

02,03,14

Влияние тонкого защитного покрытия ScN на сверхпроводящие и структурные характеристики ультратонких пленок NbN

© Н.В. Порохов^{1,2}, А.А. Аниканов¹, А.А. Шибалова¹, М.В. Шибалов¹, Г.Д. Дюдьбин¹,
А.М. Мумляков¹, И.В. Трофимов¹, Н.А. Вовк¹, М.А. Тархов^{1,2}

¹ Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН,
Москва, Россия

² Национальный исследовательский университет „МЭИ“,
Москва, Россия

E-mail: nporokhov@gmail.com

Поступила в Редакцию 8 июля 2024 г.

В окончательной редакции 8 июля 2024 г.

Принята к публикации 11 июля 2024 г.

Исследовано влияние тонкого защитного слоя нитрида скандия (ScN) на сверхпроводящие свойства тонких пленок нитрида ниобия (NbN), полученных методом реактивного магнетронного осаждения. Представлен комплексный анализ морфологических, микроструктурных и электрофизических характеристик тонких пленок, прошедших процесс высокотемпературного отжига в атмосфере кислорода. Установлена зависимость критической температуры перехода тонкой пленки NbN от температуры отжига образцов в кислородной среде, как с покрытием ScN, так и без него. Из исследований рентгеновской рефлектометрии выяснилось, что пленка ScN выполняет функцию защитного слоя даже при температурах отжига около 450°C, не влияя на плотность и толщину слоя NbN. Показано, что тонкая пленка NbN, покрытая пленкой ScN, более устойчива к агрессивной среде, чем пленка, не покрытая ScN.

Ключевые слова: сверхпроводимость, защитные покрытия, нитрид ниобия, нитрид скандия, тонкие пленки.

DOI: 10.61011/FTT.2024.09.58770.182

1. Введение

Нитрид ниобия широко применяется для создания сверхпроводниковых наноэлектронных устройств различного функционального назначения, таких как одnofотонные детекторы SNSPD [1], НЕВ-болометры и смесители ТНz-диапазона на горячих электронах [2], микроволновые детекторы кинетической индуктивности (MKIDs) [3] и др. Тонкие пленки NbN получают разными методами: реактивным магнетронным распылением мишени ниобия в газовой смеси Ar и N₂ [4], импульсно-лазерным осаждением (PLD) [5], высокотемпературным методом химического осаждения из газовой фазы (HTCVD) и атомно-слоевым осаждением (ALD) [6]. Пленки NbN также демонстрируют высокую совместимость с технологией CMOS [7]. Благодаря своей летучести во фторсодержащих соединениях, они легко подвергаются обработке в промышленных системах плазмохимического травления [8]. Множество этапов технологического процесса, связанных с изготовлением сверхпроводниковой электроники, может сопровождаться высокой температурой и химически агрессивной атмосферой, что увеличивает вероятность деградации функционального слоя компонентов [9,10]. В связи с этим актуальными являются исследования материалов ультратонких защитных слоев, которые не оказывают влияния на свойства функциональных тонких пленок. Нитрид скандия обладает высокой электронной подвижностью, высокой твердостью, высокой температурой

плавления и коррозионной стойкостью [11,12]. Все это делает нитрид скандия перспективным материалом для создания износостойких и защитных покрытий на поверхностях различных материалов [13].

В настоящей работе проведено исследование влияния ультратонкого защитного слоя ScN толщиной 10 nm на электрофизические свойства тонких пленок NbN, полученных методом реактивного магнетронного осаждения. Проведен комплексный анализ морфологических, микроструктурных и электрофизических характеристик тонких пленок, прошедших процесс высокотемпературного отжига в кислородной среде. Морфология полученных пленок была исследована методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Структурные исследования полученных пленок проводились методами просвечивающей и высокоразрешающей электронной микроскопии (ПЭМ и ВРПЭМ соответственно). Основным методом контроля толщины и плотности функциональных пленок до и после отжига являлся метод рентгеновской рефлектометрии (XRR). Электрофизические свойства пленок определялись при комнатной температуре и при криогенных температурах.

