

05,08

Структурные и сверхпроводящие свойства пленок вольфрама и иридия для низкотемпературных микрокалориметров

© М.Н. Дроздов¹, В.М. Данильцев¹, Е.А. Архипова¹, О.И. Хрыкин¹, П.А. Юнин¹,
А.В. Гордеева², В.Ю. Сафонова², Д.А. Пиманов², А.Л. Панкратов^{1,2}

¹ Институт физики микроструктур РАН,
Нижний Новгород, Россия

² Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексева,
Нижний Новгород, Россия

E-mail: drm@ipm.sci-nnov.ru

Поступила в Редакцию 18 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 18 апреля 2024 г.

Принята к публикации 8 мая 2024 г.

Исследованы технология осаждения и основные свойства тонких слоев вольфрама и иридия, перспективных для создания сверхпроводящих низкотемпературных микрокалориметров диапазона температур от 15 до 100 мК. Получены сверхпроводящие слои α -фазы вольфрама с низкой температурой сверхпроводящего перехода $T_c \sim 15$ мК и сверхпроводящие слои иридия с $T_c \sim 170$ мК, которые могут послужить основой для формирования бислоев с температурой сверхпроводящего перехода в диапазоне 15–100 мК.

Ключевые слова: вольфрам, иридий, сверхпроводимость, болометры, рентгеновская дифрактометрия, вторично-ионная масс-спектрометрия.

DOI: 10.61011/FTT.2024.07.58376.44NN

1. Введение

Представлены результаты исследования технологии осаждения и основных характеристик тонких слоев вольфрама и иридия. Цель этих исследований — получение сверхпроводящих слоев с температурой сверхпроводящего перехода (T_c) от 10 до 100 мК и резким переходом $\Delta T_c < 1$ мК, направленное на создание на их основе одиночных и многопиксельных микрокалориметров [1]. Сверхпроводящие материалы, перекрывающие этот диапазон критических температур, отсутствуют, поэтому представляются возможными два подхода. Первый подход основан на использовании металлов, имеющих несколько аллотропных модификаций с разными критическими температурами. В качестве такого металла в данной работе будет использоваться вольфрам. Вольфрам имеет две модификации кристаллической решетки: объемноцентрированная кубическая решетка, так называемая α -W с $T_c = 12$ –15 мК (по разным источникам) и примитивная кубическая кристаллическая решетка, фаза A15, β -W с $T_c = 1$ –4 К. Выбор условий осаждения позволяет формировать пленки вольфрама, включающие разные аллотропные модификации, и как следствие, — варьировать T_c [2–5]. Второй подход основан на использовании двух- или трехслойных систем из чередующихся слоев сверхпроводящего и нормального металлов, в которых общая критическая температура будет понижена относительно T_c объемного сверхпроводящего материала в результате эффекта близости [6–9]. В работе [10] проведено моделирование критической температуры для двух- и трехслойных структур в усло-

виях эффекта близости. В качестве сверхпроводящего металла в настоящей работе будет использоваться иридий с T_c для объемного материала равной 120 мК. В работе мы ограничимся формированием одиночных слоев иридия с целью определить оптимальные условия формирования сверхпроводящих структур, бислои будут темой отдельной работы. Выбор материалов вольфрама и иридия учитывает не только критические температуры, но и их химическую стабильность, а также отсутствие межслоевой реакционной диффузии.

2. Методика эксперимента

Для получения пленок вольфрама использовался метод химического осаждения из газовой фазы (CVD). По нашему мнению, он является наиболее гибким и позволяет варьировать много параметров для получения оптимальных характеристик пленок вольфрама. Отметим, что для осаждения тонких сверхпроводящих пленок вольфрама данный метод ранее не использовался. Использовались две установки металлоорганической газофазной эпитаксии (МОГФЭ) — установка Epiquip VP-502 RP с горизонтальным реактором и оригинальная МОГФЭ установка роста с вертикальным реактором. Слои W осаждались из гексафторида вольфрама (WF_6) в потоке водорода. Слои иридия выращивались методом электронно-лучевого распыления на установке Amod 206. Слои W и Ir исследовались методами рентгеновской дифракции (РД), малоугловой рефлектометрии (МУР) и вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Исследования методом МУР

позволяют определять толщину, шероховатость и плотность слоев, РД измерения — фазовый состав слоев, в частности, для слоев вольфрама — наличие α и β фаз, в зависимости от температуры роста. Метод ВИМС позволяет определять элементный состав слоев, его профиль по толщине слоя, и исследовать переходные области слой–подложка. Удельное сопротивление слоев определялось четырехзондовым методом, критическая температура сверхпроводящего перехода измерялась в криостате растворения замкнутого цикла с предельной температурой до 10–15 мК.

