

Послойный химический и фазовый анализ ультратонких пленок нитрида ниобия

© О.И. Лубенченко, А.В. Лубенченко, Д.С. Лукьянцев, Д.А. Иванов, И.В. Иванова, О.Н. Павлов

Национальный исследовательский университет Московский энергетический институт,
111250 Москва, Россия
e-mail: IvanovaOI@mppei.ru

Поступило в Редакцию 25 апреля 2025 г.

В окончательной редакции 25 апреля 2025 г.

Принято к публикации 25 апреля 2025 г.

Исследованы различные ультратонкие пленки нитрида ниобия, отличающиеся по типу подложки, наличие буферного слоя, времени и скорости окисления поверхности, воздействию ионных пучков. Послойный анализ ультратонких пленок нитрида ниобия проведен методом неразрушающего количественного послойного химического и фазового анализа на основе рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Исследование показало, что при атмосферном окислении ультратонкой пленки нитрида ниобия под оксидным слоем образуется слой с измененной фазой нитрида ниобия; при нанесении ультратонкой пленки нитрида ниобия на окисленную кремниевую подложку методом магнетронного напыления образуется интерфейсный слой толщиной около 1 nm; интерфейсный слой не образуется при нанесении ультратонкой пленки нитрида ниобия на сапфировую подложку; толщина и фазовый состав оксидного слоя зависят от времени и скорости окисления пленки нитрида ниобия; под воздействием распыления пучками ионов происходит изменение не только толщины, но и фазового состава пленки NbN.

Ключевые слова: нитрид ниобия, ультратонкие пленки, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, послойный химический фазовый анализ.

DOI: 10.61011/JTF.2025.10.61345.66-25

Введение

Начиная с первых работ, посвященных НЕВ-смесителю (hot electron bolometer mixer или смеситель на эффекте электронного разогрева в сверхпроводящих пленках) [1,2] и SSPD (сверхпроводящие счетчики одиночных фотонов) [3], ультратонкие металл-нитридные пленки играют ключевую роль в создании приборов нанoeлектроники. Функциональные свойства приборов нанoeлектроники зависят от структуры тонких пленок и их послойного химического и фазового состава. Благодаря своим сверхпроводящим свойствам ниобий и его соединения (NbN, NbTiN) стали основными материалами для пленок, используемых в нанoeлектронике (см., например, по НЕВ [4], по SSPD [5]). В работе [6] сообщается об использовании ультратонкой пленки VN для SSPD. В работе [7] проанализирована эволюция нормальных и сверхпроводящих свойств эпитаксиальных тонких пленок TiN с характерными высокими значениями параметров Иоффе-Регеля в зависимости от толщины пленки.

Для улучшения функциональных свойств приборов нанoeлектроники (увеличения ширины полосы промежуточных частот, уменьшения шумовой температуры) между ультратонкой пленкой и подложкой вводят буферный слой: MgO [8], AlN [9], 3C-SiC [10], GaN и AlGaIn [11]. В этих работах структура пленок исследовалась с помощью HRTEM (просвечивающая микроскопия с высоким разрешением). Для анализа методом HRTEM

образцы сверху покрывались либо специальным клеем, либо слоем титана. Это позволяло изучить интерфейс между пленкой и буферным слоем, но искажало структуру верхней границы пленки. В работе [11] приведена зависимость температуры сверхпроводящего перехода от типа буферного слоя. Наибольшая температура сверхпроводящего перехода оказалась у пленок NbN на буферном слое GaN ($T_c = 13.2$ K).

Ниобий склонен к сильному окислению и, так как большинство оксидов ниобия обладают диэлектрическими свойствами, их появление на поверхности сверхпроводящих приборов негативно сказывается на функциональности таких приборов. Исследованию оксидных пленок ниобия и нитрида ниобия посвящено достаточно большое количество работ, например [12]. Формирование границы между слоями нитрида ниобия и оксида ниобия может привести к образованию различных фаз как оксида, так и нитрида ниобия [13]. В работе [14] изучались тонкие пленки Nb и NbN после термического и плазменного окисления. Оказалось, что температура больше влияет на окисление Nb, чем на NbN. В работе [15] было исследовано влияние облучения ионами кислорода на преобразование сверхпроводящих тонких пленок NbN в оксид ниобия. Авторы показали, что такое преобразование сопровождается соответствующим увеличением толщины пленки при отсутствии признаков распыления и, таким образом, обеспечивает возможность формирования диэлектрических областей требуемых размеров и формы в процессе изготовле-

ния различных функциональных элементов; показана зависимость сопротивления тонких пленок NbN от доз облучения ионами кислорода. В работе [16] было изучено соотношение между критической температурой и кристаллической структурой фаз NbNx. Авторы подтвердили существование сверхрешетки γ -Nb₄N₃, δ -NbN, ξ -NbN, Nb₄N₅ различных пленок, полученных из NbNx. Наибольшая критическая температура наблюдалась у кубической фазы δ -NbN. В работе [17] были исследованы эпитаксиально выращенные пленки NbN на буферном слое GaN без нагревания поверхности и на подложке Si, полученные методом MOCVD (Metalorganic chemical vapour deposition — метод химического осаждения из газовой фазы путем термического разложения (пиролиза) металлоорганических соединений) без нагрева и с нагревом до 650 °C. Методами РФЭС, спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (REELS), просвечивающей электронной микроскопии (НТЕМ) были исследованы состав и структура пленок. При напылении пленок на подложки образуется переходный слой, который оказывает очень серьезное влияние на характеристики НЭВ на основе NbN. Например, времена релаксации и длины свободного пробега фононов зависят от структуры границы [18]. В работе [19] изучены оптические и транспортные свойства серии ультратонких пленок NbN различной толщины, выращенных на сапфире. Получены зависимости температуры сверхпроводящего перехода T_c , остаточного электросопротивления от полной толщины пленки (NbN и Nb₂O₅). Толщины слоев были оценены с помощью спектральной эллипсометрии.

При нанесении на подложку пленка всегда испытывает напряжения как из-за несоответствия кристаллической структуры подложки и пленки, так и из-за разности коэффициентов термического расширения. Релаксация и реконструкция пленок приводит к структурной перестройке самой пленки и интерфейса „пленка-подложка“, образованию различных фаз переменного состава и границ раздела между ними. Кроме того, при атмосферном окислении пленок на поверхности образуются окисидные пленки, а под ними переходные слои. Таким образом, даже изначально однородные пленки имеют сложную многослойную структуру. Знание послойного химического и фазового состава пленок и интерфейса пленка-подложка позволит прогнозировать их функциональные свойства, а также совершенствовать технологию нанесения и модификации ультратонких пленок.

