

01,02,09

## Транспортные и магнитотранспортные свойства тонких пленок оксинитрида титана, легированных медью, полученных методом атомно-слоевого осаждения

© Л.В. Шанидзе<sup>1</sup>, М.В. Рауцкий<sup>1</sup>, С.О. Коновалов<sup>2</sup>, Ф.В. Зеленов<sup>2</sup>, А.С. Тарасов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН,

Красноярск, Россия

<sup>2</sup> АО „НПП Радиосвязь“,

Красноярск, Россия

E-mail: slv@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 10 ноября 2025 г.

В окончательной редакции 10 ноября 2025 г.

Принята к публикации 23 марта 2026 г.

Исследованы низкотемпературные магнитотранспортные свойства тонких пленок оксинитрида титана, легированных медью, синтезированных методом атомно-слоевого осаждения. Выполнение правила Муиджи, а также магнитотранспортные свойства указывают на то, что пленки  $TiN_xO_y$  могут являться разновидностью металлического стекла. Расширение температурного диапазона измерения удельного сопротивления позволило наблюдать как переход из полуметаллического в неупорядоченное состояние с электронным транспортом, регулируемым эффектами квантовой интерференции, ниже 44 К, так и затем вероятный переход из неупорядоченного в сверхпроводящее состояние при дальнейшем охлаждении ниже 4.2 К для пленки, имеющей наибольшее содержание меди среди всех наших образцов.

**Ключевые слова:** атомно-слоевое осаждение, оксинитриды титана, транспортные свойства, сверхпроводимость.

DOI: 10.61011/FTT.2026.04.63314.317-25

### 1. Введение

Благодаря сочетанию высокой проводимости в нормальном состоянии и сверхпроводимости с настраиваемой критической температурой  $T_c$  нитрид и оксинитрид титана являются перспективными материалами для тонкопленочной электроники и квантовых устройств [1,2]. Известно, что даже при хранении и обработке TiN легко окисляется в атмосфере, формируя оксинитридную фазу; при этом сохраняется NaCl-подобная кристаллографическая решетка, а кислород частично замещает азот в анионной подсистеме. Контролируемое введение кислорода дает технологический рычаг для настройки  $T_c$  и критического поля  $H_{c2}$ , что играет важную роль в области сверхпроводниковой электроники и квантовых компьютеров [3].

Для высококачественных эпитаксиальных пленок TiN показано, что контролируемое кислородное легирование (например, пост-окислением) понижает  $T_c$  (с  $\sim 4.6$  до  $\sim 3.4$  К) при одновременном росте нормального удельного сопротивления и уменьшении  $H_{c2}$ . Эти изменения связаны с несколькими взаимодополняющими механизмами. Во-первых, с образованием твердого раствора  $TiN_xO_y$ , где кислород „разбавляет“ сверхпроводящую TiN-матрицу фазой TiO с существенно меньшим  $T_c$ . Во-вторых, с ростом анионного разупорядочения (замещением N на O и образованием вакансий в анионной

подсистеме), усиливающим рассеяние. А также с возможным вкладом разупорядочения в тонком окисленном поверхностном слое, что укорачивает время когерентности носителей [3]. В поликристаллических пленках  $TiN_xO_y$ , полученных магнетронным распылением, кислородная примесь и аморфный  $TiO_x$  на границах кристаллических зерен приводят к повышению сопротивления (до  $\sim 200\text{--}650 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ) и понижению  $T_c$ , по сравнению с объемным TiN. При этом для азотонасыщенных составов  $T_c$  стабилизируется в диапазоне 4.2–4.6 К, что подчеркивает роль микроструктуры и дефектов в транспортных свойствах и сверхпроводимости [4].

Ключевая роль разупорядочения проявляется и в температурной зависимости проводимости. Для серии эпитаксиальных пленок  $TiN_xO_y$ , полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии, обнаружено, что зависимость удельного сопротивления от температуры  $\rho(T)$  подчиняется правилу Муиджи (Mooij rule) [3] — эмпирической закономерности, известной для разупорядоченных сплавов и металлических стекол. При больших сопротивлениях (коротком среднем свободном пробеге носителей заряда, сравнимом с межатомными расстояниями) производная  $d\rho/dT$  меняет знак. По мере уменьшения степени разупорядочения система переходит к металлическому поведению. В окрестности низких температур возможны дополнительные эффекты, например „разворот“ кривой  $\rho(T)$  в процессе охлаждения, а также

специфическое поведение магнитосопротивления, которое может указывать на начало формирования сверхпроводимости в сильно разупорядоченном состоянии еще до глобального установления сверхпроводимости.