3. Результаты по росту слоев вольфрама

На рис. 1 приведены результаты рентгенодифракционного анализа для трех образцов вольфрама, выращенных при разных температурах.

Рис. 1 показывает, что в структуре Н1030 с температурой осаждения вольфрама $T_{Gr} = 600^\circ\text{C}$ регистрируется α -фаза, в структуре Е1130 ($T_{Gr} = 420^\circ\text{C}$) — $\alpha + \beta$ -фазы, а в структуре Е1525 ($T_{Gr} = 380^\circ\text{C}$) — β -фаза вольфрама. Толщина слоев вольфрама в этих структурах составляла 200 нм.

На рис. 2 приведены профили распределения по глубине вольфрама и основных примесей в структуре Н1030 на подложке сапфира, полученные методом ВИМС. Измерения проводились при распылении ионами цезия, при этом максимальную чувствительность имеют электроотрицательные элементы.

В структуре Н1030 основными примесями являются фтор и кислород, их концентрация не превышает $10^{19} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-3}$. В структурах Е1130 и Е1525, выращенных при более низких температурах, концентрация примесей фтора и кислорода сильно возросла в результате неполного разложения прекурсора WF_6 при CVD росте, структура Е1525 представляла соединение $\text{W} + \text{F} + \text{O}$.

На рис. 3 приведена морфология поверхности слоев вольфрама, выращенных при разных температурах, измеренная с помощью атомно-силового микроскопа.

На рис. 4 приведены гистограммы распределения латеральных размеров кластеров на поверхности слоев вольфрама, выращенных при разных температурах, полученные из рис. 3.

Рис. 3 и 4 показывают, что выделен диапазон температур роста $600\text{--}650^\circ\text{C}$, в котором происходит рост сплошных пленок с минимальным латеральным размером кластеров, его среднее значение составляет 17 нм. При более низкой температуре 500°C наблюдается рост кластеров большего размера с разбросом в диапазоне от 60 до 110 нм. Использование температуры роста выше 650°C существенно ухудшало морфологию поверхности. При 700°C наблюдается бимодальное распределение размеров с характерными значениями 20 и 35 нм.

На рис. 5 приведены вольт-амперные характеристики образца Н1030, измеренные при разных температурах.

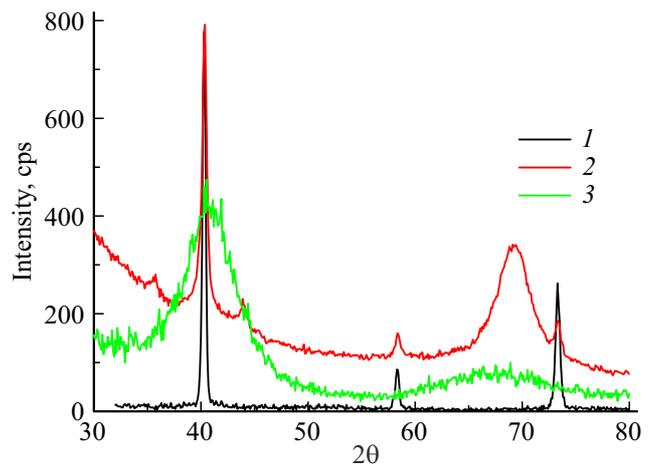


Рис. 1. Дифрактограммы для трех образцов вольфрама, выращенных при разных температурах: 1 — 600°C , 2 — 420°C , 3 — 380°C . Интенсивность кривой № 2 снижена в 10 раз.