2. Эксперимент

Проводился анализ образцов двух композиций: NbN|ScN — структура Si (*n*-типа) |SiO₂|NbN|ScN; NbN — структура Si (*n*-типа) |SiO₂|NbN. Основой обеих

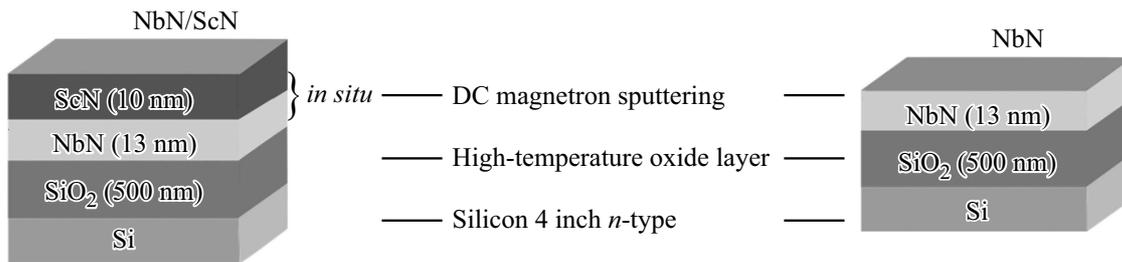


Рис. 1. Схематическое изображение исследуемых образцов.

композиций послужила кремниевая подложка Si (*n*-типа) с аморфным термическим оксидом толщиной 500 nm. После этого с применением метода магнетронного распыления был осажден тонкий слой NbN толщиной 13 nm, после чего *in situ* был осажден тонкий слой ScN толщиной 10 nm (см. рис. 1).

Осаждение тонких слоев нитридов осуществлялось методом реактивного магнетронного распыления из мишеней ниобия и скандия с высокой степенью очистки (99.999%). Процесс проходил в атмосфере инертной газовой смеси, содержащей аргон и азот, при комнатной температуре, с соотношением аргон:азот 4 : 1 соответственно. Мощность постоянного тока магнетрона поддерживалась на уровне 5 W/cm². При данных условиях скорость нанесения слоя составляла 11 nm/min.

Затем образцы подвергались процессу деградации путем кислородного отжига при различных температурах. Процедура отжига проводилась в диффузионной трубе, образец нагревался до заданной температуры отжига в атмосфере азота, после чего происходила стабилизация температуры в течение 10 min, а затем осуществлялся этап отжига в атмосфере кислорода в течение 30 min. Скорость нагрева составляла 5°C/min, а охлаждение — 2°C/min. Так как в процессе отжига присутствуют два фактора, которые могут влиять на свойства пленок (это температура и состав окружающей среды), по этой причине дополнительно проведена серия отжига композиции NbN|ScN в азотной среде в температурном диапазоне от 350–550°C для исключения появления деградации именно от температуры.

3. Результаты

Входным параметром проводимости пленки является значение её поверхностного сопротивления R_s , которое позволяет оценить скорость деградации электропроводящего слоя образца при различных температурах отжига. Значение поверхностного сопротивления пленок определялось четырехзондовым методом [14]. Зависимость значений поверхностного сопротивления от температуры отжига для образцов композиции NbN|ScN представлена на рис. 2 (сплошная линия). Из графика видно, что до температуры 450°C значения R_s не изменяются, однако при 550°C происходит увеличение сопротивления, а при

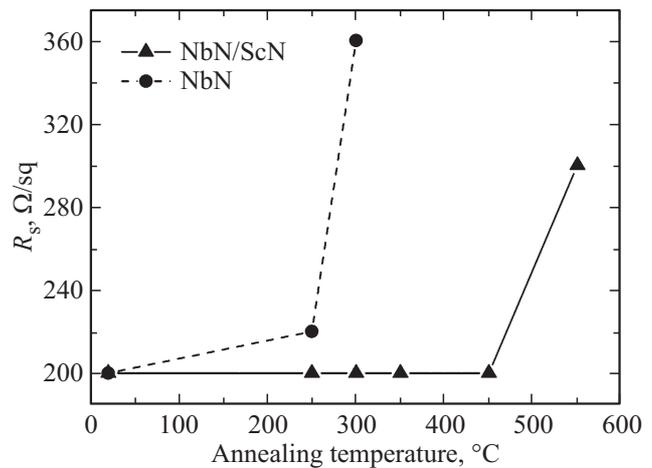


Рис. 2. Зависимости поверхностного сопротивления пленки R_s от температуры кислородного отжига. Сплошная линия — значения для композиции NbN, штриховая линия — для композиции NbN|ScN.

температурах 650°C и выше электропроводящий слой превращается в диэлектрик. На рис. 2 также приведена зависимость для композиции NbN (штриховая линия). Очевидно, что деградация электропроводящего слоя происходит при более низких температурах отжига по сравнению с композицией NbN|ScN.