1. Экспериментальная часть

Послойный химический фазовый анализ ультратонких нитрид ниобиевых пленок проводился *in situ* методом неразрушающего количественного послойного химического фазового анализа многослойных многокомпонентных ультратонких пленок с субнанометровой точностью

до глубин несколько десятков нанометров, основанный на рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [20].

Рентгеновские фотоэлектронные спектры были получены с помощью модуля электронно-ионной спектроскопии на базе платформы „Нанофаб 25“ (НТ-МДТ). В аналитической камере достигался сверхвысокий безмасляный вакуум порядка 10^{-6} Па. Спектры снимались электростатическим полусферическим энергоанализатором SPECS Phoibos 225, с использованием рентгеновской пушки с Mg-анодом. Калибровка энергоанализатора выполнялась с использованием образцов Cu, Ag и Au. Энергетическое разрешение спектрометра по линии Ag 3d_{5/2} составляло 0.78 eV (полная ширина на полувысоте) для монохроматического рентгеновского излучения MgK α . Энергоанализатор работал в режиме FAT (Fixed Analyzer Transmission). Для обзорных спектров была установлена энергия замедления в линзе энергоанализатора $E_{pass} = 80$ eV, для детальных — $E_{pass} = 20$ eV. Для нейтрализации эффекта зарядки и определения положений спектральных линий в работе используется калибровка по линии O 1s.

Пленки нитрида ниобия создавались при помощи магнетронной напылительной установки Orion производства AJA International Inc. Мишень из металлического ниобия (99.9 %) расплывалась в атмосфере аргона и азота (N₂) [13,21]. Нитрид ниобия напылялся на подложки SiO₂/Si и Al₂O₃ (Sp — сапфир).

После выгрузки из напылительной установки до помещения в аналитическую камеру пленки подвергались атмосферному окислению от нескольких дней до нескольких недель. Для некоторых образцов время окисления составляло менее суток.

2. Послойный химический фазовый анализ окисленных ультратонких нитрид-ниобиевых пленок

2.1. Окисленные на воздухе ультратонкие пленки ниобия на кремниевой подложке и на сапфире

При облучении пленок рентгеновским источником происходила зарядка мишеней до потенциала порядка нескольких вольт. Это приводило к сдвигу в спектрах в сторону больших кинетических энергий. Так как исследовались пленки на разных подложках (SiO₂/Si и Sp), потенциал, до которого заряжалась мишень, был различным: для пленки на подложке SiO₂/Si — 0.7 V, для пленки на сапфировой подложке — 3.4 V. Для компенсации этого сдвига использовался метод корректировки по оксидному пику.

При проведении элементного анализа ультратонких пленок нитрида ниобия были обнаружены следующие элементы: на окисленной кремниевой подложке — Nb, C, O, N, Si; на сапфировой подложке — Nb, C, O, N,

Al. На рис. 1 приведены обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры этих пленок: красной сплошной линией — пленка на подложке SiO₂/Si, синей сплошной линией — пленка на подложке Sp.

Фазовый анализ ультратонких пленок NbN на подложках SiO₂/Si и Sp проводится одновременно по спектральным фотоэлектронным линиям N 1s, O 1s, Nb 3d; для мишени на сапфировой подложке — по спектральной линии Al 2p, для мишени на окисленной кремниевой подложке — по спектральной линии Si 2p. Если в образце присутствуют сложные (двух- или трехкомпонентные) соединения, то они должны быть обнаружены во всех фотоэлектронных спектральных линиях элементов, входящих в состав этих соединений.

Исследована ультратонкая пленка нитрида ниобия на подложке из окисленного кремния, до помещения в аналитическую камеру окислявшаяся на воздухе в течение нескольких дней. При анализе фотоэлектронных линий N 1s и Nb 3d обнаружены различные фазы нитрида ниобия NbN и NbN_x; линий O 1s и Nb 3d — оксиды и субоксиды ниобия NbO₂, Nb₂O₅, Nb₂O_{5x} (другая фаза высшего оксида ниобия с перестроенной кристаллической решеткой); линий N 1s, O 1s и Nb 3d — NbNO_x; линии Si 2p — чистый кремний; линий O 1s и Si 2p — SiO₂; линий N 1s, O 1s, Nb 3d и Si 2p — интерфейсная фаза NbN-SiO₂. При анализе линии C 1s свободный углерод и соединения углерода с ниобием не обнаружены, но обнаружены углеводороды и окиси углерода CO_x.

На рис. 2 представлены рентгеновские фотоэлектронные спектры линий Nb 3d, ультратонкой пленки NbN на подложке SiO₂/Si соответственно. Сплошной линией показаны расчетные спектры, кружками — эксперимент, штриховой линией — фон, вычисленный по методу [20,22], заливкой показаны парциальные пики. Обнаруженные фазы и их энергии связи представлены в табл. 1.

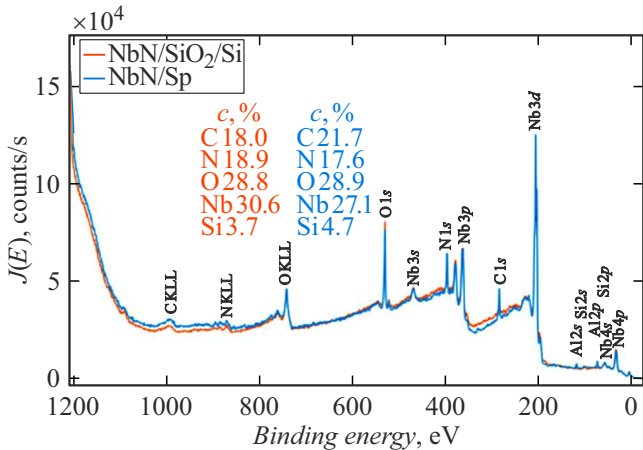


Рис. 1. Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры ультратонких пленок NbN/SiO₂/Si и NbN/Sp.