Атомно-слоевое осаждение (АСО), обеспечивает тонкий контроль толщины, а также позволяет регулировать содержание кислорода при росте нитридных пленок. Это особенно полезно для создания TiN-резонаторов в квантовых схемах [5]. Тем не менее вопросы влияния разупорядочения на магнитотранспорт и сверхпроводящие флуктуации в пленках  $TiN_xO_y$ , полученных АСО, остаются актуальными.

Настоящая работа сконцентрирована на исследовании низкотемпературных магнитотранспортных свойств тонкой пленки  $TiN_{0.87}O_{1.35}$ , легированной Cu, синтезированной методом АСО. Продемонстрирована применимость правила Муиджи для сплавов  $TiN_xO_y$ , легированных медью, указывающая на их неупорядоченную природу. Тем самым создается физическая база для целенаправленной настройки параметров пленок  $TiN_xO_y$  для задач квантовых сверхпроводниковых устройств.

## 2. Методы

Образцы были получены методом АСО в реакторе „Picosun SUNALETM R-200 ADVANCED ALD“ при температуре 420 °C с использованием жидкого прекурсора  $TiCl_4$ , газа  $NH_3$  и остаточного  $O_2$ . В этой статье мы исследуем образец, преднамеренно легированный Cu путем продувки камеры АСО формирующим газом, несущим атомы Cu, до начала роста. Химический состав пленки был определен с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и оказался следующим:  $TiN_{0.87}O_{1.35}$ , концентрация легирования медью составляет 0.72 at.%, а легированный Cu слой находился в пределах 8 nm от поверхности пленки. Постоянная решетка, определенная методом рентгеновской дифракции, составила 4.2 Å. Концентрация электронов, полученная из измерений Холла, составила  $3.5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ . Более подробная информация об изготовлении, а также о структурных, химических, оптических и электрических свойствах образцов  $TiN_xO_y$ , легированных Cu, были опубликованы ранее [6,7]. На рис. 1 показано поперечное сечение пленки состава  $TiN_{0.87}O_{1.35}$ , полученное методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Измерения удельного сопротивления  $\rho(T)$ , а также магнитосопротивления (MR) проводились на экспериментальной установке „PPMS“ (производства Quantum Design) с использованием четырехконтактного метода. Расстояние между соседними контактами составляло 1.7 mm. Для измерения удельного сопротивления в области низких температур образец охлаждался до 2.5 K. Ток смещения 1 mA подавался на образец с частотой 18.3 Hz. Измерения зависимости удельного сопротивления от температуры  $\rho(T)$  выявили специфическое пове-

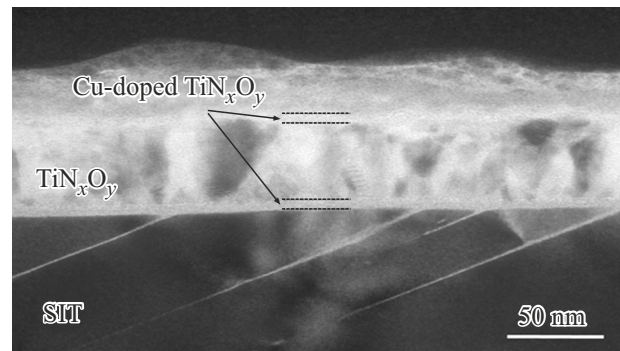


Рис. 1. Полученное методом ПЭМ изображение поперечного среза пленки  $TiN_{0.87}O_{1.35}$ , взятое из [6].