Криоизмерения проводились в криостате замкнутого цикла Гиффорда-МакМагона, где снимались зависимости сопротивления образца от температуры $R(T)$. Для определения значения критической температуры перехода T_c и ширины перехода ΔT_c график зависимости $R(T)$ перестраивался в график зависимости $\frac{dR}{dT}(T)$. Максимальное значение этой функции соответствует T_c , а ширина на полувывоте графика соответствует ширине перехода образца в сверхпроводящее состояние. На рис. 3 представлены экспериментальные зависимости нормированного сопротивления от температуры для образцов композиций NbN (a) и NbN|ScN (b) при различных температурных режимах отжига. Отношение ширины перехода в сверхпроводящее состояние между исходными образцами и образцами, подвергнутыми практически полному окислению, для обеих композиций составило 1.5 раза. Следует отметить, что ширина пере-

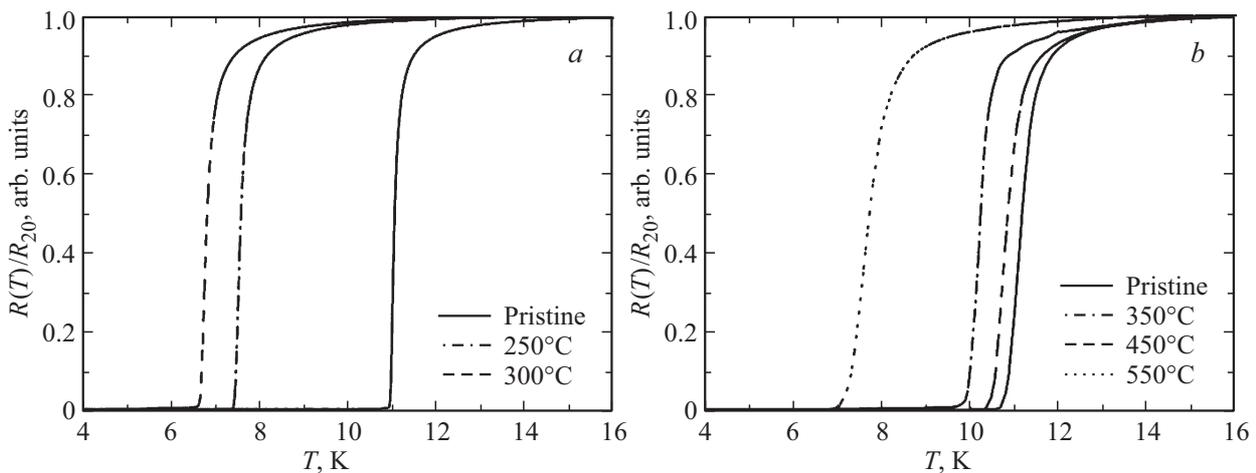


Рис. 3. Зависимости нормированного сопротивления от температуры: а) для композиции NbN; б) для композиции NbN|ScN, прошедших процесс кислородного отжига.

хода в сверхпроводящее состояние композиции NbN|ScN практически не изменялась до температуры отжига 450°C (рис. 3, б).

Как и ожидалось, для композиции NbN критическая температура T_c уменьшается с повышением температуры отжига (рис. 4, штриховая линия), и уже при температурах выше 350°C композиция NbN превращается в диэлектрик. Для композиции NbN|ScN изменение критической температуры T_c остается незначительным при температурах отжига до 450°C. Однако при повышении температуры отжига свыше 450°C происходит существенное изменение критической температуры перехода (рис. 4, сплошная линия). Кривоизмерения для образцов, которые в процессе отжига превратились в диэлектрик, не проводились.

Измерения критического тока выполнялись в соответствии с двухточечной схемой измерений, используя высокоточный источник тока Keithley 6221A с минимальным уровнем шума. Анализ зависимости критической плотности тока от температуры проводился на основе вольт-амперных характеристик (ВАХ). Измерения ВАХ проводились в режиме стабилизации напряжения в температурном диапазоне от 2.5 К и вплоть до температуры перехода в резистивное состояние. Значение критического тока I_c определялось как ток, соответствующий полному переключению структуры из сверхпроводящего в резистивное состояние. Зависимости плотности критического тока от температуры были построены для композиции NbN|ScN при различных температурах отжига. Критическая плотность тока $J_c(T)$ рассчитывалась как $I_c(T)/(w \cdot d)$, где w — ширина сверхпроводящей полоски, а $d = 13$ nm (толщина пленки NbN). Семейство температурных зависимостей J_c показано на рис. 5, а, сплошные линии показывают теоретическую зависимость критического тока распаривания, которая описывается теорией Гинзбурга-Ландау [15]. На рис. 5, б представлена зависимость значения плотности критиче-