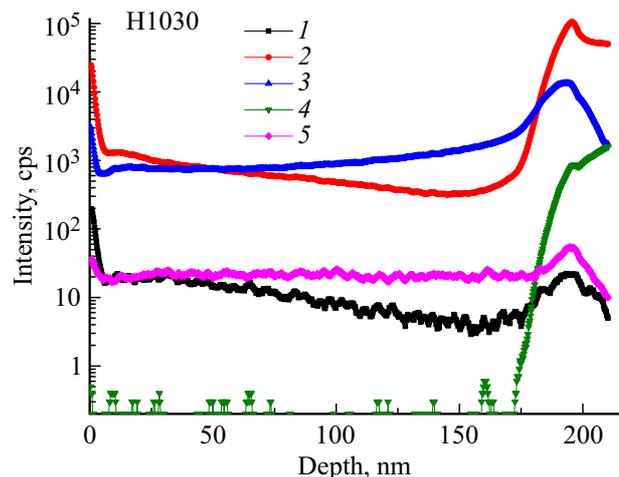


Рис. 2. Профили распределения по глубине вольфрама и основных примесей в структуре Н1030. 1 — С, 2 — О, 3 — F, 4 — Al, 5 — W.

Вольт-амперные характеристики для структуры Н1030 на рис. 5 демонстрируют возникновение критического тока при температуре 14.7 mK , что показывает переход в сверхпроводящее состояние. Отметим, что предельная температура криостата находится вблизи 15 mK , поэтому мы не имеем возможности измерения зависимости R от T в этой области температур.

Таким образом, в структуре Н1030 с α -фазой вольфрама наблюдается сверхпроводящий переход при $T_c = 14.7 \text{ mK}$. В структуре Е1130 $\alpha + \beta$ -фаза W сверхпроводящий переход наблюдался при $T_c \sim 100 \text{ mK}$. Для образца Е1525 с кристаллической фазой β -переход в сверхпроводящее происходил между 5 и 3.2 K . При комнатной температуре удельное сопротивление слоя α -W в структуре Н1030 составляло $5.6 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$, что близко к табличным данным для объемных слоев

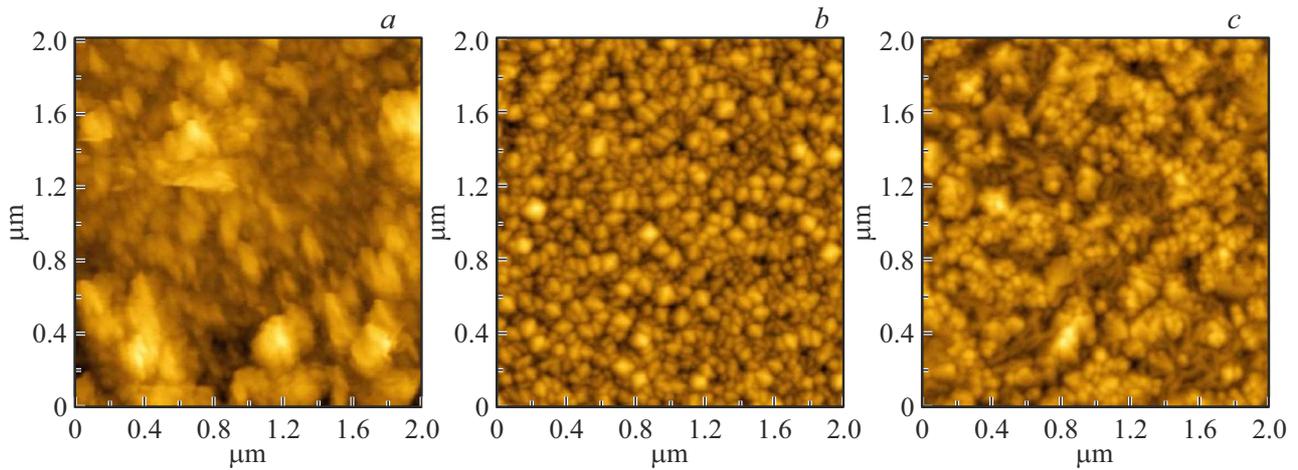


Рис. 3. Морфология поверхности слоев вольфрама, выращенных при температурах: *a* — 500, *b* — 650, *c* — 700°C.

