

УДК 543.428

## МОДИФИКАЦИЯ И РАСПЫЛЕНИЕ НЕОДНОРОДНЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ ОКИСЛЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК СЛАБОТОЧНЫМИ ПУЧКАМИ ИОНОВ АРГОНА

© 2024 г. Д. С. Лукьянцев<sup>a, \*</sup>, А. В. Лубенченко<sup>a</sup>, Д. А. Иванов<sup>a</sup>, А. Б. Паволоцкий<sup>b</sup>,  
О. И. Лубенченко<sup>a</sup>, И. В. Иванова<sup>a</sup>, О. Н. Павлов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Национальный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, 111250 Россия

<sup>b</sup>Технический университет Чалмерса, Гетеборг, 41296 Швеция

\*e-mail: LukyantsevDS@mpei.ru

Поступила в редакцию 12.01.2024 г.

После доработки 20.03.2024 г.

Принята к публикации 20.03.2024 г.

В работе представлены результаты исследования формирования субоксидных слоев на различных тонких окисленных пленках ниобия с помощью модификации и распыления их поверхности слаботочными пучками ионов аргона. Пленки ниобия различной толщины выращены магнетронным напылением на окисленной кремниевой подложке. Проведено несколько этапов ионного облучения. Поверхность пленок исследована неразрушающими методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, в том числе с угловым разрешением. Определен химический послойный фазовый состав пленок. Обнаружено, что в процессе окисления на атмосферном воздухе на пленках ниобия разной толщины образуются слои пентаоксида и различных стехиометрических и нестехиометрических субоксидов. В процессе ионного воздействия состав и толщина последних не изменяются. Результаты численного моделирования показывают, что при ионном воздействии преимущественно распыляются атомы кислорода. Распыляется и модифицируется только поверхностный слой пентаоксида ниобия. Обнаружено, что на первом этапе ионного воздействия во всех пленках формируются различные слои стехиометрических субоксидов и пентаоксидов других фаз, отличных от первоначальных, причем состав поверхностных субоксидных слоев меняется незначительно. Результаты исследования показывают возможность формирования субоксидных слоев различного состава и толщины при изменении параметров ионного облучения поверхности металлической пленки.

**Ключевые слова:** слаботочное ионное воздействие, распыление тонких пленок, модификация поверхности, субоксиды, многослойные пленки, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, химический анализ, послойный анализ, оксиды ниобия.

DOI: 10.31857/S1028096024050106, EDN: FTUQEX

### ВВЕДЕНИЕ

Многослойные тонкие пленки оксидов и субоксидов различных переходных металлов используют для создания мемристивных устройств [1–5]. Работоспособность мемристоров определяется стехиометрией, толщиной и структурой слоев, а также очередностью их залегания. Одним из перспективных способов формирования неоднородных субоксидных слоев является воздействие слаботочными пучками ионов аргона (плотность тока не превышает 100 мкА/см<sup>2</sup>) на поверхность

тонкой пленки [6, 7]. Слаботочное ионное воздействие может приводить как к распылению поверхностных слоев, так и к их модификации [8–10]. Подобрать параметры ионного облучения поверхности пленки, можно сформировать субоксидные слои, необходимые для корректной работы устройства.

В работе [6] авторы создали и исследовали гетерофазную систему Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TaO<sub>x</sub> с улучшенными мемристивными свойствами. Пленка пентаоксида тантала Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> выращена методом атомно-слое-

вого осаждения. Для формирования субоксидных слоев  $TaO_x$  в верхнем слое пленки  $Ta_2O_5$  использовали слаботочное облучение ионами аргона. Эффект облучения был исследован с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (РФЭС УР), показавшей смещение линии Ta в сторону более низких энергий связи. Однако авторам не удалось определить химический фазовый состав и толщины сформированных слоев  $TaO_x$ .

Цель настоящей работы заключалась в получении различных субоксидных слоев на разных тонких окисленных пленках ниобия с помощью модификации и распыления их поверхности слаботочными пучками ионов аргона. Предложено определять их химический послойный фазовый состав неразрушающим методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, в том числе с угловым разрешением. Такой подход позволяет контролировать процесс формирования субоксидных металлических слоев во время их создания.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе многослойные многокомпонентные гетерофазные образцы  $Nb_2O_5/NbO_x$  сформированы на тонких окисленных пленках ниобия толщиной 10 и 100 нм с помощью деликатного ионного воздействия. Пленки ниобия наносили на окисленную кремниевую подложку методом магнетронного напыления на установке Pfeiffer Vacuum SLS630G. После изготовления пленки экспонировали в атмосфере, что привело к появлению оксидного, субоксидного и углеродородного поверхностных слоев. Перед загрузкой в камеру безмасляного сверхвысокого вакуума ( $10^{-6}$  Па) модуля электронно-ионной спектроскопии на базе платформы “Нанофаб 25” (“НТ-МДТ”) пленки проходили многоступенчатую очистку в ультразвуковой ванне с изопропанолом и ацетоном.

