

# ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК ТИТАНА ДЛЯ КРИОГЕННЫХ ДЕТЕКТОРОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ

И. Г. Ляхов<sup>1</sup>, К. В. Булах<sup>1</sup>, А. С. Ильин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> НИУ МФТИ, <sup>2</sup> ИРЭ им. В. А. Котельникова РАН

Получена 12 сентября 2012 г.

**Аннотация.** Проведено исследование тонких пленок титана, получаемых при различных режимах магнетронного напыления на кремниевой подложке с помощью электрических измерений при  $T=300$  К и 77 К, а также проведены исследования на атомно-силовом микроскопе (АСМ) и рентгеновской дифрактометрии (XRD). Показано, как зависит остаточное удельное сопротивление пленок (и критическая температура сверхпроводящего перехода  $T_c$ ) от параметров напыления. Данные сопоставлены с измерениями на АСМ и XRD.

**Ключевые слова:** сверхпроводниковые болометры, сенсоры на краю перехода, тонкие сверхпроводниковые пленки титана, экспресс метод оценки критической температуры, рентгеновская дифрактометрия.

**Abstract.** A study of titanium thin films received by different modes of magnetron sputtering on a silicon substrate with the help of electrical measurements at  $T=300$  K and 77 K and research on atomic-force microscope (AFM) and x-ray diffractometry (XRD) were made. The dependence of the residual resistivity of the films (and the critical temperature of superconducting transition  $T_c$ ) on sputtering parameters was shown. The data was compared with measurements on the AFM and XRD.

**Keywords:** superconducting bolometers, transition edge sensors, superconducting titanium thin films, express method for estimating the critical temperature, X-ray diffractometry.

**Введение.**

В последние годы активно развиваются исследования и разработки сверхчувствительных матриц на основе сверхпроводниковых болометров-сенсоров для пассивной радиолокации на частотах терагерцового диапазона (0.3

– 10 ТГц), включая изображающие радиометры для наземных и космических астрономических комплексов, систем безопасности, медицинской диагностики, контроля окружающей среды и различной продукции. Одним из объектов исследований и разработок на этом пути является сверхпроводниковый болометр - сенсор, работающий на краю сверхпроводникового перехода (СКП-болометры) [1]. Чувствительный элемент такого болометра представляет собой тонкую пленку металла. Критическая температура перехода такого сверхпроводника должна быть близка к рабочей температуре, используемых рефрижераторов. Чем ниже рабочая температура прибора, тем более чувствительным его можно сделать. В случае сорбционных рефрижераторов на  $\text{He}^3$ , с минимальной температурой  $\sim 300$  мК в качестве сверхпроводника подходит тонкая титановая пленка. Критическая температура у такой пленки будет зависеть от ее толщины [2]. Толстые пленки титана имеют критическую температуру в районе  $0.5 - 0.39$  К. Уменьшая толщину титановой пленки до  $30-100$  нм, можно получить температуру перехода в районе  $350 - 360$  мК, которая подходит для работы рефрижератора.

Однако температура  $T_c$  сверхпроводящего перехода в тонких титановых пленках магнетронного напыления часто заметно понижена (ниже рабочей температуры рефрижератора) так как определяется не только размерным эффектом, но и морфологией (дефектами) пленки, и концентрацией примесей.

Все немагнитные примеси линейно уменьшают температуру сверхпроводящего перехода при увеличении их концентрации  $c$  (при  $c \ll 0.01$ ) с коэффициентом:  $dT_c / dc \approx -10^{-6}$  мК [4]. Влияние магнитных примесей также линейно по концентрации, но более сильное:  $dT_c / dc \approx -10^{-5}$  мК [3]. Согласно [3], марганец – единственный переходный элемент, магнитный момент которого локализуется в титане.

На сверхпроводящие свойства также влияют структурные дефекты пленки (дефекты в кристаллитах, размер кристаллитов, аморфная фаза, пористость, внутренние микронапряжения). Вместе с примесями они дают вклад в рассеяние

электронов, который при низких температурах является основным и поэтому определяет величину остаточного удельного сопротивления тонких пленок титана. Остаточное удельное сопротивление металлических пленок уже не зависит от температуры и определяет нижний предел сопротивления для данного материала при низких температурах.

Влияние статических дефектов на температуру сверхпроводящего перехода рассмотрено в теоретической работе *Testardi u Mattheiss* [4], а так же в экспериментальной работе *Pasca et al.* [5] по исследованию титановых пленок для криогенных детекторов.