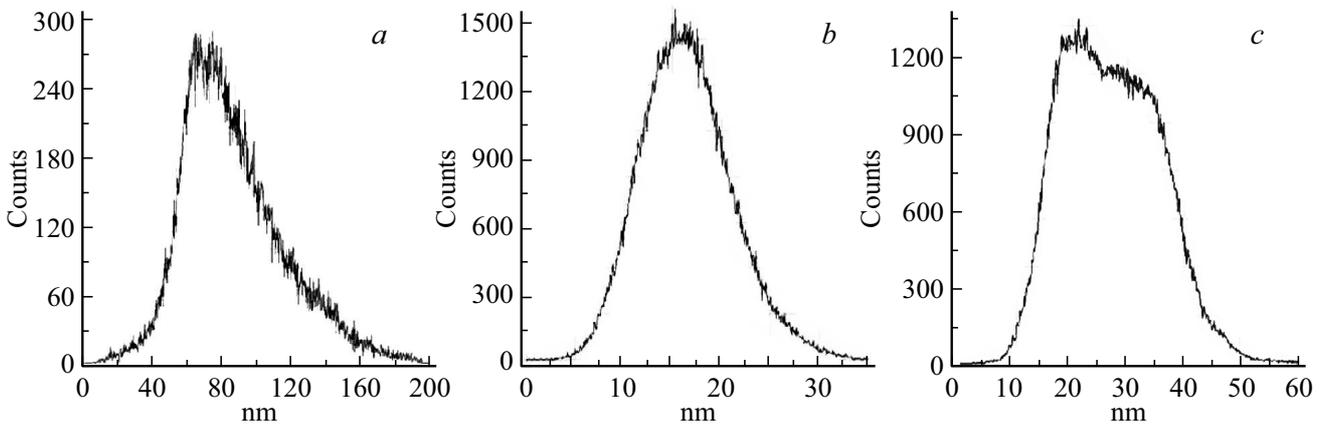


Рис. 4. Гистограммы латеральных размеров кластеров на поверхности слоев вольфрама, выращенных при температурах: *a* — 500, *b* — 650, *c* — 700°C.

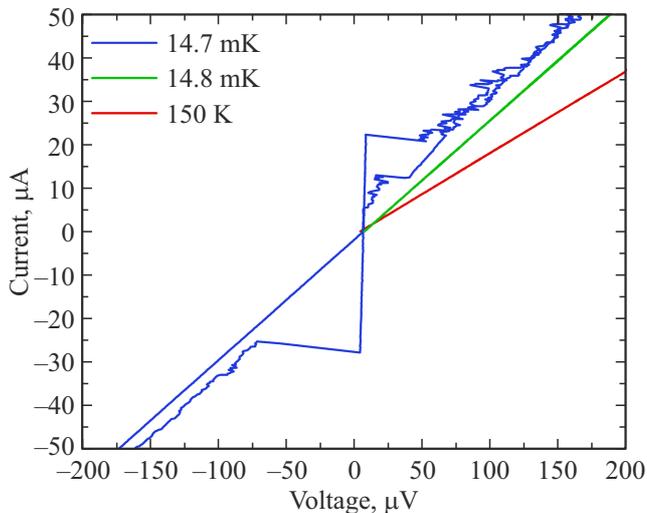


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики для структуры N1030 при температурах 150, 14.8 и 14.7 mK

вольфрама. Для структур E1130 и E1525 с другими фазами вольфрама удельное сопротивление сильно возрастало и превышало $30 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$. Отметим, что в работах [2–5] слои вольфрама осаждались с использованием магнетронного напыления, однако оптимальный диапазон температур для роста слоев $\alpha\text{-W}$ и для этого метода также составляет около 600–650°C.

4. Результаты по росту слоев иридия

В первых работах [6] по изготовлению бислоев иридий — золото для микрокалориметров при росте слоев иридия использовалась температура 500–600°C. Однако в последующих работах [7,8] осаждение слоев иридия проводилось при комнатной температуре. Осаждение слоев иридия при комнатной температуре является удобным и технологичным для последующих процессов изготовления микромостиков методами фотолитографии без необходимости травления слоя иридия, поскольку

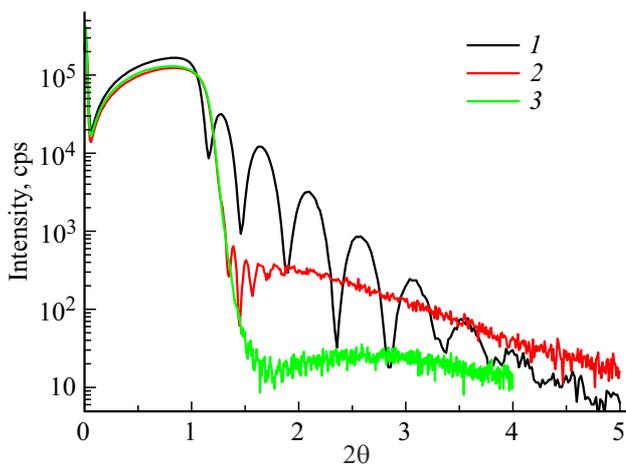


Рис. 6. Кривые малоугловой рентгеновской рефлектометрии для трех структур с разной толщиной слоев иридия. 1 — D7, 2 — A1117, 3 — A1133.