Модуль электронно-ионной спектроскопии оборудован полусферическим энергоанализатором SPECS Phoibos 225, рентгеновской пушкой SPECS XR50 с магниевым анодом и ионной пушкой SPECS Ion Source IQE 12/38. Энергоанализатор записывал рентгеновские фотоэлектронные спектры в режиме постоянной области анализа (Fixed Analyzer Transmission, FAT). Энергия замедления в линзе энергоанализатора для обзорных спектров составляла  $E_{pass}^G = 80$  эВ и для детальных —  $E_{pass}^D = 20$  эВ. Для калибровки энергоанализатора использовали образцы из Cu, Ag и Au. Энергетическое разрешение спектрометра по

линии  $Ag\ 3d_{5/2}$  составляло 0.78 эВ для немонахроматического рентгеновского  $MgK_{\alpha}$ -излучения.

Модификацию и распыление пленок проводили в аналитической камере пучками ионов аргона под углом  $70^\circ$  к нормали к поверхности с энергией 500 эВ при токе 50 нА. Окисленную пленку ниобия толщиной 10 нм облучали в три этапа длительностью по 10 мин, а пленку толщиной 100 нм — в два этапа по 20 мин. Рентгеновские фотоэлектронные спектры мишеней записаны до и после каждого этапа ионного воздействия.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

По стандартной методике обработки рентгеновских фотоэлектронных спектров проведен химический элементный и количественный анализ поверхности [11, 12]. Химический послойный фазовый анализ поверхности проведен по методике [13]. В основе методики лежит новый способ вычитания фона многократно неупруго рассеянных фотоэлектронов, учитывающий различные законы потерь энергии электронов в поверхностных слоях и объеме мишени [14]. Разложение фотоэлектронной линии на парциальные пики выполнено по методике [13].

Форма спектральной линии фотоэлектронов определяется сверткой функций, описывающих естественную форму линии и инструментальное уширение. Естественная форма линии описывается выражением Доньях–Сунжича (Doniach–Sunjic) [15] и инструментальное уширение — функцией Гаусса. Мы предлагаем использовать энергию связи и энергию спин-орбитального взаимодействия для химически чистых элементов из экспериментальных данных справочника по рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [16]. Энергия химического сдвига зависит почти линейно от степени окисления, поэтому достаточно найти энергию химического сдвига для наиболее окисленного элемента. Например, мы использовали значение 5.2 эВ для оксида ниобия  $Nb_2O_5$ . При разложении также учитывали рентгеновские спутники, вызванные немонахромностью пушки.

Фазовый состав поверхности определялся из обработки рентгеновских фотоэлектронных спектров линии  $Nb\ 3d$ . Для достоверности представленных результатов анализа выполнено разложение линии  $O\ 1s$ .

Для определения толщины слоев многокомпонентную мишень представляли моделью, состоящей из однородных плоскопараллельных

слоев. Все неоднородности (островки, межслоевые шероховатости) усреднены по слою. Толщина оксидных слоев определена по формуле [14]:

$$d_i = \lambda_i \cos \theta \ln \left( \frac{I_i / n_i \omega(\gamma) \lambda_i}{\sum_{j=0}^{i-1} I_j / (n_j \omega(\gamma) \lambda_j)} + 1 \right),$$

где  $d_i$  – толщина  $i$ -го слоя;  $n$  – атомная концентрация;  $\omega(\gamma)$  – дифференциальное сечение рождения фотоэлектрона [17];  $\gamma$  – угол между направлением падающего излучения и направлением на энергоанализатор;  $\lambda$  – средняя длина свободного неупругого пробега фотоэлектронов [18];  $\theta$  – угол между направлением на энергоанализатор и нормалью к поверхности образца;  $I_i$  – интенсивность  $i$ -го пика. Если рассчитанная толщина слоя меньше параметра решетки химического соединения, то его объединяли с близлежащим слоем.

Очередность оксидных слоев в многослойной мишени до ионного воздействия определяли с помощью метода восстановления послойного профиля [19]. Этот метод основан на анализе знаний истории создания мишеней и их дальнейшей эксплуатации. Предполагали, что окисление образца начинается с поверхности, поэтому очередность слоев, следующая: более окисленные залегают сверху, а менее окисленные – глубже, то есть степень окисления слоев уменьшается вглубь пленки. Учитывали, что под действием атмосферного воздуха на поверхности образца образуется углеводородный слой.