В случае со сверхпроводящим переходом авторы использовали теорию *McMillan* [6] о зависимости критической температуры перехода от плотности состояний на уровне Ферми, чтобы таким образом получить  $T_c = T_c(\rho)$ . Для титановых пленок вычисления дают зависимость  $T_c(\rho)$ , представленную на рисунке 1.

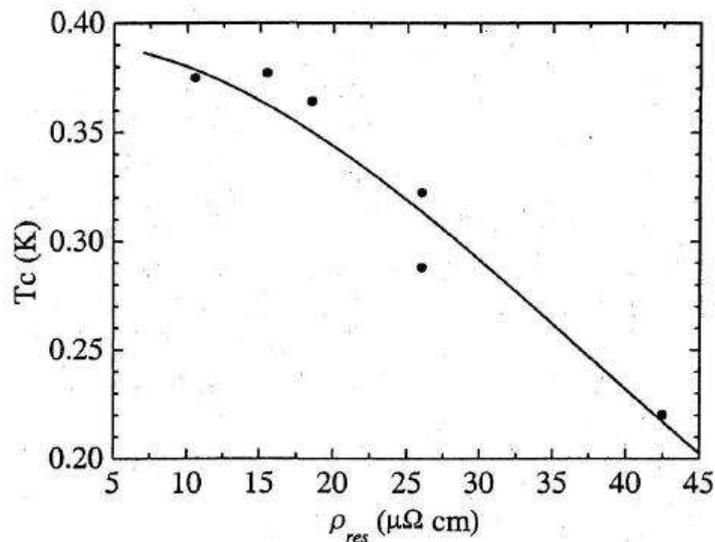


Рисунок 1- Зависимость  $T_c$  от остаточного сопротивления пленки титана (сплошная линия – теоретический расчет, точки – результаты экспериментальных измерений в работе [5]).

Таким образом, измеряя остаточное удельное сопротивление титановых пленок можно предсказать их критическую температуру. С другой стороны, характер структурных дефектов в титановых пленках сильно зависит от режимов

осаждения данного материала. В данной работе исследовались титановые пленки, получаемые с помощью магнетронного напыления на кремниевую подложку. При помощи измерения их остаточного удельного сопротивления были найдены режимы, при которых получаются пленки с наибольшей критической температурой. Это позволит получать пленки с предсказуемой  $T_c$ , варьируя только их толщину. Также были проведены исследования таких пленок методами АСМ и XRD для более полного описания морфологии осаждаемых пленок.

## **1. Изготовление образцов.**

### **1.1. Описание образцов.**

Образец представляет собой пленку титана, осажденную методом магнетронного распыления (DC-magnetron sputtering) на подложку из монокристаллического кремния с удельным сопротивлением 4 Ом·см. Заметим, что при указанных рабочих температурах рефрижератора (0.3 К) проводимостью кремния можно пренебречь.

В процессе изготовления серий образцов варьировались следующие параметры осаждения: давление аргона в камере напыления  $p$ , расстояние от мишени до подложки  $d$  и мощность  $W$ , подводимая к магнетрону. Одна серия – это три прямоугольные полоски кремния (размером 25×5 мм) с осажденным на них титаном для измерения электрического сопротивления при комнатной температуре и температуре кипения жидкого азота, а также подложка большей площади для исследования в атомно-силовом микроскопе и рентгеновском дифрактометре. Для напыления титана использовалась установка магнетронного напыления со шлюзовой загрузкой подложек LS 730S VAAT, в которой была установлена титановая мишень с чистотой 99.999%. Остаточное давление в вакуумной камере не превышало  $5 \times 10^{-8}$  мбар.

### **1.2. Параметры изготовления образцов.**

Процесс изготовления образцов состоял из двух основных этапов: калибровки напылительной установки и напыления титановой пленки ожидаемой

толщины на подготовленные подложки кремния. Было получено 13 серий образцов (табл. 1, толщина пленок ~ 150 нм).

Таблица 1- Пленки Ti, полученные при различных режимах осаждения.