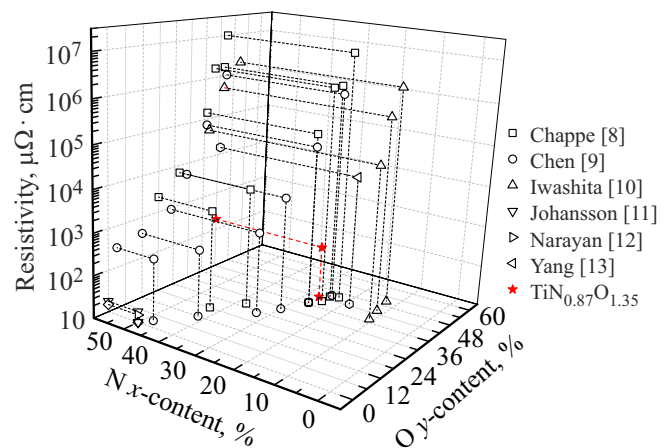


Рис. 2. N/O-диаграмма удельного сопротивления при комнатной температуре пленок  $TiN_xO_y$ , выращенных методами магнетронного реактивного распыления и атомно-слоевого осаждения.

дение при температурах ниже 77 K, а именно, минимум удельного сопротивления около 44 K, связанный, по-видимому, с эффектами квантовой интерференции в неупорядоченной системе. Это явление было изучено более подробно, чтобы выяснить механизм рассеяния свободных носителей и влияние сильных магнитных полей.

## 3. Результаты и обсуждение

Как бы ни была мала концентрация примесей Cu в наших образцах, медь все же присутствовала в камере АСО в качестве фонового легирования, вносимого формирующим газом до начала роста, и оказывала отрицательное влияние на удельное сопротивление пленок  $TiN_xO_y$  [6]. Действительно, рассматривая полную N/O-диаграмму удельного сопротивления пленок  $TiN_xO_y$  (рис. 2), можно заключить, что как сильно, так и слабо легированные Cu сплавы  $TiN_xO_y$ , полученные методом АСО, имеют значительно (на 1–3 порядка)

более низкое удельное сопротивление по сравнению с нелегированными аналогами, полученными методами распыления [8–13].

Пленка  $\text{TiN}_{0.87}\text{O}_{1.35}$  с самым высоким уровнем легирования Си имела самое низкое удельное сопротивление, а также проявляла необычное поведение при низких температурах. Поскольку данные  $\rho(T)$  показали признаки слабой локализации в неупорядоченной системе при температурах ниже 44 К, нам было интересно проверить, является ли это признаком сверхпроводящего перехода при еще более низких температурах. Были проведены повторные измерения  $\rho(T)$  в более широком температурном диапазоне (рис. 3).

Как и ранее, наблюдается перегиб при температуре 44 К, а также удельное сопротивление демонстрирует резкое падение при температурах ниже жидкого гелия. Наша экспериментальная установка ограничена температурой 2.5 К, поэтому нам не удалось наблюдать полный переход в сверхпроводящее состояние.

Сплавы  $\text{TiN}_x\text{O}_y$  обладают рядом особенностей, соответствующих свойствам металлического стекла (МС). Производная удельного сопротивления по температуре в сплавах  $\text{TiN}_x\text{O}_y$  с  $\rho$  более  $200 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  отрицательна ( $d\rho/dT < 0$ ), в то время как пленка  $\text{TiN}_{0.87}\text{O}_{1.35}$  с удельным сопротивлением ниже  $200 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  имеет положительную производную, что соответствует правилу Муиджи [14,15], которому обычно удовлетворяют МС (рис. 4, а). Кроме того, удельное сопротивление различных сплавов  $\text{TiN}_x\text{O}_y$  довольно близко к линейной или кусочно-линейной функции  $\rho \propto \sqrt{T}$  (рис. 4, б), что является признаком аномального поведения сопротивления МС [16]. Наконец, MR металлического стекла пропорционально  $\sqrt{H}$  (где  $H$  — напряженность магнитного поля) в сильных полях, что будет показано ниже для тонкой пленки  $\text{TiN}_{0.87}\text{O}_{1.35}$ .