Для определения очередности залегания слоев после ионного воздействия проводилось исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением

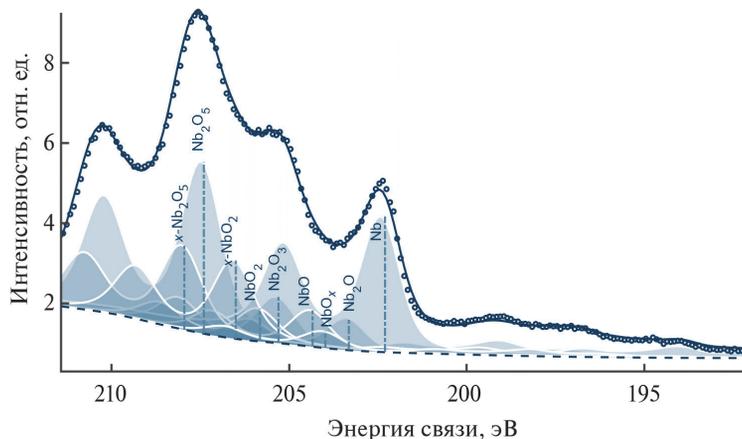
под углами  $0^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $40^\circ$ , отсчитанными от нормали к мишени. Данный выбор углов определен экспериментально и объясняется необходимостью детектирования сигнала с облученной части поверхности. При больших углах зондирования исследуемая площадь увеличивается, и сигнал с необлученной части образца будет попадать в детектор, что приведет к некорректным результатам послойного фазового анализа. Детальные спектры линии Nb 3d пленки ниобия толщиной 100 нм после воздействия при углах зондирования  $0^\circ$  и  $40^\circ$  представлены на рис. 1 и 2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

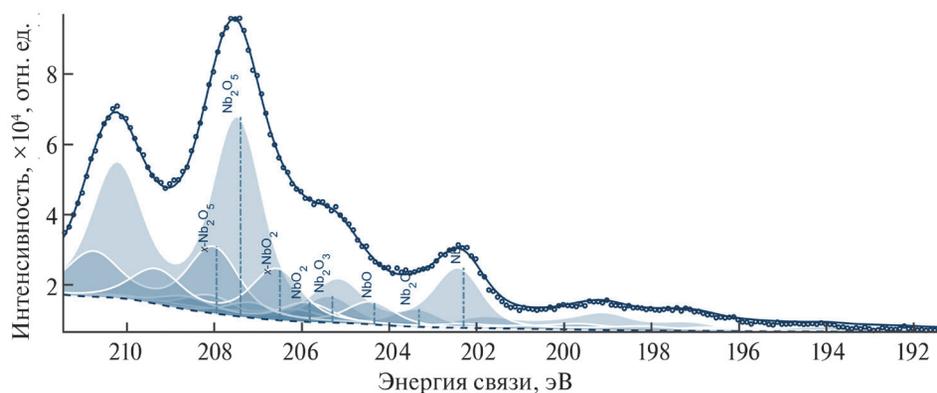
### *Модификация и распыление окисленной ниобиевой пленки толщиной 10 нм*

Окисленную ниобиевую пленку толщиной 10 нм подвергали трехэтапному деликатному ионному воздействию, каждый из которых длился 10 минут. На рис. 3 представлены обзорные спектры пленки до и после каждого этапа ионного воздействия и результаты химического качественного и количественного анализа. После первого этапа ионного воздействия углеродный слой распыляется практически полностью. Во втором и третьем этапах относительная концентрация ниобия увеличивается, а кислорода – уменьшается, что свидетельствует о преимущественном распылении последнего элемента. Данное утверждение обосновывается различием парциальных коэффициентов распыления и подтверждено нами ранее в работе [6].

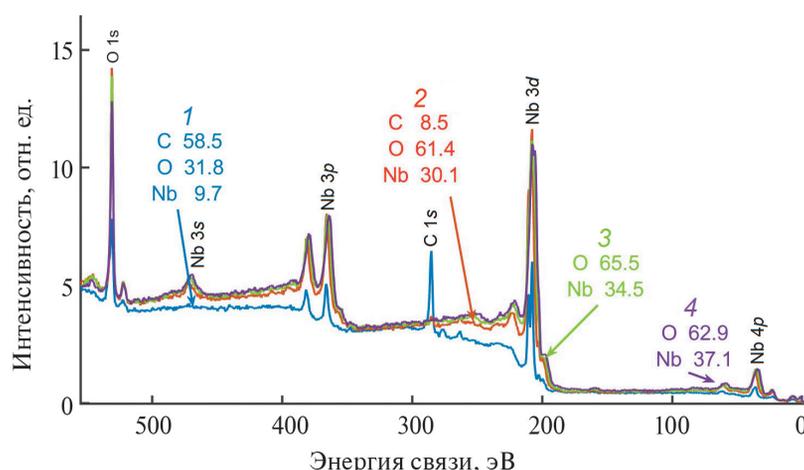
Разложение спектральной линии Nb 3d на парциальные пики пленки после третьего этапа ионного воздействия представлено на рис. 4а. Об-