Серия	Мощность (W), Вт	Давление (p), ×10 <sup>-3</sup> мбар	Расстояние до мишени (d), мм	Скорость осаждения, Å/с
U2_1	300	5	70	6.2
U2_2	600	5	70	11.5
U2_3	200	5	70	4.6
U2_4	600	1	70	13
U2_5	300	1	70	7.3
U3_1	200	1	70	4.4
U3_2	600	10	70	12.3
U3_3	300	10	70	7.5
U3_4	200	10	70	5.1
U4_1	300	50	70	5.5
U4_2	600	50	70	11.9
U4_3	600	5	50	19.7
U4_4	200	5	50	7.5

## Исследование образцов.

### 1.3. Экспресс метод оценки критической температуры.

В [5] показано, что удельное сопротивление металла в нормальном состоянии описывается формулой:

$$\rho_t = \rho_{res} + \rho_{ph}, \quad (1)$$

где  $\rho_{res}$  – удельное остаточное сопротивление, зависящее только от наличия примесей и дефектов в решетке;  $\rho_{ph}$  – удельное сопротивление, обусловленное тепловыми колебаниями решетки. В [5] также показано, что  $\rho_{ph}(T)$  в целом представляет собой достаточно сложную зависимость, но на участке  $T > \theta_D / 2$  линейно зависит от температуры. Это позволяет представить удельное сопротивление  $\rho_{res}$ , величина которого фактически служит мерой качества пленки, в виде функции соотношения удельных сопротивлений пленки при

комнатной температуре и температуре кипения жидкого азота ( $T=77\text{K}$ ) – коэффициента  $\beta_{77}$ . Из (1):

$$\rho_{res} = \rho_{ph}(300\text{K})(1 - c\beta_{77}) / (\beta_{77} - 1), \quad (2)$$

где  $\rho_{ph}(300\text{K})$  – фононный вклад в удельное сопротивление при комнатной температуре,  $c = \rho_{ph}(77\text{K}) / \rho_{ph}(300\text{K})$ . Фононный вклад в удельное сопротивление зависит только от типа материала и является табличной величиной. В статье [5] авторы теоретически и экспериментально оценивают  $\rho_{ph}(300\text{K}) = 44 - 49 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$ , а  $c = 0.1$ .

Экспериментальные данные (вместе с теоретической кривой, рассчитанной по формуле (2) о зависимости остаточного сопротивления пленки от  $\beta_{77}$  представлены на рисунке 2.

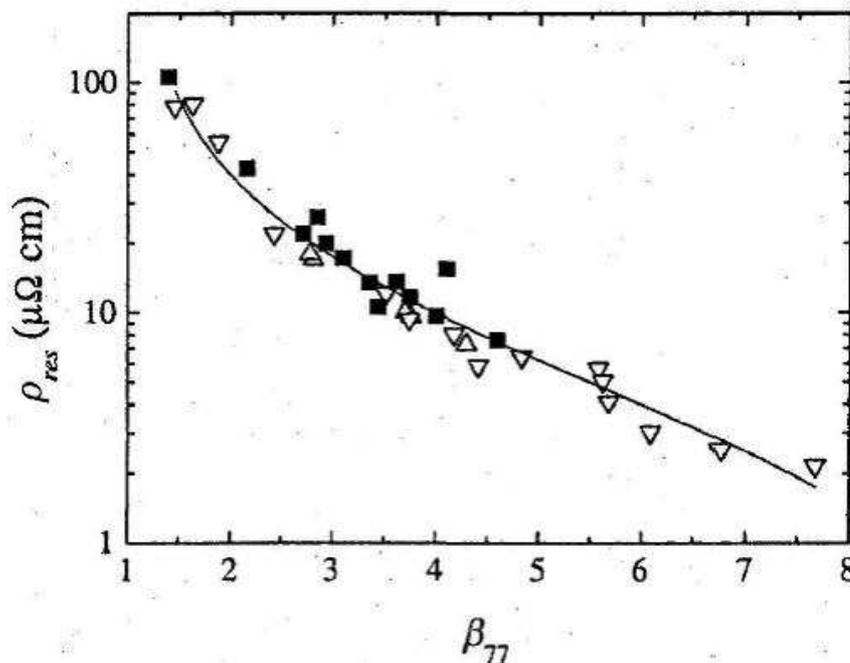


Рисунок 2- Зависимость остаточного сопротивления пленки титана от  $\beta_{77}$  (сплошная линия – теоретический расчет по формуле (2), точки – результаты экспериментальных измерений в работе [5], [7], [8]).

Учитывая эти результаты, можно сделать утверждение, что титановые пленки будут иметь критическую температуру перехода в интервале 0.38-0.3К только в том случае, если  $\beta_{77} = R(300\text{K}) / R(77\text{K})$  будет в интервале от 2.5 до 4.