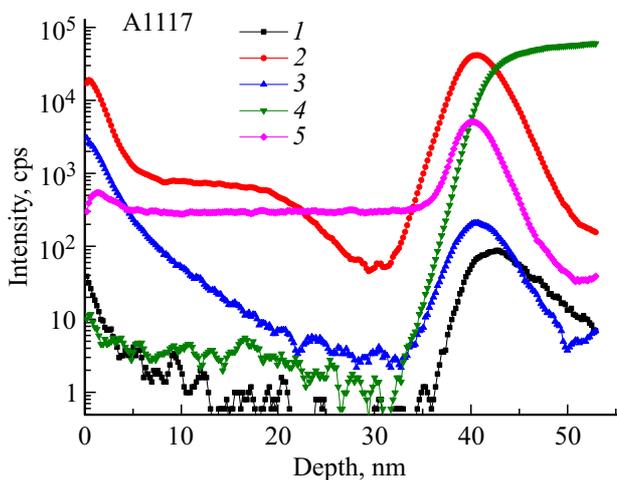


Рис. 7. Профили распределения по глубине иридия и основных примесей в структуре A1117. 1 — C, 2 — O, 3 — CN, 4 — Si, 5 — Ir.

фоторезисты для „взрывной“ литографии не будут деградировать при осаждении иридия.

В настоящей работе осаждение слоев иридия проводилось при комнатной температуре. Основным параметром, определяющим сверхпроводящие свойства, оказалась толщина слоев иридия. На рис. 6 приведены кривые малоугловой рентгеновской рефлектометрии для трех структур с разной толщиной слоев иридия.

Обработка кривых, приведенных на рис. 6, путем подгонки рассчитанной для модели слоя кривой под измеренную, позволяет определить толщину и плотность слоев. Эти значения приведены ниже в таблице.

На рис. 7 приведены профили распределения по глубине иридия и основных примесей в структуре A1117, полученные методом ВИМС.

Рис. 7 показывает, что основной примесью в структуре A1117 является кислород. В объеме слоя его концен-

Значения толщины, плотности и удельного сопротивления слоев иридия

Образец	Толщина, nm	Удельная плотность $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	ρ , $\text{Ohm}\cdot\text{cm}$
D7	15	16.6	$1.3 \cdot 10^{-4}$
A1117	42.5	22.5	$7.5 \cdot 10^{-6}$
A1133	94	22.5	$6.2 \cdot 10^{-6}$
A1172	135	19.8	$5 \cdot 10^{-5}$

трация не превышает $10^{19} \text{at}\cdot\text{cm}^{-3}$, и сильно возрастает вблизи переходного слоя с подложкой кремния. Вблизи поверхности структуры в слое толщиной 5 nm наблюдается высокая концентрация азота на уровне $5 \cdot 10^{19} \text{at}\cdot\text{cm}^{-3}$. Отметим, что из-за низкой чувствительности метода ВИМС к элементарному азоту на рис. 7 приводится кластерный вторичный ион CN, имеющий значительно более высокую интенсивность. Кроме того, из рис. 7 следует, что заметной диффузии кремния в слой иридия не происходит. При отжиге структуры A1117 при температуре 900°C концентрация примесей снижается, а диффузии кремния также не происходит. Это свидетельствует об отсутствии силицида иридия при отжиге, о чем иногда сообщается в литературе при несколько более высокой температуре [11]. Поэтому послеростовой отжиг образцов является дополнительной возможностью управления свойствами слоев иридия.

В таблице приведены значения толщины, плотности и удельного сопротивления слоев иридия.