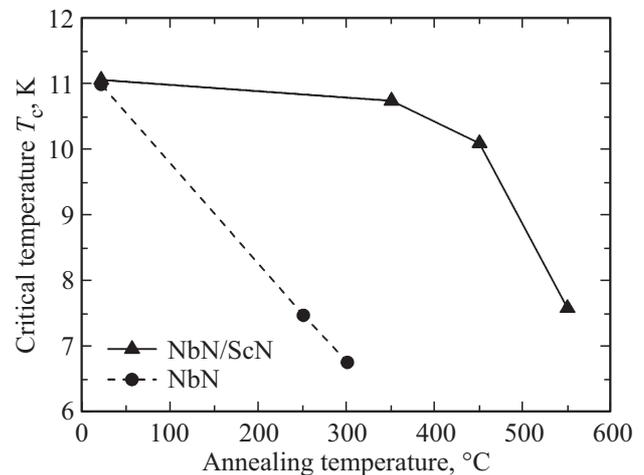


Рис. 4. Зависимость критической температуры перехода образцов композиций NbN|ScN и NbN от температуры отжига образцов в кислородной атмосфере.

ского тока при температуре жидкого гелия (4.2 К) от температуры отжига, на вставке представлено СЭМ-изображение мостиковой топологии с плавным вводом. Аналогично критической температуре, график зависимости плотности критического тока от температуры отжига демонстрирует схожее поведение. Существенные изменения в значении критической плотности тока происходят при температурах отжига выше 450°C.

Исследование морфологии поверхности пленок проводилось до и после кислородного отжига. Для определения параметра шероховатости поверхности пленок применялся метод атомно-силовой микроскопии (АСМ). Анализ шероховатости поверхности пленок проводился на площади $1 \mu\text{m}^2$ в полуконтактном режиме. После обработки результатов получены параметры шероховатости R_q для заданных областей, где R_q — среднеквад-

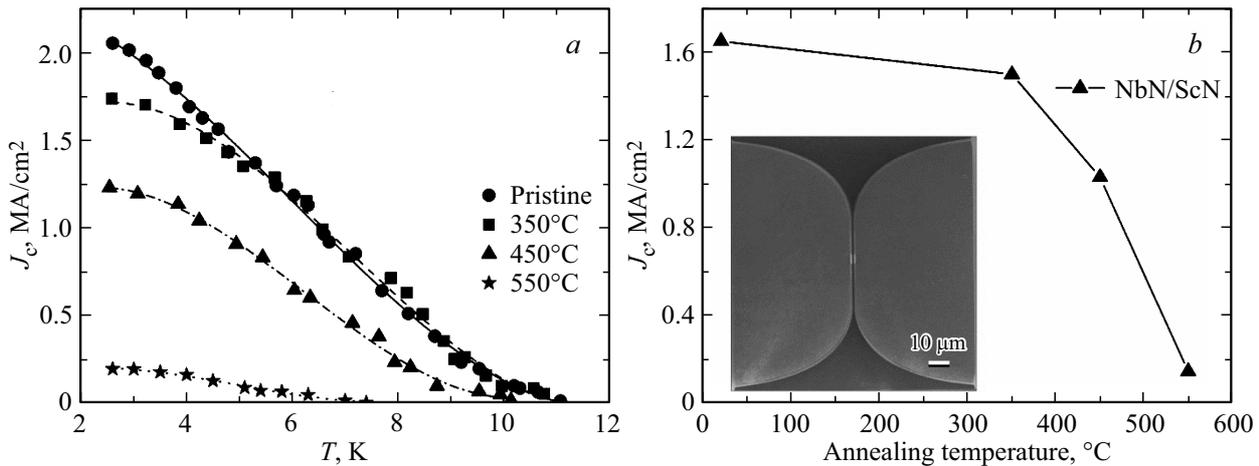


Рис. 5. *a)* зависимости, композиции NbN|ScN для разных температур отжига, плотности критического тока от температуры; *b)* зависимость значения плотности критического тока при температуре 4.2 К от температуры отжига образцов композиции NbN|ScN.