Это соответствует интервалу допустимых значений остаточных удельных сопротивлений от 10 – 30 мкОм·см.

Таким образом, появляется возможность быстрого диагностирования образцов перед основным низкотемпературным измерением, а также возможность быстрой оптимизации режима магнетронного напыления титана.

## 2.2. Измерение коэффициента $\beta_{77}$ .

Ключевым этапом в данной работе являлось определение электрических характеристик образцов, а именно, отношения удельных электрических сопротивлений при комнатной и азотной температуре. Сопротивление образцов измерялось по 4-х точечной схеме, с помощью стенда и прецизионного резисторного моста Lake Shore Model 370. Стенд представляет собой 4 прижимных игольчатых контакта из вольфрама на платформе из текстолита.

Точно определить удельное сопротивление в данном случае не представляется возможным из-за неточно определенного взаимного расположения прижимных контактов и пленки, однако это не является помехой для измерения параметра  $\beta_{77}$ , который точно определяется отношением показаний измерительного моста при  $T=300\text{K}$  и  $77\text{K}$ . Результаты измерений коэффициента  $\beta_{77}$  приведены в табл. 2.

Таблица 2 - Коэффициент  $\beta_{77}$  для пленок титан

Образец	$\langle\beta_{77}\rangle$	Скорость осаднения $V_{dep}$ , Å/с	Давление ( $p$ ), $\times 10^{-3}$ мбар	Расстояние до мишени ( $d$ ), мм
U4_1	2.30	5.5	50	70
U4_2	2.39	11.9	50	70
U2_5	2.41	7.3	1	70
U3_4	2.43	5.1	10	70
U3_1	2.47	4.4	1	70
U2_3	2.49	4.6	5	70
U2_4	2.51	13	1	70
U2_1	2.55	6.2	5	70
U3_3	2.66	7.5	10	70
U2_2	2.69	11.5	5	70

U3_2	2.74	12.3	10	70
U4_4	2.78	7.5	5	50
U4_3	2.90	19.7	5	50

Исходя из данных таблиц 1 и 2, можно видеть, что число статических дефектов в пленке при прочих равных уменьшается (растет  $\beta_{77}$ ) при увеличении скорости осаждения титана. Сильное влияние на параметр  $\beta_{77}$  оказывает изменение расстояния от подложки до мишени  $d$ . Видно, что при меньшем  $d$ , пленки получают заметно качественнее. Зависимость  $\beta_{77}$  от давления рабочих газов в камере имеет более сложный характер: существует оптимум в районе давления  $5 \times 10^{-3}$  мбар. Можно заметить, что при повышенном давлении аргона в камере параметр  $\beta_{77}$  заметно подавлен. Можно сделать предположение о том, что в этом случае возрастает пористость пленок из-за внедрения в пленку большого количества аргона [9]. Повышенное давление аргона может так же увеличивать долю аморфной фазы в пленке за счет уменьшения эффекта перераспыления быстрыми ионами.

### 2.3. Исследование шероховатости поверхности пленок в АСМ.

Для достижения предельных чувствительностей, криогенный терагерцовый детектор должен иметь сенсор (СКП) с минимальной шириной сверхпроводящего перехода  $\Delta T_c$ . Чем более резкий переход в сверхпроводящее состояние имеет сенсор, тем выше будет его отклик на принимаемый сигнал. Для этого важно найти режимы осаждения, при которых получают наименее шероховатые пленки. Размытие  $T_c$  происходит из-за неоднородности пленки по толщине (из-за размерного эффекта разные части сенсора будут иметь разную  $T_c$ ).

Исследование текстуры пленок производились на АСМ NTEGRA (NT-MDT) в контактном режиме. Ниже (рис. 3) приведены результаты исследования шероховатости поверхности образцов.