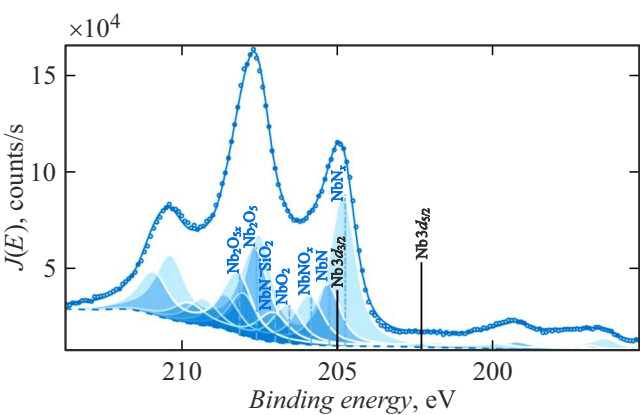


Рис. 2. Рентгеновский фотоэлектронный спектр линии Nb 3d ультратонкой пленки NbN/SiO₂/Si.

Таблица 1. Результаты фазового анализа ультратонкой пленки NbN/SiO₂/Si

Химическая формула	Энергия связи, eV				
	Nb 3d	N 1s	O 1s	Si 2p	C 1s
NbN	205.3	397.2	—	—	—
NbN _x	204.8	398.3	—	—	—
NbNO _x	205.8	399.9	531.2	—	—
NbN-SiO ₂	207.1	402.2	532.1	102.9	—
NbO ₂	206.5	—	530.6	—	—
Nb ₂ O ₅	207.6	—	530.6	—	—
Nb ₂ O _{5x}	208.1	—	530.6	—	—
Si	—	—	—	100.2	—
SiO ₂	—	—	532.8	103.8	—
CO _x	—	—	533.8	—	286.5
CH _x	—	—	—	—	285.5

Вторая исследованная пленка — ультратонкая пленка нитрида ниобия на сапфировой подложке. Она также до помещения в аналитическую камеру окислялась на воздухе в течение нескольких дней. При анализе фотоэлектронных линий N 1s и Nb 3d обнаружены различные фазы нитрида ниобия NbN и NbN_x; линий O 1s и Nb 3d — оксиды и субоксиды ниобия NbO₂, Nb₂O₅; линий N 1s, O 1s и Nb 3d — NbNO_x; линии O 1s, Al 2s и Al 2p — оксид алюминия Al₂O₃. Интерфейсная фаза между слоями Al₂O₃ и NbN не обнаружена. При анализе линии C 1s обнаружены углеводороды и окиси углерода CO_x. На рис. 3 представлены рентгеновские фотоэлектронные спектры линий Nb 3d ультратонкой пленки NbN на подложке Sp. Сплошной линией показаны расчетные спектры, кружками — эксперимент,

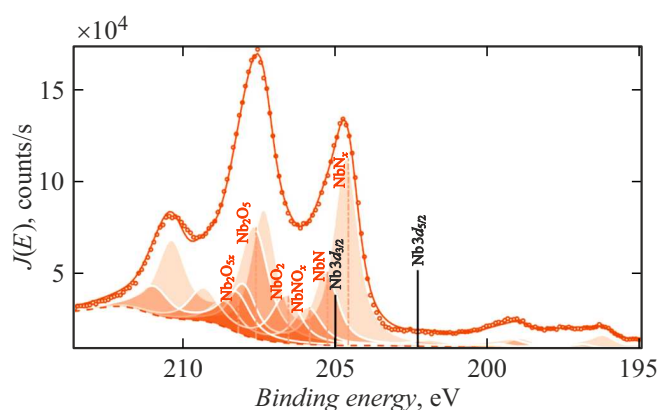


Рис. 3. Рентгеновский фотоэлектронный спектр линии Nb 3d ультратонкой пленки NbN/Sp.

Таблица 2. Результаты фазового анализа ультратонкой пленки NbN/Sp

Химическая формула	Энергия связи, eV				
	Nb 3d	N 1s	O 1s	Si 2p	C 1s
NbN	205.3	397.1	—	—	—
NbN _x	204.6	398.2	—	—	—
NbNO _x	205.8	400.1	532.6	—	—
NbO ₂	206.5	—	530.8	—	—
Nb ₂ O ₅	207.6	—	530.8	—	—
Nb ₂ O _{5x}	208.2	—	530.8	—	—
Al ₂ O ₃	—	—	531.6	75.3	—
CO _x	—	—	533.9	—	286.1
CH _x	—	—	—	—	285.4

штриховой линией — фон, вычисленный по методу [22], заливкой показаны парциальные пики. Обнаруженные фазы и их энергии связи представлены в табл. 2.

Для послойного анализа введем модель мишени. Из истории ее создания известно, что ниобий был напылен в атмосфере азота и аргона на обе подложки (окисленную кремниевую и сапфировую). Далее произошло атмосферное окисление и сверху образовалась пленка высшего оксида Nb₂O₅. При фазовом анализе обнаружены фазы субоксидов ниобия и NbNO_x. Эти фазы будем относить к одному слою, лежащему между верхним оксидным слоем и нитридом ниобия. Обнаруженные различные фазы нитрида ниобия расположены в разных слоях. При фазовом анализе ультратонкой пленки NbN/SiO₂/Si обнаружена фаза, соотносимая с интерфейсным слоем NbN-SiO₂ между подложкой и нитрид-ниобиевой пленкой.

Расчет толщин слоев проведен по формуле из работы [20]:

$$d_i = L_{thi} \cos \theta \ln \left[\frac{I_i / (n_i \omega_{\gamma \rightarrow e i} L_{qai})}{\sum_{j=0}^{i-1} I_j / (n_j \omega_{\gamma \rightarrow e j} L_{qaj})} + 1 \right]. \quad (1)$$

Здесь i — номер слоя начиная от поверхности; d — толщина слоя; L_{th} — эффективная длина затухания в тонком слое; θ — угол вылета фотоэлектрона к нормали к поверхности; I — интенсивность фотоэлектронного пика; n — концентрация атомов; $\omega_{\gamma \rightarrow e}$ — дифференциальное сечение рождения фотоэлектрона; L_{qa} — эффективная длина затухания в полубесконечной среде.