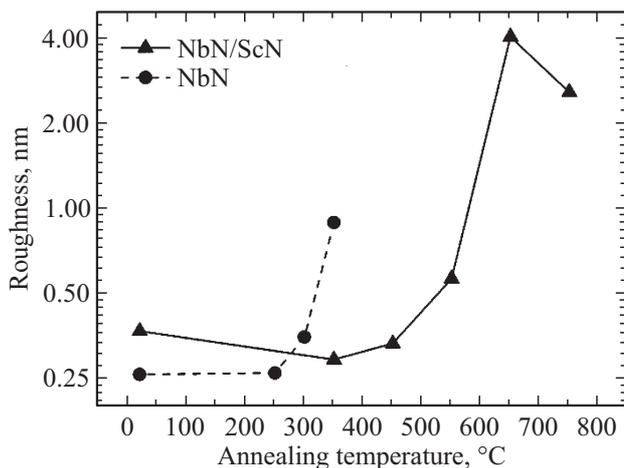


Рис. 6. График зависимости параметра шероховатости от температуры отжига образцов двух композиций.

ратичное отклонение значения высоты поверхности от средневзвешенного значения. На рис. 6 представлены графики зависимости R_q от температуры отжига образцов двух композиций.

Из графика видно, что морфология поверхности пленки ScN композиции NbN|ScN кардинально не изменяется до 550°C, и лишь при температуре выше 550°C происходит изменение морфологии поверхности, проявляющееся в резком скачке значения параметра шероховатости при 650°C. Образцы композиции NbN демонстрируют изменение морфологии уже при значительно низких температурах, а именно, изменение параметра шероховатости происходит выше 250°C.

В качестве основного метода контроля толщины и плотности функциональных пленок до и после отжига использовался метод рентгеновской рефлектометрии (XRR). На рис. 7 представлены экспериментальные ре-

зультаты рентгеновской рефлектометрии образцов композиции NbN (*a*) и NbN|ScN (*b*), исходного образца, а также образцов, подвергнутых кислородному отжигу в течение 30 min в температурном диапазоне от 250 до 750°C.

Анализ кривых рентгеновской рефлектометрии для композиции NbN показывает, что при температуре отжига, равной 350°C, происходит полное окисление функционального слоя NbN, переходя в менее плотный материал Nb_xO_y . В результате исследований композиции NbN было обнаружено, что функциональная пленка деградирует при температурах отжига 350°C в атмосфере кислорода. Из результатов исследований рентгеновской рефлектометрии композиции NbN|ScN следует, что ультратонкая пленка ScN выполняет роль защитного слоя до температур 450°C в кислородной среде, при этом не оказывая влияния на плотность и толщину функционального слоя NbN, что подтверждается исследованием методом просвечивающейся электронной микроскопией (ПЭМ).

На рис. 8 представлены результаты ПЭМ для исходного образца и после отжига в кислороде при 350, 450, 550 и 650°C. Слои располагаются следующим образом: нижний слой — оксид кремния, темный слой с высокой плотностью — NbN_x толщиной ~ 12.5 nm, далее светлый слой с малой плотностью — ScN_x толщиной ~ 7.5 nm, далее поверхностный слой менее 3 nm и самый верхний слой — защитный слой платины. Справа на каждом снимке ПЭМ наложен график зависимости плотности от глубины из данных рентгеновской рефлектометрии. Из сопоставления данных ПЭМ и XRR видна высокая степень сходимости данных. Для образца после отжига при 550°C как по результатам ПЭМ, так и по результатам XRR защитный слой ScN начинает претерпевать изменения, происходит его окисление. Причем на границе ScN|NbN образуется тонкий слой ~ 1.5 nm и