Для того чтобы определить, действительно ли мы наблюдаем поведение, схожее со сверхпроводимостью, обратим внимание на MR  $\text{TiN}_{0.87}\text{O}_{1.35}$  в диапазоне температур предполагаемого сверхпроводящего перехода. На проводимость сверхпроводника в его нормальном состоянии сильно влияют флуктуации сверхпроводимости, которые описываются зависимостью проводимости от температуры и магнитного поля, модифицированной путем добавления магнитопроводимости Маки–Томпсона  $\beta$  [17,18] к локализационному члену. Без учета спиновых эффектов Зеемана MR имеет вид [19]

$$\frac{\Delta\rho}{\rho^2} = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \left( \frac{eH}{\hbar} \right)^{1/2} \left[ \left( \frac{1}{2} + \beta \right) f_3 \left( \frac{H}{H_i} \right) - \frac{3}{2} f_3 \left( \frac{H}{H_{so}} \right) \right], \quad (1)$$

где

$$H_i = \frac{\hbar}{4eD} \tau_i^{-1} \quad (2)$$

$$H_{so} = \frac{\hbar}{4eD} (\tau_i^{-1} + 2\tau_{so}^{-1}), \quad (3)$$

$\tau_i$  и  $\tau_{so}$  — времена релаксации для неупругого и спин-орбитального рассеяния, соответственно, а  $D$  —

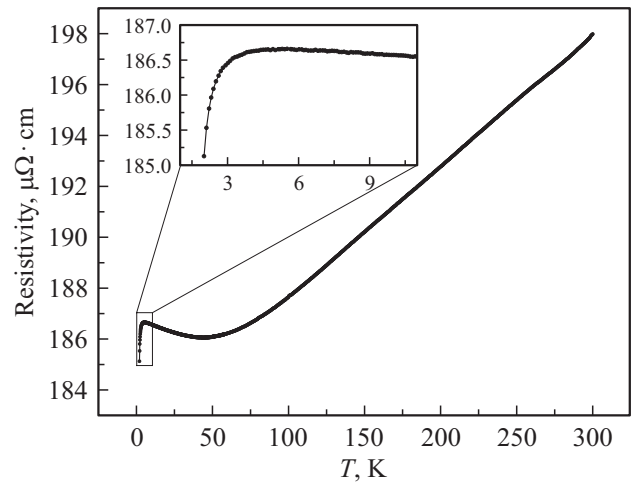


Рис. 3. Температурная зависимость удельного сопротивления пленки  $\text{TiN}_{0.87}\text{O}_{1.35}$ . На вставке показано резкое уменьшение сопротивления при охлаждении ниже 4.2 К.

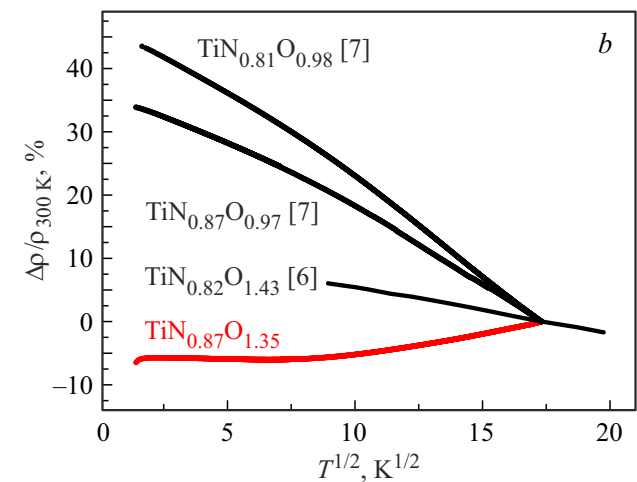
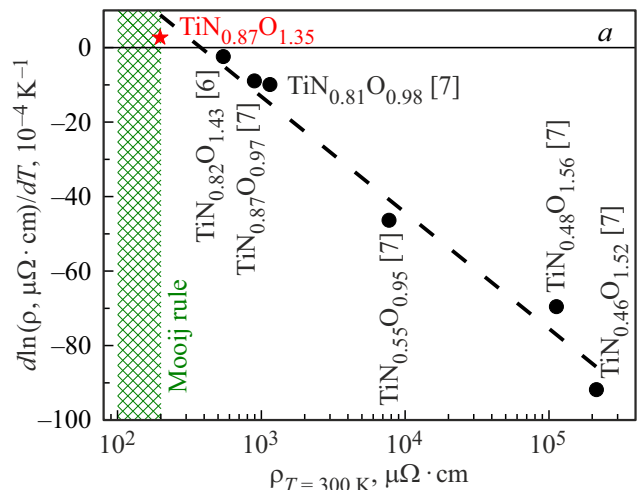


Рис. 4. Производная логарифма удельного сопротивления тонких пленок  $\text{TiN}_x\text{O}_y$  различного состава по температуре [6,7] (а) и зависимости  $\Delta\rho/\rho_{300 \text{ К}}$  от  $\sqrt{T}$  для некоторых пленок  $\text{TiN}_x\text{O}_y$  (б).