Погрешность расчета толщин слоев Δd_i определяется по стандартной методике для погрешности косвенных измерений. Исходя из формулы (1) получена следующая формула для погрешности толщины i -го слоя:

$$\Delta d_i = d_i \delta \lambda \sqrt{k_{1i}^2 + k_{2i}^2}, \quad (2)$$

где $\delta \lambda$ — относительная погрешность средней длины неупругого пробега,

$$k_{1i} = \frac{0.8 L_{thi}}{1 - 0.8 L_{thi}},$$

$$k_{2i} = \sqrt{2 \frac{\delta \lambda^2 + \delta n^2 + \delta I^2 + \delta \omega^2}{\delta \lambda} \cdot \frac{B_i}{(B_i + 1) \ln(B_i + 1)}},$$

$$B_i = \frac{I_i / (n_i \omega_{\gamma \rightarrow e i} L_{qai})}{\sum_{j=0}^{i-1} I_j / (n_j \omega_{\gamma \rightarrow e j} L_{qaj})}.$$

При расчете погрешности было взято $\delta \omega = 1\%$, $\delta n = 10\%$, $\delta I = 5\%$, $\delta \lambda = 10\%$.

Результаты послойного анализа представлены в табл. 3 и 4.

Суммарная толщина нитрид-ниобиевой пленки в обоих случаях примерно одинакова: для пленки NbN/SiO₂/Si

Таблица 3. Послойный химический состав окисленной ультратонкой пленки NbN/SiO₂/Si

Слой	d , nm	Химическая формула
6	1.56 ± 0.23	$0.60\text{Nb}_2\text{O}_5 + 0.40\text{Nb}_2\text{O}_{5x}$
5	0.72 ± 0.13	$0.56\text{NbNO}_x + 0.40\text{NbO}_2$
4	2.18 ± 0.29	NbN _x
3	2.8 ± 0.3	NbN
2	1.02 ± 0.18	NbN-SiO ₂
1	3.4 ± 0.4	SiO ₂
Подложка	∞	Si

Таблица 4. Послойный химический состав окисленной ультратонкой пленки NbN/Sp

Слой	d , nm	Химическая формула
4	1.53 ± 0.23	$0.73\text{Nb}_2\text{O}_5 + 0.27\text{Nb}_2\text{O}_{5x}$
3	0.59 ± 0.11	$0.43\text{NbNO}_x + 0.57\text{NbO}_2$
2	2.9 ± 0.3	NbN_x
1	1.43 ± 0.20	NbN
Подложка	∞	Al_2O_3

(5.0 ± 0.4) nm, для пленки NbN/Sp (4.3 ± 0.4) nm. При нанесении нитрида ниобия на подложку SiO₂/Si образуется интерфейсный слой, этого не наблюдается при нанесении на сапфировую подложку. Атмосферное окисление обеих пленок приводит к образованию одинаковых оксидных слоев, образованию слоя с другой фазой нитрида ниобия.

2.2. Окисленные на воздухе ультратонкие пленки нитрида ниобия на кремниевой подложке до и после релаксации

Ультратонкая пленка нитрида ниобия была создана так же, как пленки, рассматриваемые в предыдущем разделе. Подложка — SiO₂/Si (окисленный кремний). Напыленная толщина пленки — 2–3 nm.

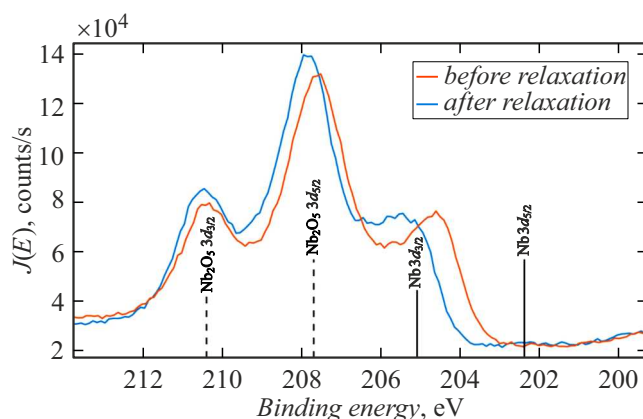
После создания и извлечения из напылительной установки ультратонкая пленка подвергалась атмосферному окислению в течение 10 h. Затем пленка была помещена в аналитическую камеру. Первый спектр был снят через двое суток после создания пленки; далее будем называть этот спектр спектром до релаксации. После этого пленка не извлекалась из вакуумной камеры и происходила релаксация пленки в вакууме. Второй спектр, полученный через три недели, будем называть спектром после релаксации.

При проведении элементного анализа ультратонкой пленки нитрида ниобия были обнаружены следующие элементы: Nb, C, O, N, Si.

Фазовый анализ ультратонкой пленки NbN на подложке SiO₂/Si проводится одновременно по спектральным фотоэлектронным линиям N 1s, O 1s, Nb 3d, Si 2p. Если в образце присутствуют сложные (двух- или трехкомпонентные) соединения, то они должны быть обнаружены во всех фотоэлектронных спектральных линиях элементов, входящих в состав этих соединений.

На рис. 4 представлены экспериментальные спектры линии Nb 3d. Спектр, снятый до релаксации, показан синей сплошной линией, спектр после релаксации — красной сплошной линией. Видно, что в процессе релаксации происходит изменение фазы нитрида ниобия.

При анализе фотоэлектронной линии Nb 3d в спектре исследуемой пленки до и после релаксации обнаружены

**Рис. 4.** Рентгеновская фотоэлектронная спектральная линия Nb 3d от ультратонкой пленки NbN/SiO₂/Si до и после релаксации.

одни и те же фазы нитрида ниобия NbN и NbN_x и оксиды и нитриты ниобия Nb₂O₅, Nb₂O_{5x}, NbNO_x; линии N 1s до релаксации пленки — NbN, NbN_x, NbNO_x; линии O 1s до релаксации пленки — фазы Nb₂O₅, Nb₂O_{5x}, NbO_x, а также SiO₂ и CO_x; линии Si 2p до релаксации пленки — SiO₂ и Si. При анализе всех этих спектральных линий также обнаружена интерфейсная фаза NbN-SiO₂. Обнаруженные фазы и их энергии связи в ультратонких пленках до и после релаксации представлены в табл. 5.

Для послойного анализа введем модель мишени. Из истории ее создания известно, что ниобий был напылен в атмосфере азота и аргона на окисленную кремниевую подложку. Далее произошло атмосферное окисление и сверху образовалась пленка высшего оксида Nb₂O₅. При фазовом анализе обнаружены фазы субоксидов ниобия и NbNO_x. Эти фазы будем относить к одному слою, лежащему между верхним оксидным слоем и нитридом ниобия. Обнаруженные различные фазы нитрида ниобия расположены в разных слоях. Также обнаружена фаза, соотносимая с интерфейсным слоем NbN-SiO₂ между подложкой и нитрид-ниобиевой пленкой.