Измерения сверхпроводящих свойств выращенных структур иридия показали, что сверхпроводимость регистрируется только для наиболее толстого слоя иридия в структуре A1172. На рис. 8 приведен график сверхпроводящего перехода $R(T)$ пленки иридия A1172. Изме-

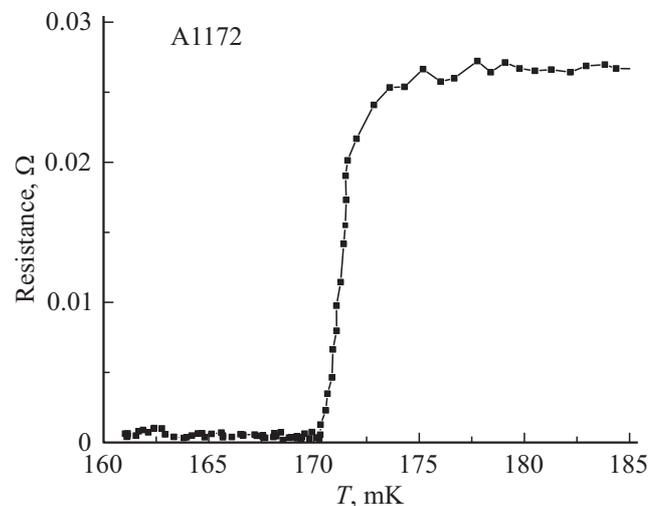


Рис. 8. График сверхпроводящего перехода $R(T)$ структуры A1172 на подложке кремния.

рительный ток составлял $0.2 \mu\text{A}$. Рис. 8 показывает, что критическая температура T_c в образце A1172 составляет 171 мК, ширина перехода — около 1 мК.

5. Обсуждение

Полученные результаты показывают, что в отличие от слоев вольфрама, параметры выращенных слоев иридия не позволяют прогнозировать их сверхпроводящие свойства. Таблица показывает, что с повышением толщины слоев иридия 14–45–94 нм удельное сопротивление снижается, что вполне естественно для тонких пленок. Плотность слоев иридия достигает табличного значения для объемного материала уже для толщины 45 нм. Однако при дальнейшем увеличении толщины пленки до 135 нм удельное сопротивление возрастает, а плотность немного снижается. В то же время, из всех приведенных образцов, только образец A1172 демонстрирует сверхпроводящий переход. Эти данные находятся в противоречии с устоявшимся мнением о требованиях к сверхпроводящим свойствам разных металлов — см. например [2,3]. Согласно этим работам, чем ближе удельное сопротивление слоя при комнатной температуре к табличному значению для массивных образцов из этого материала, тем более вероятно возникновение сверхпроводимости в этом образце. Полученные противоречия могут быть связаны с напряжениями кристаллической решетки более тонких слоев иридия на подложках кремния и сапфира, усиливающихся при охлаждении до температуры ниже нескольких кельвин. Для тонких слоев вольфрама этот эффект наблюдался с помощью рентгено-дифракционных измерений при низких температурах [4].

Отметим также, что одним из целевых параметров при создании микрокалориметров на сверхпроводящем переходе является толщина слоев вольфрама или иридия ниже 100 нм, что позволит снизить теплоемкость и повысить чувствительность микрокалориметров. Однако в данной работе мы ограничились толщиной слоев вольфрама 200 нм, что позволило более явно продемонстрировать влияние ростовых параметров на структурные и сверхпроводящие свойства слоев W. Дальнейшее развитие этих исследований будет направлено на рост более тонких слоев вольфрама и детальное исследование напряжений кристаллической решетки в этих слоях, возникающих при остывании структур после окончания процесса роста из-за разности коэффициентов термического расширения слоя W и подложки.

6. Заключение

Таким образом, в настоящей работе впервые методом CVD получены тонкие сверхпроводящие слои α -фазы вольфрама с низкой $T_c \sim 15$ мК, что показывает перспективность такого метода осаждения для целей изготовления низкотемпературных микрокалориметров и