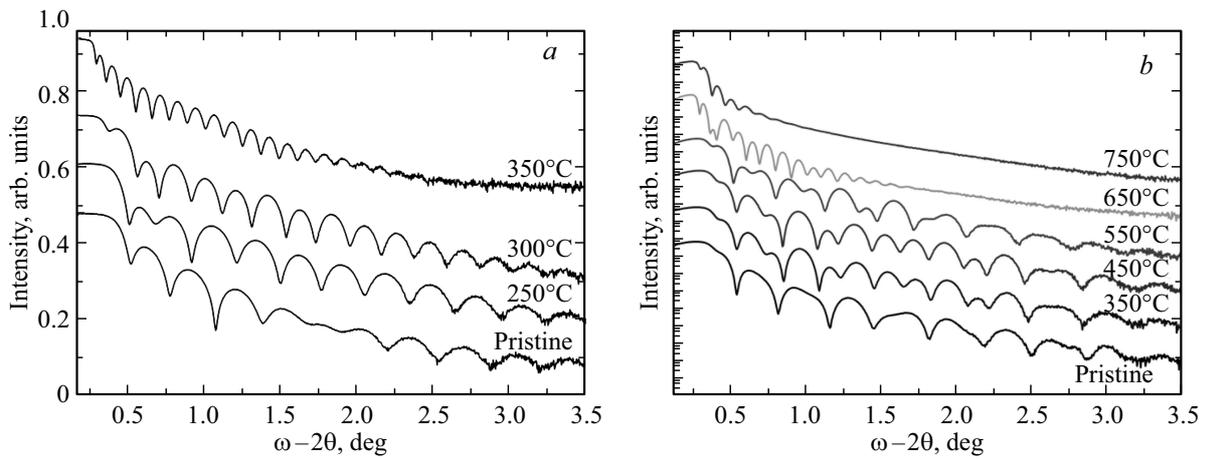


Рис. 7. Кривые рентгеновской рефлектометрии: а) композиции NbN; б) композиции NbN|ScN, при различных температурах отжига.