Расчет толщин слоев проведен по формуле (1). Результаты послойного анализа пленки до и после релаксации представлены в табл. 6 и 7.

Суммарная толщина ультратонкой нитрид-ниобиевой пленки (без учета слоев 1 и 6) до и после релаксации одинакова: (3.7 ± 0.3) nm. Толщина слоя оксида кремния и интерфейсного слоя SiO_x-NbN_x при релаксации не изменяется. При релаксации изменяется фазовый состав пленки: слой высшего оксида и NbNO_x истончаются, а слой NbN_x становится толще.

2.3. Окисленные на воздухе ультратонкие пленки NbN/GaN с защитным резистивным слоем и без такового

Процесс создания пленок нитрида ниобия на нитриде галлия описан в работе [17]. Буферный слой нитри-

Таблица 5. Результаты фазового анализа ультратонкой пленки NbN/SiO₂/Si

Химическая формула	Энергия связи, eV							
	До релаксации				После релаксации			
	Nb 3d	N 1s	O 1s	Si 2p	Nb 3d	N 1s	O 1s	Si 2p
NbN	205.3	397.2	—	—	205.1	397.0	—	—
NbN _x	204.7	398.2	—	—	204.4	398.3	—	—
NbNO _x	205.8	399.6	531.4	—	205.7	399.6	—	—
NbN-SiO ₂	206.7	401.0	532.4	102.5	206.4	401.0	—	102.1
Nb ₂ O ₅	207.6	—	530.7	—	207.5	—	—	—
Nb ₂ O _{5x}	208.1	—	530.7	—	208.0	—	—	—
Si	—	—	—	100.1	—	—	—	99.8
SiO ₂	—	—	533.1	103.7	—	—	—	103.4
CO _x	—	—	533.8	—	—	—	—	—

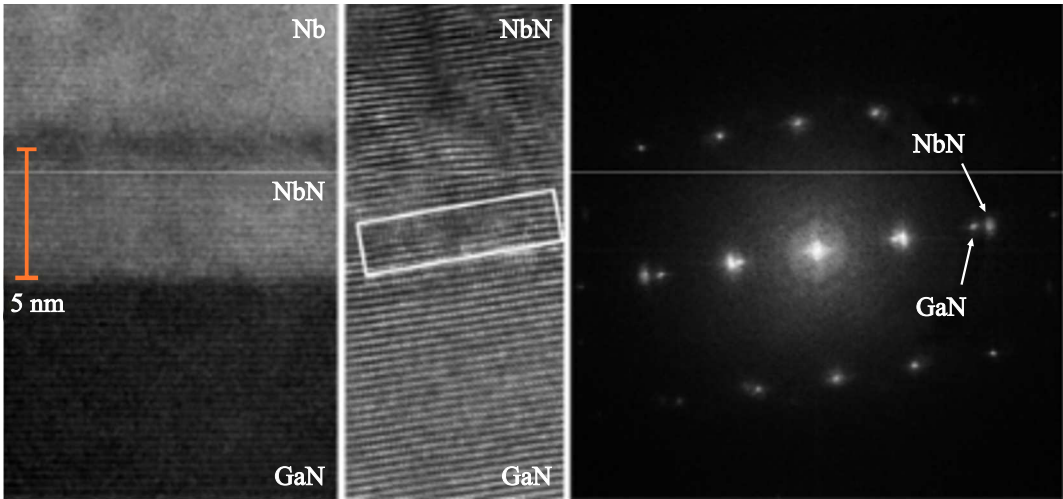


Рис. 5. Изображение поперечного сечения пленки NbN/GaN, полученное методом HRTEM.

да галлия выращивался на сапфировой основе методом химического осаждения из паровой фазы. Пленки нитрида ниобия создавались при помощи магнетронной напылительной установки Orion производства AJA International Inc. На некоторые пленки после изготовления наносился резистивный слой, что должно резко замедлить окисление пленки нитрида ниобия. Контроль полученных пленок проводился методом HRTEM. На изображении (рис. 5), взятом из работы [17], видно, что нитрид ниобия и нитрид галлия имеют монокристаллическую структуру и их кристаллические решетки почти точно совпадают. Толщина слоя нитрида ниобия примерно 5 nm.

Перед получением спектров защитный резистивный слой полностью удалялся с пленки путем нахождения пленки в ацетоне в течение 15 min. Перед загрузкой

в камеру пленки находились в изопропиловом спирте около 10 min. Распылению потоком ионов в камере пленки не подвергались.

Исследование образцов через несколько недель после их изготовления [17] показало, что толщина оксидного слоя у образцов, которые были покрыты резистивным слоем, составила менее 1 nm, а у образцов, не покрытых резистивным слоем, около 2 nm (см. также [23]). Через 5 месяцев исследование было проведено повторно, результаты представлены в настоящей работе; толщины оксидных слоев в обоих случаях примерно одинаковы и составляют около 2 nm. Исходя из этого мы делаем вывод, что резистивный слой не препятствует процессу окисления пленки, а замедляет его. Как будет показано ниже, отличие послойного химического состава пленок в том, что в случае, когда пленка была ранее покрыта ре-

Таблица 6. Послойный химический состав окисленной ультратонкой пленки NbN/SiO₂/Si до релаксации

Слой	<i>d</i> , nm	Химическая формула
6	2.12 ± 0.28	0.64Nb ₂ O ₅ + 0.36Nb ₂ O _{5x}
5	0.92 ± 0.16	NbNO _x
4	0.62 ± 0.11	NbN _x
3	1.14 ± 0.19	NbN
2	0.99 ± 0.17	SiO _x -NbN _x
1	3.2 ± 0.4	SiO ₂
Подложка	∞	Si

Таблица 7. Послойный химический состав окисленной ультратонкой пленки NbN/SiO₂/Si после релаксации

Слой	<i>d</i> , nm	Химическая формула
6	2.01 ± 0.27	0.61Nb ₂ O ₅ + 0.39Nb ₂ O _{5x}
5	0.44 ± 0.08	NbNO _x
4	1.17 ± 0.19	NbN _x
3	1.07 ± 0.18	NbN
2	0.99 ± 0.17	SiO _x -NbN _x
1	3.2 ± 0.4	SiO ₂
Подложка	∞	Si

зистивным слоем, под оксидным слоем образуется иная фаза нитрида ниобия, чем при естественном окислении пленки.

В разд. 2.3 ультратонкая пленка с резистивным защитным слоем, который был удален перед снятием спектра, обозначена как „Пленка 1“, а пленка, на которую первоначально не был нанесен защитный резистивный слой, — как „Пленка 2“.