**Рис. 1.** Детальный спектр линии Nb 3d пленки 100 нм после второго этапа воздействия при угле зондирования  $0^\circ$ . Кружками обозначены экспериментальные данные, сплошной линией – теоретическая интерпретация спектра, закрашенными областями парциальные теоретические спектры.



**Рис. 2.** Детальный спектр линии Nb 3d пленки 100 нм после первого этапа воздействия при угле зондирования 40°. Кружками обозначены экспериментальные данные, сплошной линией – теоретическая интерпретация спектра, закрашенными областями парциальные теоретические спектры.



**Рис. 3.** Обзорные спектры пленки толщиной 10 нм до (1) и после трех этапов ионного воздействия длительностью 10 (2), 20 (3) и 30 мин (4) и результаты химического качественного и количественного анализа (содержание элементов указано в %).

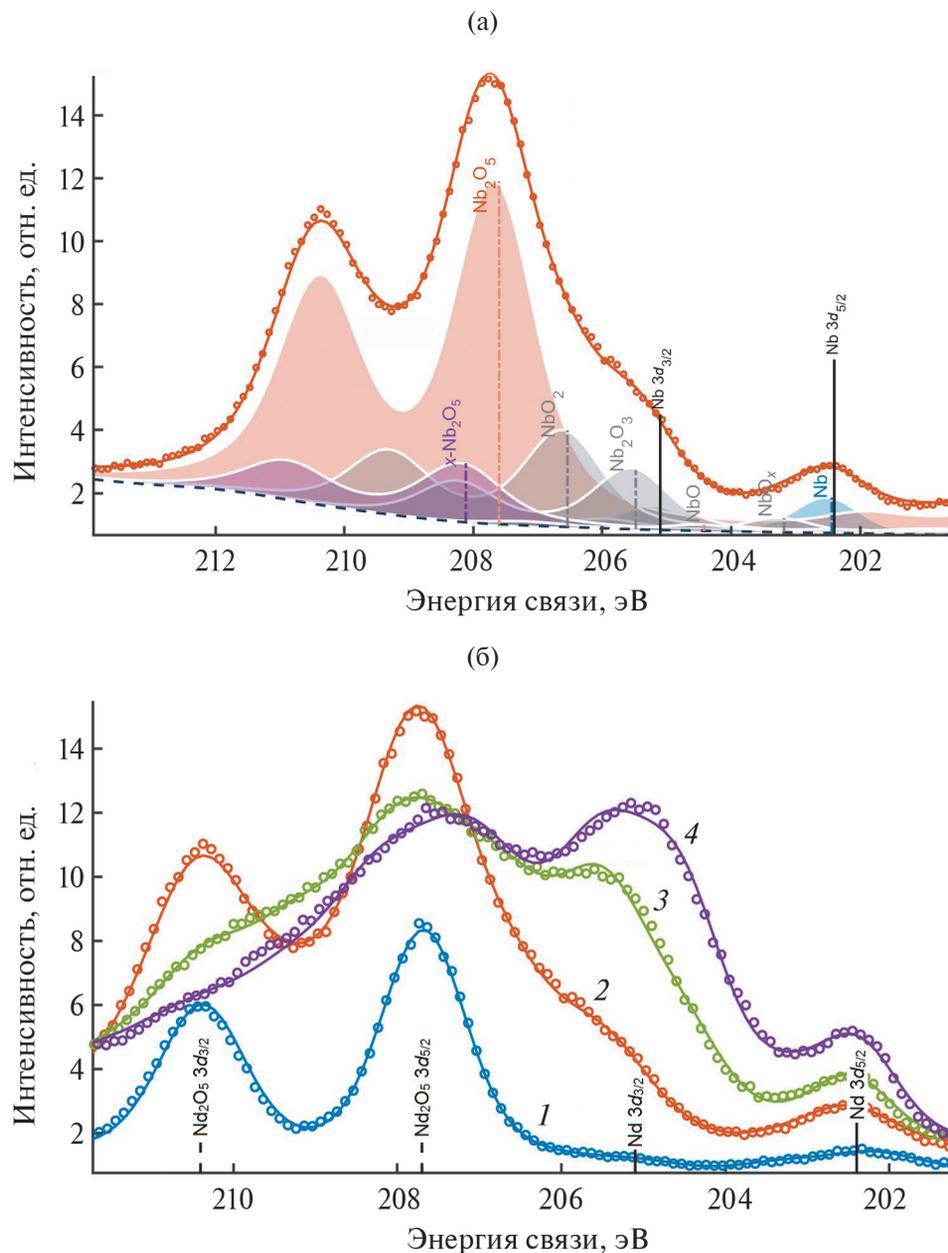
наружены две разные фазы пентаоксида ниобия с энергиями 207.6 (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) и 208.1 эВ (x-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Мы предполагаем, что появление второй фазы связано с другой кристаллической структурой пентаоксида ниобия. На рис. 4б показаны результаты разложения спектральной линии Nb 3d пленки до и после каждого этапа ионного воздействия.