матриц на его основе. Слои вольфрама с гибридным фазовым составом $\alpha + \beta$ -W могли бы представлять интерес для работы при температурах от 15 до 100 мК, однако эти слои оказались плохо воспроизводимы и показали нестабильные значения T_c при повторных измерениях. Поэтому в настоящее время трудно судить о перспективах использования таких структур для микрокалориметров. Кроме того, в работе методом электроннолучевого испарения изготовлены сверхпроводящие слои иридия, которые могут послужить основой для формирования бислоев с температурой сверхпроводящего перехода в диапазоне 15–100 мК. Сверхпроводящими оказались только наиболее толстые слои иридия толщиной 135 нм, хотя удельная плотность и удельное сопротивление для значительно более тонкого слоя 45 нм соответствуют объемному материалу. Мы связываем эти особенности более тонких слоев иридия с влиянием напряжений кристаллической структуры слоев на подложках кремния или сапфира. По-видимому, для роста более тонких сверхпроводящих слоев иридия необходим поиск подслоев в области слой-подложка для снижения напряжений кристаллической структуры.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках научной программы Национального центра физики и математики, направление № 8 „Физика изотопов водорода“. В работе использовалось оборудование ЦКП ИФМ РАН „Физика и технология микро- и наноструктур“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C. Chang, G. Wang. Transition edge sensors (TES) for photon detection. SNOWMASS 2021 (IF02), Seattle, WA. (July 18, 2022).
- [2] Jurek Loebell. Setup of UHV System for the Production of Tungsten TES. Dissertation. (Tubingen 2016).
- [3] A.H. Abdelhameed, G. Angloher, P. Bauer, A. Bento, E. Bertoldo, L. Canonica, D. Fuchs, D. Hauff, N. Ferreira Iachellini, M. Mancuso, F. Petricca, F. Probst, J. Riesch, J. Rothe. J. Low Temper. Phys. <https://doi.org/10.1007/s10909-020-02357>
- [4] A.E. Lita, D. Rosenberg, S. Nam, A.J. Miller, D. Balzar, L.M. Kaatz, R.E. Schwall. IEEE Transact. Appl. Supercond. **15**, 2, 3528 (2005). DOI: 10.1109/TASC.2005.849033
- [5] F.T.N. Vüllers, R. Spolenak. Thin Solid Films **577**, 26 (2015). <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2015.01.030>
- [6] U. Nagel, A. Nowak, E. Kellner, H.-J. Gebauer, P. Colling, S. Cooper, D. Dummer, P. Ferger, M. Frank, P. Freund, G. Ferster, J. Igalson, A. Nucciotti, F. Probst, A. Rulofs, W. Sidel, L. Stodolsky. J. Low Temp. Phys. **93**, 543 (1993). <https://doi.org/10.1007/BF00693473>
- [7] D.F. Bogorin, M. Galeazzi. J. Low Temp. Phys. **151**, 167 (2008). DOI: 10.1007/s10909-007-9622-4

- [8] R. Hennings-Yeomans, C.L. Chang, J. Ding, A. Drobizhev, B.K. Fujikawa, S. Han, G. Karapetrov, Yu.G. Kolomensky, V. Novosad, T. O'Donnell, J.L. Ouellet, J. Pearson, T. Polakovic, D. Reggio, B. Schmidt, B. Sheff, V. Singh, R.J. Smith, G. Wang, B. Welliver, V.G. Yefremenko, J. Zhang. *J. Appl. Phys.* **128**, 154501 (2020).
<https://doi.org/10.1063/5.0018564>
- [9] V. Singh, M. Beretta, E.V. Hansen, K.J. Vetter, G. Benato, C. Capelli, B.K. Fujikawa, B. Schmidt, C.L. Chang, Yu.G. Kolomensky, B. Welliver, M. Lisovenko, G. Wang, V. Yefremenko, J. Zhang, L. Marini, W.K. Kwok, J. Pearson, U. Welp, V. Novosad. arXiv: 2210.15619v2 [physics.ins-det] 30 Oct 2022. *Phys. Rev. Appl.* **20**, 064017 (2023).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.20.064017>
- [10] Gensheng Wang, Jeffrey Beeman, Clarence L. Chang, Junjia Ding, A. Drobizhev, B.K. Fujikawa, K. Han, S. Han, R. Hennings-Yeomans, Goran Karapetrov, Yury G. Kolomensky, Valentyn Novosad, T. O'Donnell, J.L. Ouellet, John Pearson, B. Sheff, V. Singh, S. Wagaarachchi, J.G. Wallig, Volodymyr G. Yefremenko. *IEEE Transact. Appl. Supercond.* **27**, 4, 2100405 (2017). DOI: 0.1109/TASC.2016.2646373
- [11] M. Golosov, V. Lozanov, N. Baklanova. *Mater. Today: Proc.* **25** (February, 2020). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.088>

Редактор Т.Н. Василевская