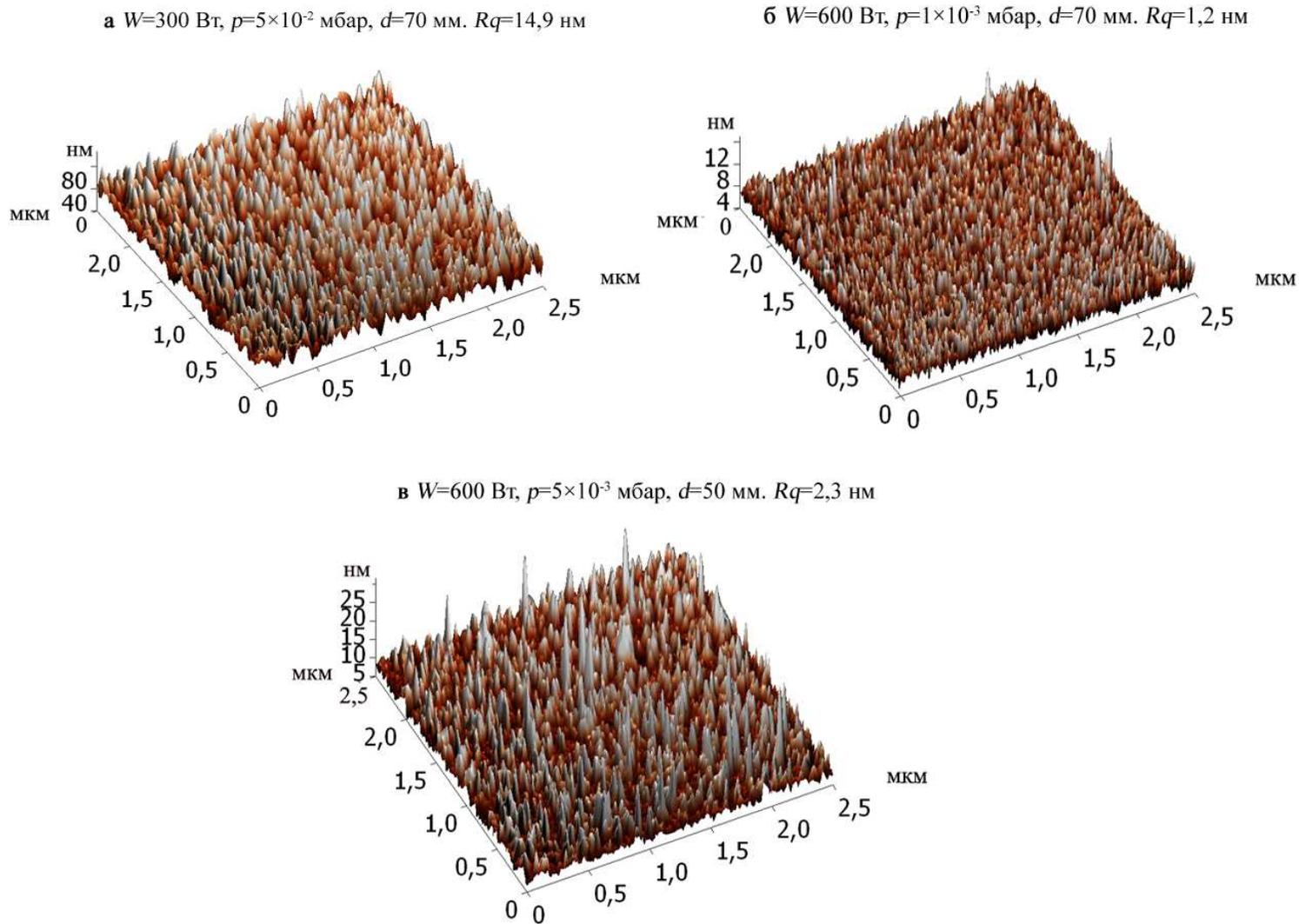


Рисунок 3 - АСМ изображения участка поверхности тонких титановых пленок: а – наиболее гладкая пленка из серии U24 с  $R_q=1.2$  нм; б – пленка с наибольшим  $\beta_{77}$  из серии U43 с  $R_q=2.3$  нм; в – пленка из серии U41 с наибольшей шероховатостью  $R_q=14.9$  нм и наименьшим  $\beta_{77}$ .

Из вышеприведенных данных следует возможность корреляции шероховатости с давлением рабочих газов. Наиболее гладкими с  $R_q=1.2$  нм (рис. 3а) являются образцы, осажденные при пониженном давлении аргона  $p=1\times 10^{-3}$  мбар. В данном случае, по всей видимости, важную роль играет усиление перераспыления растущей пленки быстрыми ионами аргона, упруго отраженными от мишени. При пониженном давлении длина пробега таких ионов увеличивается, и они могут достигать подложки, вызывая ее распыление [9]. Заметим, что наибольшую шероховатость ( $R_q=14.9$  нм) имеют образцы, осажденные при повышенном давлении аргона  $p=5\times 10^{-2}$  мбар.