Результаты послойного фазового анализа пленки ниобия толщиной 10 нм до и после ионного воздействия сведены в табл. 1. На поверхности пленки до облучения обнаружен углеводородный слой толщиной 1.5 нм, который практически полностью распыляется на первом этапе. В пленке ниобия до ионного воздействия обнаружены пентаоксид ниобия Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> толщиной 7.9 нм, а также нестехиометрический переходный слой субоксида ниобия NbO<sub>x=0.8</sub> толщиной 1.2 нм, который, предположительно, препятствует дальнейшему окислению нижележащих слоев. Ионное воздействие приводит к распылению и модификации

поверхностного пентаоксидного слоя. Формируются слои стехиометрический x-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и многофазный, состоящий из NbO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NbO. После одного этапа воздействия усредненная толщина поверхностного слоя, состоящего из смеси субоксидов (относительная концентрация NbO<sub>2</sub> – 62%, Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 31% и NbO – 7%), составляет 0.3 нм. Это свидетельствует о его неоднородной островковой структуре. После 20 минут воздействия толщина поверхностного субоксидного слоя увеличивается до 1.1 нм, его состав его изменяется: NbO<sub>2</sub> – 38%, Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 41% и NbO – 21%. В процессе ионного воздействия толщина слоя x-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> постоянна и равна 0.5 нм.

#### *Модификация и распыление окисленной ниобиевой пленки толщиной 100 нм*

Окисленную ниобиевую пленку толщиной 100 нм подвергли двухэтапному деликатному ионному воздействию, каждый из которых длился



**Рис. 4.** Разложение спектральной линии Nb 3d после ионной модификации (а). Результаты разложения спектральной линии Nb 3d пленки 10 нм до (1) и после ионного воздействия длительностью 10 мин (2), 20 мин (3) и 30 мин (4) (б). Кружками обозначены экспериментальные данные, сплошной линией – теоретическая интерпретация спектра, закрашенными областями парциальные теоретические спектры.

20 мин. Для достоверности полученных результатов послойного фазового анализа после первого этапа воздействия записаны спектры под углами  $30^\circ$  и  $40^\circ$  к нормали.

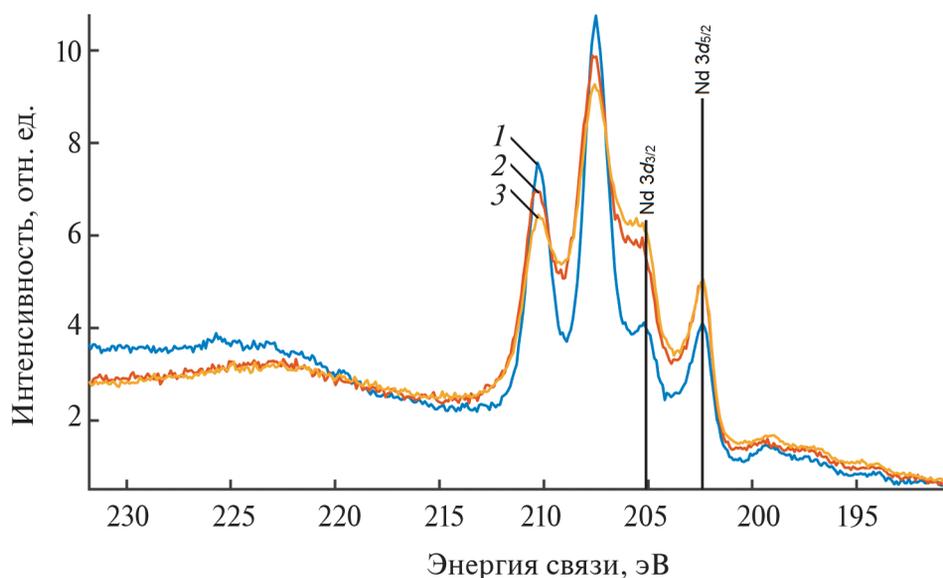
На рис. 5 представлены детальные спектры линии Nb 3d, полученные после каждого этапа ионного воздействия под нормальным углом зондирования. Результаты химического качественного и количественного анализа сведены в табл. 2. В процессе первого этапа преимущественно рас-

пыляется углеводородный слой. Это предположение подтверждается результатами численного моделирования методом Монте-Карло с помощью программы TRIM [20]. На втором этапе ионного облучения коэффициент распыления кислорода равен 2.66 ат./ион, ниобия – 0.38 ат./ион.