При проведении элементного анализа ультратонких пленок 1 и 2 (NbN/GaN/Sp) обнаружены следующие элементы: Nb, O, N, C, Ga, Na. Алюминий не был обнаружен. Таким образом толщина слоев над сапфировой подложкой больше глубины зондирования. На рис. 6 приведены обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры пленок 1 и 2, на рис. 7 — спектры линий Nb 3d: синей сплошной линией — пленка 1, красной сплошной линией — пленка 2.

Фазовый анализ ультратонких пленок 1 и 2 проводится одновременно по спектральному фотоэлектронным линиям Nb 3d и N 1s. Видно, что фазовый состав ультратонких пленок, на которые первоначально был и не был нанесен защитный резистивный слой, разный. При анализе фотоэлектронных линий N 1s и Nb 3d в

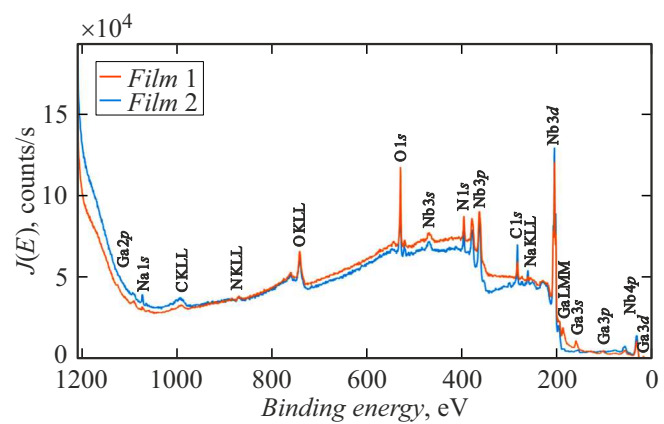


Рис. 6. Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры ультратонких пленок NbN/GaN/Sp, на которые был первоначально нанесен защитный резистивный слой (пленка 1) и не был (пленка 2).

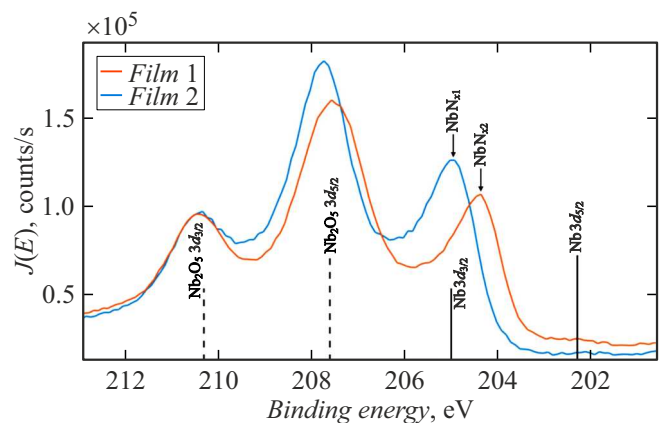


Рис. 7. Рентгеновский фотоэлектронный спектр линии Nb 3d ультратонких пленок 1 и 2.

Таблица 8. Результаты фазового анализа ультратонких пленок 1 и 2

Химическая формула	Энергия связи, eV			
	Пленка 1		Пленка 2	
	Nb 3d	N 1s	Nb 3d	N 1s
NbN	205.3	397.2	205.3	396.8
NbN _x	204.8	398.5	204.3	397.8
NbNO _x	206.3	—	206.3	—
Nb ₂ O ₅	207.6	—	207.6	—
Nb ₂ O _{5x}	208.6	—	208.6	—

спектрах ультратонких пленок 1 и 2 обнаружены различные фазы нитрида ниобия NbN и NbN_x; линии Nb 3d — оксиды и субоксиды ниобия Nb₂O₅, Nb₂O_{5x}, NbNO_x.

Таблица 9. Послойный химический состав ультратонкой пленки 1

Слой	<i>d</i> , nm	Химическая формула
5	1.87 ± 0.26	0.85Nb ₂ O ₅ + 0.15Nb ₂ O _{5x}
4	1.00 ± 0.17	NbNO _x
3	3.5 ± 0.4	NbN _{x1}
2	3.21 ± 0.29	NbN
1	Неопределенный	GaN

Таблица 10. Послойный химический состав ультратонкой пленки 2

Слой	<i>d</i> , nm	Химическая формула
5	1.82 ± 0.26	0.89Nb ₂ O ₅ + 0.11Nb ₂ O _{5x}
4	0.98 ± 0.17	NbNO _x
3	3.4 ± 0.4	NbN _{x2}
2	1.56 ± 0.21	NbN
1	Неопределенный	GaN

Обнаруженные фазы и их энергии связи представлены в табл. 8. Расчет толщин слоев проведен по формуле (1). Результаты послойного анализа представлены в табл. 9 и 10.

Наличие защитного резистивного слоя (у пленки 1) приводит к более медленному окислению пленки, в результате которого образуется иная фаза нитрида ниобия, чем у пленки 2, которая не была покрыта защитным резистивным слоем, при атмосферном окислении. Стехиометрический коэффициент x_1 — порядка единицы, стехиометрический коэффициент x_2 — около 0.75.

2.4. Окисленные на воздухе ультратонкие пленки NbN/GaN после распыления и окисления

Пленка 1 (см. разд. 2.3) подверглась распылению пучками ионов аргона в течение 20 min, после распыления был снят фотоэлектронный спектр. Эту пленку будем называть „Пленка 3“. Затем пленку 3 перенесли из аналитической камеры в шлюзовую, где оставили на воздухе в течение 10 min. Эту пленку будем называть „Пленка 4“. После этого пленку 4 перенесли обратно из шлюзовой камеры в аналитическую и сняли фотоэлектронный спектр.

