenko, A.B. Ermakov, S.V. Shitov, G.V. Prokopenko, S.A. Kovtonyuk, V.P. Koshelets. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **13** (2), 107 (2003). DOI: 10.1109/TASC.2003.813657
- [11] M.Yu. Torgashin, V.P. Koshelets, P.N. Dmitriev, A.B. Ermakov, L.V. Filippenko, P.A. Yagoubov. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **17** (2), 379 (2007). DOI: 10.1109/TASC.2007.898624
- [12] A. Khudchenko, A.M. Baryshev, K. Rudakov, P.N. Dmitriev, R. Hesper, L. de Jong, V.P. Koshelets. *IEEE Trans. on THz Sci. Technol.*, **6** (1), 127 (2016). DOI: 10.1109/TTHZ.2015.2504783
- [13] B. Bumble, H.G. LeDuc, J. Stern. *Proc. of the 9th Int. Symp. on Space THz Technol.*, CIT, PC, 295, (1998).
- [14] A.W. Kleinsasser, R.E. Miller, W.H. Mallison, G.B. Arnold. *Phys. Rev. Lett.*, **72** (11), 1738 (1994). DOI: 10.1103/PhysRevLett.72.1738