На рис. 6 представлен детальный спектр линии Nb 3d до ионного воздействия. Обнаружены химические фазы ниобия:  $Nb_2O_5$ ,  $NbO_2$ ,  $NbO$ ,  $Nb_2O$ , Nb. В процессе первого этапа ионного воз-

**Таблица 1.** Послойный фазовый состав пленки ниобия толщиной 10 нм до и после ионного воздействия ( $d$  – толщина слоя,  $E_{\text{св}}$  – энергия связи)

До воздействия			Время облучения, мин								
			10			20			30		
$d$ , нм	Соединение	$E_{\text{св}}$ , эВ	$d$ , нм	Соединение	$E_{\text{св}}$ , эВ	$d$ , нм	Соединение	$E_{\text{св}}$ , эВ	$d$ , нм	Соединение	$E_{\text{св}}$ , эВ
7.9	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	207.6	0.3	0.62 $\text{NbO}_2$ +	206.5	1.1	0.38 $\text{NbO}_2$ +	206.5	1.5	0.38 $\text{NbO}_2$ +	206.5
				0.31 $\text{Nb}_2\text{O}_3$ +	205.5		0.41 $\text{Nb}_2\text{O}_3$ +	205.5		0.41 $\text{Nb}_2\text{O}_3$ +	205.5
				0.07 $\text{NbO}$	204.4		0.21 $\text{NbO}$	204.4		0.21 $\text{NbO}$	204.4
				$x$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$	208.1	0.5	$x$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$	208.1	0.5	$x$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$	208.1
1.2	$\text{NbO}_{x=0.8}$	203.2	0.8	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	207.6	0.5	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	207.6	0.8	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	207.6
				$\text{NbO}_{x=0.8}$	203.2		$\text{NbO}_{x=0.8}$	203.2		$\text{NbO}_{x=0.8}$	203.2
–	Nb	202.4	–	Nb	202.4	–	Nb	202.4	–	Nb	202.4
–	$\text{SiO}_2/\text{Si}$	–	–	$\text{SiO}_2/\text{Si}$	–	–	$\text{SiO}_2/\text{Si}$	–	–	$\text{SiO}_2/\text{Si}$	–



**Рис. 5.** Детальные спектры линии Nb 3d окисленной пленки ниобия толщиной 100 нм: 1 – до ионного воздействия; 2 – после первого этапа; 3 – после второго этапа.

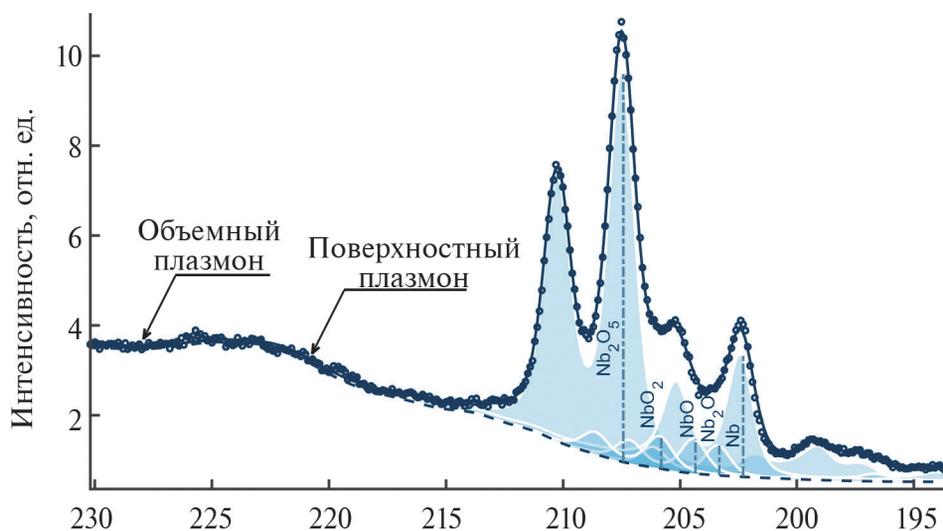
действия формируются новые химические фазы:  $\text{Nb}_2\text{O}_3$ ,  $x$ - $\text{NbO}_2$  и  $x$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; первоначальные фазы сохраняются. Так же, как и для пленок толщиной 10 нм, мы полагаем, что появление двух последних фаз связано с формированием другой кристаллической структуры оксида ниобия.