При проведении элементного анализа ультратонких пленок 3 и 4 (NbN/GaN/Sp) обнаружены следующие элементы: Nb, O, N, C, Ga. Элементный состав ультратонкой пленки изменился за время атмосферного

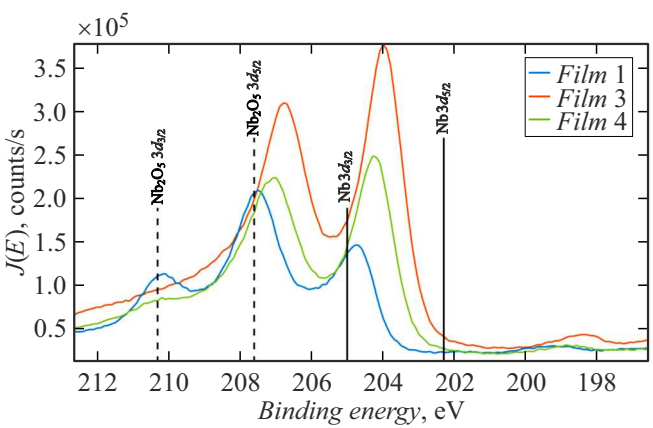


Рис. 8. Рентгеновский фотоэлектронный спектр линии Nb 3d ультратонких пленок 1, 3 и 4.

Таблица 11. Результаты фазового анализа ультратонких пленок 3 и 4

Химическая формула	Энергия связи, eV			
	Пленка 3		Пленка 4	
	Nb 3d	N 1s	Nb 3d	N 1s
NbN	205.3	397.2	205.3	396.8
NbN _x	204.0	397.8	204.2	397.9
NbNO _x	—	—	205.5	400.0
Nb ₂ O ₅	207.6	—	207.6	—
Nb ₂ O _{5x}	208.7	—	208.7	—
NbO ₂	206.5	—	206.5	—

окисления за счет осаждения углерода (который отсутствовал после распыления пучками ионов аргона).

Фазовый анализ ультратонких пленок 3 и 4 проводится одновременно по спектральным фотоэлектронным линиям Nb 3d, N 1s, O 1s и C 1s. При анализе фотоэлектронных линий Nb 3d и N 1s в спектрах ультратонких пленок 3 и 4 обнаружены различные фазы нитрида ниобия NbN и NbN_x; линии Nb 3d — оксиды и субоксиды ниобия Nb₂O₅, Nb₂O_{5x}, NbO₂. В спектре линии Nb 3d пленки 4 обнаружена фаза NbNO_x. Обнаруженные фазы и их энергии связи представлены в табл. 11. На рис. 8 показаны рентгеновские фотоэлектронные спектры линий Nb 3d от ультратонких пленок 1, 3 и 4. Синей сплошной линией показаны спектры пленки 1, красной — пленки 3, зеленой — пленки 4. Расчет толщин слоев проведен по формуле (1). Результаты послойного анализа представлены в табл. 12 и 13.

При распылении ультратонкой пленки 1 ионами аргона был удален оксидный слой, а также изменилась фаза нитрида ниобия (энергия связи NbN_x по линии

Таблица 12. Послойный химический состав ультратонкой пленки 3

Слой	d , nm	Химическая формула
4	0.68 ± 0.12	$0.44\text{Nb}_2\text{O}_5 + 0.20\text{Nb}_2\text{O}_{5x} + 0.36\text{NbO}_2$
3	3.1 ± 0.3	NbN_x
2	1.26 ± 0.20	NbN
1	Неопределенный	GaN

Таблица 13. Послойный химический состав ультратонкой пленки 4

Слой	d , nm	Химическая формула
4	1.02 ± 0.17	$0.52\text{Nb}_2\text{O}_5 + 0.16\text{Nb}_2\text{O}_{5x} + 0.25\text{NbO}_2 + 0.07\text{NbNO}_x$
3	3.1 ± 0.3	NbN_x
2	1.50 ± 0.23	NbN
1	Неопределенный	GaN

$\text{Nb } 3d$ для пленки 1 — 204.8 eV, а после распыления (для пленки 3) — 204.0 eV). При окислении фаза нитрида ниобия также изменяется: энергия связи NbN_x по линии $\text{Nb } 3d$ для пленки 4 стала равной 204.2 eV.

Заключение

В работе исследованы различные ультратонкие пленки нитрида ниобия, отличающиеся по типу подложки, времени и скорости окисления поверхности, воздействию ионных пучков. Ультратонкие пленки нитрида ниобия создавались при помощи магнетронных напылительных установок (AJA International Inc.). Для каждой из пленок описывается создание пленки, получение фотоэлектронных спектров, проводится элементный анализ, количественный анализ с определением относительных концентраций, фазовый анализ, послойный анализ с определением толщин, химического и фазового состава слоев. Анализируется влияние истории пленки на ее химический фазовый послойный профиль.

Проведен анализ следующих ультратонких пленок крионанозлектроники.

- Ультратонкие пленки нитрида ниобия на подложках из оксида кремния на кремнии (SiO_2/Si) и сапфира (Sp), нанесенные методом магнетронного напыления. Пленки подвергались атмосферному окислению в течение нескольких дней. Суммарная толщина нитрид-ниобиевой пленки в обоих случаях примерно одинакова: для пленки $\text{NbN}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (5.0 ± 0.4) nm, для пленки NbN/Sp (4.3 ± 0.4) nm. При нанесении нитрида ниобия на подложку SiO_2/Si образуется интерфейсный слой, этого не наблюдается при нанесении на сапфировую подложку. Атмосферное окисление обеих пленок приводит к образованию одинаковых оксидных слоев.

- Ультратонкая пленка нитрида ниобия на кремниевой подложке до и после релаксации. После создания и извлечения из напылительной установки пленка подверглась атмосферному окислению. Первый спектр был снят в течение двух суток после создания пленки, после этого пленка не извлекалась из вакуумной камеры и происходила релаксация пленки в вакууме в течение трех недель. Суммарная толщина ультратонкой нитрид-ниобиевой пленки до и после релаксации одинакова: (3.7 ± 0.3) nm. Толщина слоя оксида кремния и интерфейсного слоя $\text{SiO}_x\text{-NbN}_x$ при релаксации не изменяется. При релаксации изменяется фазовый состав пленки: слой высшего оксида и NbNO_x истончаются, а слой NbN_x становится толще.