Связь шероховатости с коэффициентом  $\beta_{77}$  неоднозначная, так как  $R_q$  характеризует только поверхность пленки. Наиболее гладкие пленки не имеют самых высоких значений  $\beta_{77}$ . Это возможно связано с увеличением точечных дефектов в кристаллитах из-за усиленной бомбардировки быстрыми ионами. Поэтому необходимо выбрать оптимальный по давлению режим осаждения, например  $p=5\times 10^{-3}$  мбар, при котором шероховатость возрастает не сильно, но заметно увеличивается коэффициент  $\beta_{77}$ .

#### 2.4. Рентгеновская дифрактометрия пленок титана.

На рисунке 4 представлены дифрактограммы образцов, полученные с помощью рентгеновского дифрактометра.

Данные дифрактограмм показывают, что преимущественное направление роста титана в образцах является направление [002], причем высота пика интенсивности рефлекса выше для пленок с большим коэффициентом  $\beta_{77}$  (высокая интенсивность пика свидетельствует о высокой кристалличности и соориентированности кристаллитов вдоль преимущественного направления роста). Следует также отметить, что пленкам, полученным при повышенном давлении  $p=5\times 10^{-2}$  мбар, соответствует менее выраженный пик, что говорит о низкой кристалличности и разориентированности кристаллитов в пленке.