В табл. 3 сведены результаты послойного фазового анализа пленки ниобия толщиной 100 нм до и после ионного воздействия. В процессе окисления на атмосферном воздухе формируются пентаоксидный, различные субоксидные и углеводородные слои. Обнаружен промежуточный слой  $\text{Nb}_2\text{O}$  (0.8 нм), который, предположительно, препятствует дальнейшему окислению пленки. В процессе деликатного ионного воздействия

**Таблица 2.** Химический качественный и количественный состав пленки ниобия толщиной 100 нм до и после ионного воздействия

Элемент	До воздействия	Время облучения, мин	
		20	40
Nb	20.6	36.8	38.3
O	34.8	51.9	56.4
C	44.6	11.3	5.3

модифицируется только поверхностный слой  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Из него формируются различные слои: многофазные субоксидные  $\text{Nb}_2\text{O}_3$ ,  $x$ - $\text{NbO}_2$  и пентаоксидный  $x$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Полученные результаты численного моделирования методом Монте-Кар-



**Рис. 6.** Детальный спектр линии Nb 3d до ионного воздействия. Кружками обозначены экспериментальные данные, сплошной линией – теоретическая интерпретация спектра, закрашенными областями парциальные теоретические спектры.

ло с помощью программы TRIM [13] показывают, что глубина проникновения ионов аргона (1.4 нм) меньше толщины слоя  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (3.7 нм). Поэтому слои, лежащие под изначальным пентаоксидом  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , не изменяются.

Результаты исследования пленки под разными углами зондирования после одного этапа воздействия показывают малый разброс толщин слоев. Что позволяет говорить о корректности выбранной модели очередности следования слоев. Изменение толщины слоя  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  от 2.5 до 2.8 нм указывает на его неровность, по сравнению с другими субоксидными слоями. В результате второго этапа ионного воздействия формируется новая химическая связь  $\text{NbO}_x$  в поверхностном субоксидном слое (относительная концентрация  $\text{Nb}_2\text{O}_3$  – 32%,  $x\text{-NbO}_2$  – 57% и  $\text{NbO}_x$  – 11%). Толщина сформированных ранее субоксидных слоев продолжает увеличиваться за счет модификации слоя  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . В процессе ионного воздействия состав и толщина глубинных субоксидных слоев  $\text{NbO}$ ,  $\text{NbO}_2$  (0.6 нм) и  $\text{Nb}_2\text{O}$  (0.8 нм) практически не изменяются.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью неразрушающего метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением оценено влияние слаботокового воздействия ионами аргона на поверхность тонких пленок ниобия. В процессе деликатного ионного облучения расплывается и модифициру-

ется только поверхностный пентаоксидный слой  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Состав и толщина субоксидных слоев, лежащих под пентаоксидом, остаются постоянными. В окисленных пленках ниобия толщиной 10 и 100 нм формируются слои различных пентаоксидов  $x\text{-Nb}_2\text{O}_5$  и субоксидов  $x\text{-NbO}_2$  и  $\text{NbO}_x$ , вероятно, связанных с другой кристаллической фазой, отличной от первоначальной. Модификация пентаоксида  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  приводит к образованию многофазных субоксидных слоев, состоящих из  $\text{NbO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NbO}$  (с относительным содержанием 38, 41 и 21% соответственно) для 10 нм и  $\text{Nb}_2\text{O}_3$ ,  $x\text{-NbO}_2$ ,  $\text{NbO}_x$  (с относительным содержанием соответственно 32, 57 и 11% после 40 мин воздействия) для 100 нм.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

**Конфликт интересов.** Авторы настоящей работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов А.Н., Перевалов А.А., Шевяков В.И. // Изв. вузов. Электроника. 2017. Т. 22. № 4. С. 305. <https://www.doi.org/10.24151/1561-5405-2017-22-4-305-321>
2. Gul M., Efeoglu H. // J. Mater. Sci.: Mater. Electronics. 2022. V. 33. № 10. P. 7423. <https://www.doi.org/10.1007/s10854-022-07864-z>

**Таблица 3.** Последний фазовый состав пленки ниобия толщиной 100 нм до и после ионного воздействия при указанных углах зондирования ( $d$  – толщина слоя,  $E_{св}$  – энергия связи)