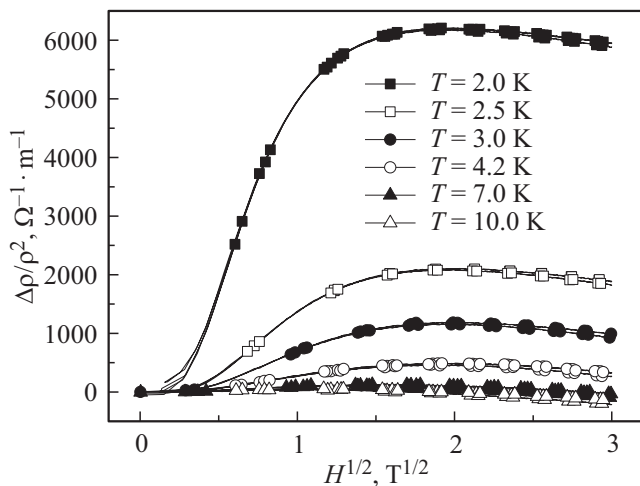


Рис. 5. Зависимость  $\Delta\rho/\rho^2$  от  $\sqrt{H}$ , построенная по данным MR.

постоянная диффузии. Функция  $f_3(x)$  имеет вид:  $f_3(x) = x^{3/2}/48$  для  $x \ll 1$  и  $f_3(x) = 0.605$  для  $x \gg 1$ . Ее более подробное описание приведено в работах Альтшуллера и Биери с соавторами [19,20].

На рис. 5 представлены результаты измерений MR при разных температурах вблизи предполагаемого сверхпроводящего перехода.

Видно, что магнитопроводимость увеличивается с ростом магнитного поля, проходит через максимум и начинает уменьшаться в высоких полях. Такое поведение можно объяснить сочетанием двух эффектов, вызванных полем: делокализацией и гашением сверхпроводящих флуктуаций [20]. Спин-орбитальное рассеяние вносит положительный вклад, в то время как слабая локализация приводит к отрицательному вкладу в магнитопроводимость. Пленка  $\text{TiN}_{0.87}\text{O}_{1.35}$ , среди других, имеет наибольшее содержание Cu на поверхности, около 1%, что, вероятно, вносит достаточный вклад в механизм спин-орбитального рассеяния, чтобы проявиться на кривых магнитопроводимости.

#### 4. Заключение

Анализ данных удельного сопротивления тонких пленок  $\text{TiN}_x\text{O}_y$ , легированных Cu, показал, что они демонстрируют свойства характерные для металлического стекла. Для наших пленок выполняется правило Муиджи, удельное сопротивление пропорционально  $\sqrt{T}$ , а MR в сильных магнитных полях пропорционально  $\sqrt{H}$ . Расширение температурного диапазона измерений удельного сопротивления позволило наблюдать признаки перехода в состояние сверхпроводимости для пленки  $\text{TiN}_{0.87}\text{O}_{1.35}$ , имеющей наибольшее содержание меди среди всех наших образцов.

Таким образом, пленка  $\text{TiN}_{0.87}\text{O}_{1.35}$  интересна тем, что она демонстрирует как переход из полуметалли-

ческого в неупорядоченное состояние с электронным транспортом, регулируемым эффектами квантовой интерференции, ниже 44 К, так и затем вероятный переход из неупорядоченного в сверхпроводящее состояние при дальнейшем охлаждении ниже 4.2 К.

#### Благодарности

Авторы выражают благодарность Красноярскому региональному центру коллективного пользования КНЦ СО РАН за предоставление оборудования. Авторы признательны Ф.А. Барону за его существенный вклад в работу, сделанный в период его деятельности в Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН.

#### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках научной тематики госзадания Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

#### Список литературы

- [1] H.G. Leduc, B. Bumble, P.K. Day, B.H. Eom, J. Gao, S. Golwala, B.A. Mazin, S. McHugh, A. Merrill, D.C. Moore, O. Noroozian, A.D. Turner, J. Zmuidzinas. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 102509 (2010).
- [2] J.B. Chang, M.R. Vissers, A.D. Corcoles, M. Sandberg, J. Gao, D.W. Abraham, J.M. Chow, J.M. Gambetta, M. Rothwell, G.A. Keefe, M. Steffen, D.P. Pappas. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 012602 (2013).
- [3] F. Li, O. Dicks, M.G. Han, S. Aamlid, G. Levy, R. Sutarto, C. Liu, H.H. Kung, O. Foyevstov, S. Godin, B.A. Davidson, A. Damascelli, Y. Zhu, C. Heil, I. Elfimov, G.A. Sawatzky, K. Zou. *Critical Role of Disorder for Superconductivity in the Series of Epitaxial Ti(O,N) Films* (2024) — <https://doi.org/10.48550/arXiv.2310.03170>
- [4] J. Goupy, P. Djemia, S. Pouget, L. Belliard, G. Abadias, J.C. Villegier, J.L. Sauvageot, C. Pigot. *Surf. Coat. Technol.* **237**, 196 (2013).
- [5] A. Shearrow, G. Koolstra, S.J. Whiteley, N. Earnest, P.S. Barry, F.J. Heremans, D.D. Awschalom, E. Shirokoff, D.I. Schuster. *Appl. Phys. Lett.* **113**, 212601 (2018).
- [6] F.A. Baron, Y.L. Mikhlin, M.S. Molokeev, M.V. Rautskiy, I.A. Tarasov, M.N. Volochaev, L.V. Shanidze, A.V. Lukyanenko, T.E. Smolyarova, S.O. Kononov, F.V. Zelenov, A.S. Tarasov, N.V. Volkov. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 27, 32531 (2021).
- [7] Ф.А. Барон, Л.В. Шанидзе, М.В. Рауцкий, Ю.Л. Мikhлин, А.В. Лукьяненко, С.О. Коновалов, Ф.В. Зеленов, П.В. Швец, А.Ю. Гойхман, Н.В. Волков, А.С. Тарасов. *ПЖТФ* **48**, 20, 39 (2022).
- [8] J. Chappé, N. Martin, J. Lintymer, F. Sthal, G. Terwagne, J. Takadoum. *Appl. Surf. Sci.* **253**, 12, 5312 (2007).
- [9] F. Chen, S. Wang, L. Yu, X. Chen, W. Lu. *Opt. Mater. Express* **4**, 9, 1833 (2014).

- [10] S. Iwashita, S. Aoyama, M. Nasu, K. Shimomura, N. Noro, T. Hasegawa, Y. Akasaka, K. Miyashita. *J. Vac. Sci. Technol. A* **34**, 1, 01A145 (2016).
- [11] B.O. Johansson, J.E. Sundgren, J.E. Greene, A. Rockett, S.A. Barnett. *J. Vac. Sci. Technol. A* **3**, 2, 303 (1985).
- [12] J. Narayan, P. Tiwari, X. Chen, J. Singh, R. Chowdhury, T. Zheleva. *Appl. Phys. Lett.* **61**, 11, 1290 (1992).
- [13] X. Yang, Y. Lin, J. Liu, W. Liu, Q. Bi, X. Song, J. Kang, F. Xu, L. Xu, M.N. Hedhili, D. Baran, X. Zhang, T.D. Anthopoulos, S. De Wolf. *Adv. Mater.* **32**, 32, 2002608 (2020).
- [14] J.H. Mooij. *Phys. Status Solidi A* **17**, 521 (1973).
- [15] S. Ciuchi, D. Di Sante, V. Dobrosavljevic, S. Fratini. *npj Quantum Mater.* **3**, 44 (2018).
- [16] P.A. Lee, T.V. Ramakrishnan. *Rev. Mod. Phys.* **57**, 2, 287 (1985).
- [17] K. Maki. *Prog. Theor. Phys.* **40**, 2, 193 (1968).
- [18] R.S. Thompson. *Phys. Rev. B* **1**, 1, 327 (1970).
- [19] Б.Л. Альтшулер, А.Г. Аронов, А.И. Ларкин, Д.Э. Хмельницкий. *ЖЭТФ* **81**, 2, 768 (1981).
- [20] J.B. Bieri, A. Fert, G. Creuzet, J.C. Ousset. *Solid State Commun.* **49**, 9, 849 (1984).

*Редактор Е.Ю. Флегонтова*