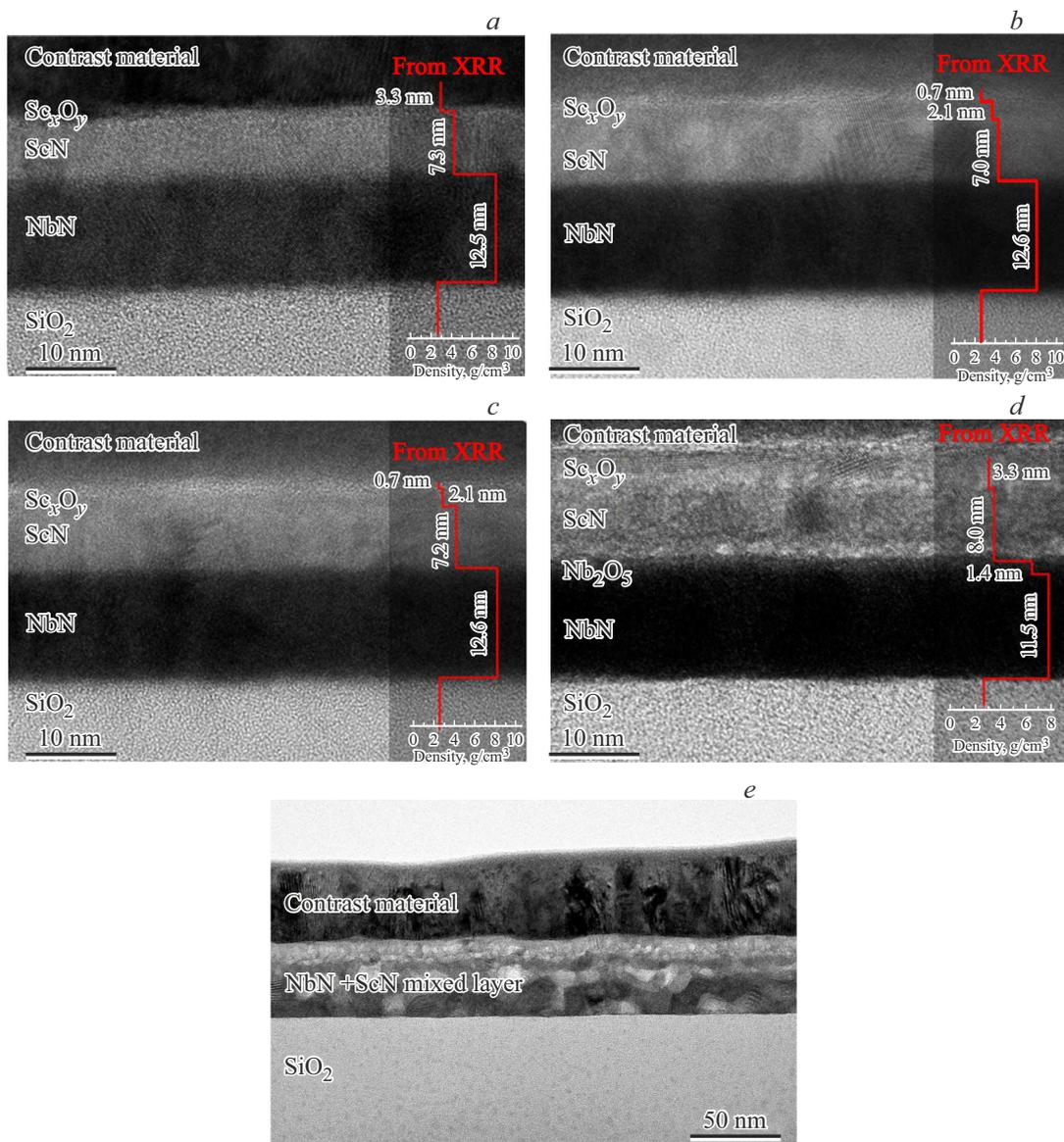


Рис. 8. ПЭМ-изображения поперечного сечения: а) исходной композиции NbN|ScN и образцов, прошедших кислородный отжиг при температурах: б) 350°C, в) 450°C, г) 550°C, д) 650°C.

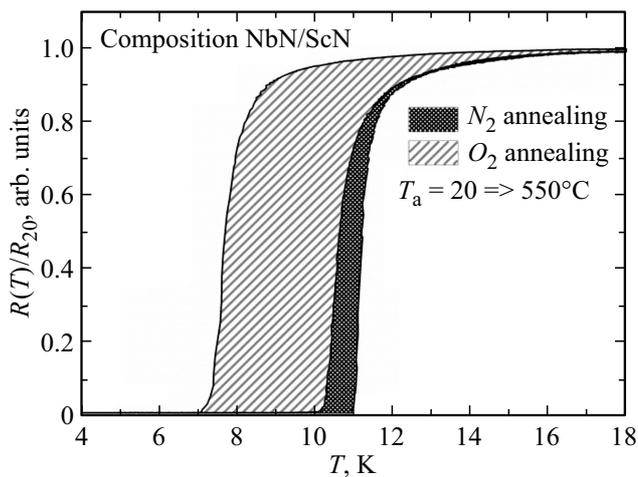


Рис. 9. Сравнительная диаграмма зависимостей нормированного сопротивления от температуры образцов композиции NbN|ScN, прошедших термическую обработку в азотной (мелкая штриховка) и кислородной (крупная штриховка) средах.

видно уменьшение общей толщины NbN на ~ 1 nm. Тем самым можно предположить, что при 550°C слой NbN частично окислен. В то же время, образец, подвергнутый отжигу при 650°C , демонстрирует сильные изменения, произошедшие как в слое ScN, так и в слое NbN. Структура обеих пленок неоднородная: по толщине каждой из пленок наблюдается большое количество полостей, областей с пониженной плотностью и разной кристаллической структуры. На рис. 8, *e* также видно, что шероховатость границы ScN|NbN сильно возросла, разделение на слои еще остается и визуально возможно по контрасту слоёв NbN и ScN на ПЭМ-изображениях. По данным ПЭМ и XRR, после отжига при 650°C толщина слоев ScN и NbN заметно увеличилась и по результатам ВРПЭМ составляет ~ 11 и ~ 31 nm соответственно против ~ 12.5 и ~ 7.5 nm в исходном образце и в образцах после отжига вплоть до 550°C .

Из результатов исследований следует, что тонкая пленка ScN толщиной 10 nm обладает высокой термической и химической стабильностью, что делает ее перспективным тонкопленочным материалом для применения в условиях высоких температур и агрессивных химических сред. Эти выводы опираются на экспериментальные данные, представленные выше. Однако остается открытым вопрос о том, какие именно факторы оказывают влияние на свойства образцов в процессе отжига. Для более глубокого понимания этого вопроса мы провели дополнительную серию экспериментов, включающую процесс отжига композиции NbN|ScN в азотной среде при аналогичном температурном режиме, с исключением кислорода.

В представленной диаграмме на рис. 9 изображены сравнительные зависимости нормированного сопротивления от температуры образцов композиции NbN|ScN, подвергнутых термической обработке в азотной и кисло-

родной средах в диапазоне температур от 20 до 550°C . Анализ графика позволяет утверждать, что изменение сверхпроводящих свойств образцов при высокотемпературном отжиге напрямую связано с воздействием кислорода из окружающей среды.