- Ультратонкие пленки нитрида ниобия на нитриде галлия ($\text{NbN}/\text{GaN}/\text{Sp}$). На некоторые пленки был нанесен резистивный слой. Толщина и фазовый состав оксидного слоя зависят от времени и скорости окисления пленки нитрида ниобия. Исследовалось также влияние распыления пучками ионов аргона и атмосферного окисления. Ионное воздействие и атмосферное окисление приводит к формированию слоя с фазой нитрида ниобия, отличающейся от исходной.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания № FSWF-2023-0016.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] E.M. Gershenzon, G.N. Gol'tsman, I.G. Gogidze, Y.P. Gusev, A.I. Elant'ev, B.S. Karasik, A.D. Semenov. *Sov. Phys. Superconductivity*, **3**, 1582 (1990).
- [2] Г.Н. Гольцман, Д.И. Лудков. *Известия вузов. Радиофизика*, **46** (8–9), 671 (2003).
- [3] G.N. Gol'tsman, O. Okunev, G. Chulkova, A. Lipatov, A. Semenov, K. Smirnov, B. Voronov, A. Dzardanov, C. Williams, R. Sobolewski. *Appl. Phys. Lett.*, **79** (6), 505 (2001). DOI: 10.1063/1.1388868
- [4] М.И. Финкель, Ю.Б. Вахтомин, С.В. Антипов, С.Н. Масленников, Н.С. Каурова, Г.Н. Гольцман. *Терагерцовые смесители на эффекте электронного разогрева в ультратонких плёнках NbN и NbTiN* (МПГУ, М., 2015)
- [5] О.В. Минаева, О.В. Окунев, Г.М. Чулкова. *Быстродействующий однофотонный детектор на основе тонкой сверхпроводниковой плёнки NbN* (Прометей, М., 2013)
- [6] P. Zolotov, A. Divochiy, Y. Vakhtomin, V. Seleznev, P. Morozov, K. Smirnov. *KnE Energy*, **3** (3), 83 (2018). DOI: 10.18502/ken.v3i3.2016
- [7] N.A. Saveskul, N.A. Titova, E.M. Baeva, A.M. Semenov, A.V. Lubenchenko, S. Saha, H. Reddy, S.I. Bogdanov, E.E. Marinero, V.M. Shalaev, A. Boltasseva, V.S. Khrapai, A.I. Kardakova, G.N. Goltsman. *Phys. Rev. Appl.*, **12** (5), 054001 (2019). DOI: 10.1103/PhysRevApplied.12.054001
- [8] M. Kroug, S. Cherednichenko, H. Merkel, E. Kollberg, B. Voronov, G. Gol'tsman, H.-W. Hübers, H. Richter. *IEEE Transactions on Appl. Superconductivity*, **11** (1), 962 (2001). DOI: 10.1109/77.919508
- [9] T. Shiino, S. Shiba, N. Sakai, T. Yamakura, L. Jiang, Y. Uzawa, H. Maezawa, S. Yamamoto. *Superconductor Sci. Technol.*, **23** (4), 045004 (2010). DOI: 10.1088/0953-2048/23/4/045004
- [10] J.R. Gao, M. Hajenius, F.D. Tichelaar, T.M. Klapwijk, B. Voronov, E. Grishin, G. Gol'tsman, C.A. Zorman, M. Mehregany. *Appl. Phys. Lett.*, **91** (6), 062504 (2007). DOI: 10.1063/1.2766963
- [11] S. Krause, D. Meledin, V. Desmaris, A. Pavolotsky, V. Belitsky, M. Rudziński, E. Pippel. *Superconductor Sci. Technol.*, **27** (6), 065009 (2014). DOI: 10.1088/0953-2048/27/6/065009
- [12] A. Darlinski, J. Halbritter. *Surf. Interface Analysis*, **10** (5), 223 (1987). DOI: 10.1002/sia.740100502
- [13] A.V. Lubenchenko, A.A. Batrakov, A.B. Pavolotsky, S. Krause, I.V. Shurkaeva, O.I. Lubenchenko, D.A. Ivanov. *EPJ Web of Conferences*, **132**, 03053 (2017). DOI: 10.1134/S1027451018040134
- [14] A. Ermoloeff, M. Girard, C. Raoul, C. Bertrand, T.M. Duc. *Appl. Surf. Sci.*, **21** (1), 65 (1985). DOI: 10.1016/0378-5963(85)90008-X
- [15] B.A. Gurovich, K.E. Prihod'ko, M.A. Tarkhov, E.A. Kuleshova, D.A. Komarov, V.L. Stolyarov, E.D. Of'shanskii, B.V. Goncharov, D.A. Goncharova, L.V. Kutuzov, A.G. Domantovskii, Z.V. Lavrukina, M.M. Dement'eva. *Nanotechnol. Russia*, **10** (7), 530 (2015). DOI: 10.1134/S1995078015040072
- [16] G. Oya, Y. Onodera. *J. Appl. Phys.*, **45** (3), 1389 (1974). DOI: 10.1063/1.1663418
- [17] S. Krause, V. Afanas'ev, V. Desmaris, D. Meledin, A. Pavolotsky, V. Belitsky, A. Lubenchenko, A. Batrakov, M. Rudziński, E. Pippel. *IEEE Transactions Appl. Superconductivity*, **26** (3), 1 (2016). DOI: 10.1109/TASC.2016.2529432
- [18] S. Krause, V. Mityashkin, S. Antipov, G. Gol'tsman, D. Meledin, V. Desmaris, V. Belitsky, M. Rudziński. *IEEE Transactions on Terahertz Sci. Technol.*, **7** (1), 53 (2017). DOI: 10.1109/TTHZ.2016.2630845
- [19] A. Semenov, B. Günther, U. Böttiger, H.-W. Hübers, H. Bartolf, A. Engel, A. Schilling, K. Ilin, M. Siegel, R. Schneider, D. Gerthsen, N.A. Gippius. *Phys. Rev. B*, **80** (5), 054510 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevB.80.054510
- [20] А.В. Лубенченко, О.И. Лубенченко, Д.А. Иванов, Д.С. Лукьянцев, А.Б. Паволоцкий, О.Н. Павлов, И.В. Иванова. *ЖТФ*, **94** (8), 1229 (2024). DOI: 10.61011/JTF.2024.08.58550.112-24
- [21] A.V. Lubenchenko, A.A. Batrakov, I.V. Shurkaeva, A.B. Pavolotsky, S. Krause, D.A. Ivanov, O.I. Lubenchenko. *J. Surf. Investigation*, **12** (4), 692 (2018). DOI: 10.1134/S1027451018040134
- [22] A.V. Lubenchenko, A.A. Batrakov, A.B. Pavolotsky, O.I. Lubenchenko, D.A. Ivanov. *Appl. Surf. Sci.*, **427**, 711 (2018). DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.07.256
- [23] A.V. Lubenchenko, A.A. Batrakov, S. Krause, A.B. Pavolotsky, I.V. Shurkaeva, D.A. Ivanov, O.I. Lubenchenko. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **917**, 092001 (2017). DOI: 10.1088/1742-6596/917/9/092001