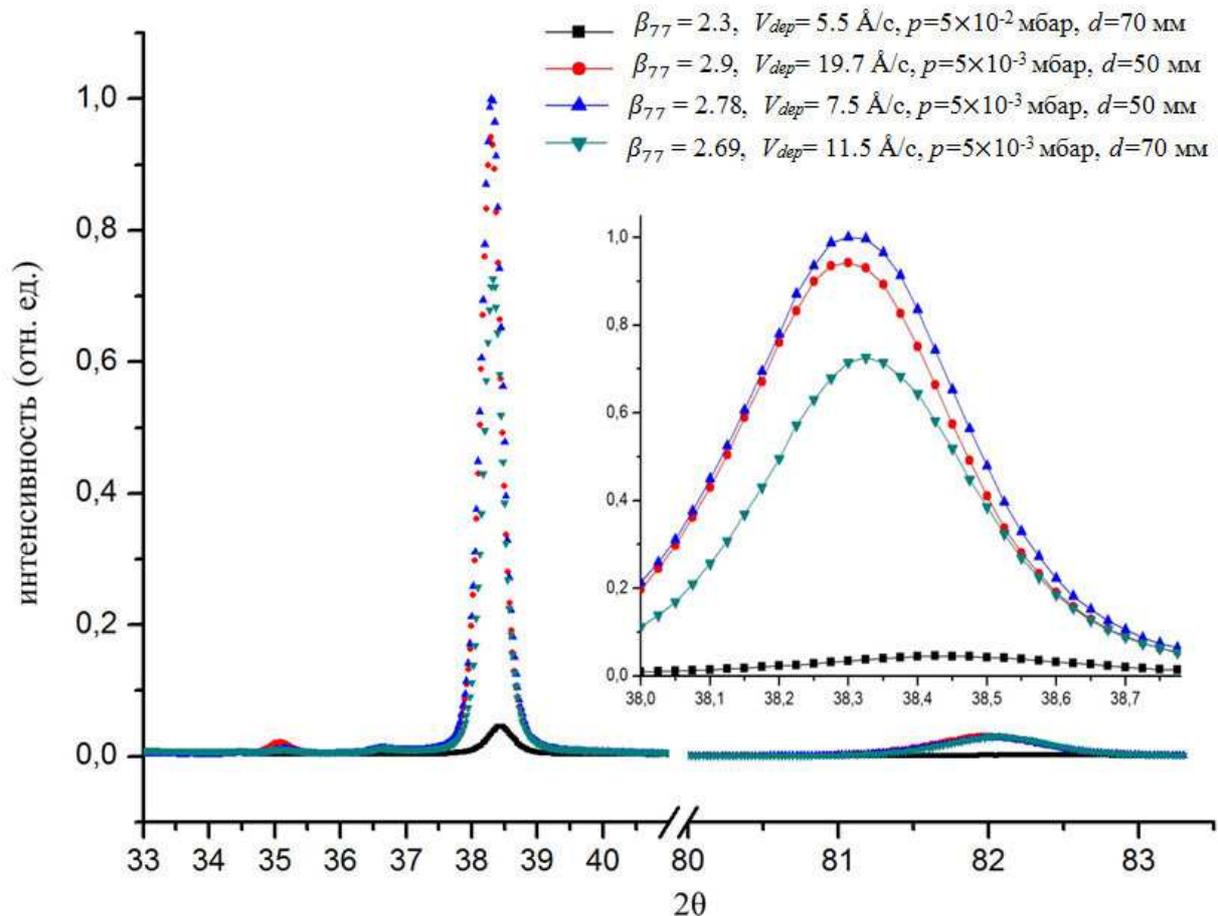


Рисунок 4 - Дифрактограммы образцов серий U41 ( $W=300$  Вт,  $p=5 \times 10^{-2}$  мбар,  $d=70$  мм), U43 ( $W=600$  Вт,  $p=5 \times 10^{-3}$  мбар,  $d=50$  мм), U44 ( $W=200$  Вт,  $p=5 \times 10^{-3}$  мбар,  $d=50$  мм), U22 ( $W=600$  Вт,  $p=5 \times 10^{-3}$  мбар,  $d=70$  мм). На вставке показан увеличенный пик, соответствующий рефлексу (002) кристаллического титана.

### Заклучение.

Проведены исследования режимов магнетронного осаждения тонких пленок титана на кремневые подложки с помощью электрических измерений, АСМ и XRD. Для оценки критической температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$  использовался легко измеряемый параметр  $\beta_{77} = R(300\text{K}) / R(77\text{K})$ . Чем выше значение  $\beta_{77}$ , тем менее подавлена должна быть  $T_c$ . Выяснено, что при прочих равных, пленки с большим  $\beta_{77}$  получаются при большей скорости их осаждения. Положительное влияние на качество оказывает уменьшение расстояния между подложкой и мишенью. АСМ исследования шероховатости поверхности выявили необходимость оптимизации режима осаждения пленок по давлению

распыляющего газа. Необходимо найти баланс между увеличением шероховатости и увеличением  $\beta_{77}$ . Рентгеновская дифрактометрия показала, что большинство из полученных пленок имеет упорядоченную структуру с преимущественным направлением роста [002]. Как и ожидалось, наиболее упорядоченными являются пленки с наибольшей величиной параметра  $\beta_{77}$ .

### Литература

- [1]. Vystavkin A.N., Kovalenko A.G., Shitov S.V. et al. Development of high sensitive 1.2 mm imaging radiometer with two polarization antenna-coupled TES bolometer array for ground-based 6-m optical telescope // Proc. SPIE. 2008. Vol. 7020. pp. 7020-7024.
- [2]. D. Olaya, J. Wei, S. Pereverzev, B.S. Karasik, J.H. Kawamura, W.R. McGrath, A.V. Sergeev, and M.E. Gershenson, An ultrasensitive hot–electron bolometer for low–background SMM applications. // Proc. SPIE 6275, 627506 (2006).
- [3]. Peruzzi A. et al. Investigation of the titanium superconducting transition as a temperature reference point below 0.65 K. // 2000 Metrologia 37 229.
- [4]. L.R. Testardi, L.F. Mattheiss. Electron lifetime effects on properties of A15 and bcc materials. //Physical Review Letters, Vol. 41, №23, 1978.
- [5]. Gandini, C.; Lacquaniti, V.; Monticone, E.; Portesi, C.; Rajteri, M.; Rastello, M. L.; Pasca, E.; Ventura, G. Correlation of critical temperatures and electrical properties in titanium films. //International Journal of Modern Physics B, Vol. 17, Nos. 4, 5 & 6 (2003) 948-952.
- [6]. W.L. McMillan. //Phys. Rev. 167, 331 (1968).
- [7]. Friebertshauser P. E. and McCamont J. W., Electrical properties of Titanium, Zirconium, and Hafnium films from 300 K to 1.3 K, // J. Vac. Sci. and Techn. 6 (1968) pp. 184-187.

- [8]. Igasaki Y. and Mitsunashi H., Crystal structures and electrical properties of Titanium films evaporated in high vacuum.// Thin Solid Films 51 (1978) pp. 33-42.
- [9]. Технология тонких пленок, Справочник, под. ред. Л. Майссела и Р. Глэнга, Москва, «Советское радио», 1977, 664 с