4. Заключение

В ходе исследования защитного эффекта тонкой пленки ScN было обнаружено, что её толщина в 10 nm обеспечивает высокую стабильность как в термическом, так и в химическом отношении. Исследования рентгеновской рефлектометрии показали, что пленка ScN выполняет функцию защитного слоя даже при температурах отжига около 450°C , не оказывая влияния на плотность и толщину слоя NbN. Демонстрируется, что тонкая пленка NbN, покрытая пленкой ScN, обладает большей устойчивостью к агрессивной среде, чем пленка, не покрытая ScN. Все это указывает на перспективность материала для применения в условиях повышенных температур и агрессивных химических сред.

Благодарности

Авторы выражают благодарность П.А. Неклюдовой и Е.М. Егановой за помощь в подготовке образцов для ТЭМ, а также Ю.П. Корнеевой за подготовку образцов и проведение криоизмерений.

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке проекта № 122040800153-0 Министерства образования и науки Российской Федерации. При выполнении работы использовалось оборудование, входящее в УНУ КУТГИ Института нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C.M. Natarajan, M.G. Tanner, R.H. Hadfield. *Supercond. Sci. Technol.* **25**, 6, 063001 (2012). <https://doi.org/10.1088/0953-2048/25/6/063001>, arXiv:1204.5560
- [2] T.M. Klapwijk, A.V. Semenov. *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.* **7**, 6, 627 (2017). <https://doi.org/10.1109/TTHZ.2017.2758267>
- [3] S. Ariyoshi, K. Nakajima, A. Saito, T. Taino, H. Tanoue, K. Koga, N. Furukawa, H. Yamada, S. Ohshima, C. Otani, J. Bac. *Appl. Phys. Express* **6**, 6, 064103 (2013). <https://doi.org/10.7567/APEX.6.064103>
- [4] J.J. Olaya, L. Huerta, S.E. Rodil, R. Escamilla. *Thin Solid Films* **516**, 23, 8768 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.06.065>

- [5] S. Volkov, M. Gregor, T. Roch, L. Satrapinsky, B. Grančič, T. Fiantok, A. Plecenik. *J. Electr. Eng.* **70**, 7, 89 (2019).
<https://doi.org/10.2478/jee-2019-0047>
- [6] M.V. Shibalov, A.M. Mumlyakov, I.V. Trofimov, E.R. Timofeeva, A.P. Sirotina, E.A. Pershina, A.M. Tagachenkov, Y.V. Anufriev, E.V. Zenova, N.V. Porokhov, M.A. Tarkhov. *Supercond. Sci. Technol.* **34**, 8, 085016 (2021).
<https://doi.org/10.1088/1361-6668/ac0d09>
- [7] Z. Yang, X. Wei, P. Roy, D. Zhang, P. Lu, S. Dhole, H. Wang, N. Cucciniello, N. Patibandla, Z. Chen, H. Zeng, Q. Jia, M. Zhu. *Materials* **16**, 23, 7468 (2023).
<https://doi.org/10.3390/ma16237468>
- [8] S. Guo, Q. Chen, D. Pan, Y. Wu, X. Tu, G. He, H. Han, F. Li, X. Jia, Q. Zhao, H. Zhang, X. Bei, J. Xie, L. Zhang, J. Chen, L. Kang, P. Wu. *Sci. Rep.* **10**, 1, 9057. (2020).
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-65901-5>
- [9] S.N. Dorenbos. *Superconducting Single Photon Detectors*. Gildeprint, Enschede. Delft-Leiden (2011). (172) ISBN: 978-90-8593-017-2
- [10] I. Filippov, A. Anikanov, A. Rykov, A. Mumlyakov, M. Shibalov, I. Trofimov, N. Porokhov, Y. Anufriev, M. Tarkhov. *Supercond. Sci. Technol.* **37**, 1, 015018 (2024).
- [11] B. Biswas, B. Saha. *Phys. Rev. Materials* **3**, 2, 020301 (2019).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.020301>
- [12] J.M. Chevalier, S. Cichoň, J. Bulíř, M. Poupon, P. Hubík, L. Fekete, J. Lančok. *AIP Adv.* **9**, 1, 015317 (2019).
<https://doi.org/10.1063/1.5056245>
- [13] B. Saha, A. Shakouri, T.D. Sands. *Appl. Phys. Rev.* **5**, 2, 021101 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5011972>
- [14] I. Miccoli, F. Edler, H. Pfnür, C. Tegenkamp. *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 22, 223201 (2015).
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/22/223201>
- [15] D. Destraz, K. Ilin, M. Siegel, A. Schilling, J. Chang. *Phys. Rev. B* **95**, 22, 224501. (2017).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.224501>

Редактор Е.В. Толстякова