		40 мин										
		0°			40°							
		$d$ , нм	Соединение	$E_{св}$ , эВ	$d$ , нм	Соединение	$E_{св}$ , эВ					
До воздействия	3.7	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	207.4	0.4	0.38Nb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0.62x-NbO <sub>2</sub>	205.3 206.5	0.5	0.33 Nb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0.67x-NbO <sub>2</sub>	205.3 206.5	0.7	0.32 Nb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0.57x-NbO <sub>2</sub> 0.11NbO <sub>x</sub>	205.3 206.5 204.4
					x-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	207.9	1.1	x-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	207.9	1.0	x-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	207.9
	0.6	0.5NbO + 0.5NbO <sub>2</sub>	204.3 205.8	0.6	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	207.4	2.8	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	207.4	2.3	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	207.4
					0.42NbO + 0.58NbO <sub>2</sub>	204.3 205.8	0.6	0.42NbO + 0.58NbO <sub>2</sub>	204.3 205.8	0.5	0.42NbO + 0.58NbO <sub>2</sub>	204.3 205.8
	0.8	Nb <sub>2</sub> O	203.3	0.9	Nb <sub>2</sub> O	203.3	0.8	Nb <sub>2</sub> O	203.3	0.8	Nb <sub>2</sub> O	203.3
	–	Nb	202.4	–	Nb	202.4	–	Nb	202.4	–	Nb	202.4
	–	SiO <sub>2</sub> /Si		–	SiO <sub>2</sub> /Si		–	SiO <sub>2</sub> /Si		–	SiO <sub>2</sub> /Si	

- Slesazek S., Mähne H., Wylezich H., Wachowiak A., Radhakrishnan J., Ascoli A., Tetzlaff R., Mikolajick T. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 124. P. 102318. <https://www.doi.org/10.1039/c5ra19300a>
- Nico C., Soares M.R.N., Rodrigues J., Matos M., Monteiro R., Graça M.P.F., Valente M.A., Costa F.M., Monteiro T. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. № 11. P. 4879. <https://www.doi.org/10.1021/jp110672u>
- Barman A., Saini C.P., Sarkar P., Satpati B., Bhattacharyya S.R., Kabiraj D., Kanjilal D., Dhar S., Kanjilal A. // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. № 22. <https://www.doi.org/10.1063/1.4936961>
- Song W.D., Ying J.F., He W., Zhuo V.Y.-Q., Ji R., Xie H.Q., Ng S.K., Ng Serene L.G., Jiang Y. // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 106. № 3. <https://www.doi.org/10.1063/1.4906395>
- Kasatkov S., Filatova E., Sakhonenkov S., Kona-shuk A., Makarova A. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 11. P. 6849. <https://www.doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b12053>
- Lukiantsev D.S., Lubenchenko A.V., Ivanov D.A., Lubenchenko O.I., Pavolotsky A.B., Iachuk V.A., Pavlov O.N. The Formation of nanosuboxide layers in the oxide of niobium in low-power ion beam of argon // Proc. 3rd International Youth Conference on Radio Electronics, Electrical and Power Engineering (REEPE). IEEE, 2021. P. 1. <https://www.doi.org/10.1109/REEPE51337.2021.9388002>
- Лубенченко А.В., Иванов Д.А., Лубенченко О.И., Паволоцкий А.Б., Лукьянцев Д.С., Ячук В.А., Павлов О.Н. // Журнал технической физики. 2022. Т. 92. Вып. 8. С. 1172. <https://www.doi.org/10.21883/JTF.2022.08.52779.68-22>
- Lubenchenko A.V., Ivanov D.A., Lukiantsev D.S., Smirnov M.B., Pavlov O.N. Investigation of the effect of multiple oxidation and ion sputtering on the formation of inhomogeneous oxide layers on the surface of an ultrathin metal film // Proc. 5th International Youth Conference on Radio Electronics, Electrical and Power Engineering (REEPE). IEEE, 2023. V. 5. P. 1. <https://www.doi.org/10.1109/REEPE57272.2023.10086730>
- Fadley C.S., Baird R.J., Siekhaus W., Novakov T., Bergström S.A.L. // J. Electron Spectroscopy Related Phenomena. 1974. V. 4. № 2. P. 93. [https://www.doi.org/10.1016/0368-2048\(74\)90001-2](https://www.doi.org/10.1016/0368-2048(74)90001-2)
- Macak K. // Surf. Interface Analysis. 2011. V. 43. № 13. P. 1581. <https://www.doi.org/10.1002/sia.3753>
- Lubenchenko A.V., Batrakov A.A., Pavolotsky A.B., Lubenchenko O.I., Ivanov D.A. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 427. P. 711. <https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.256>
- Lubenchenko A.V., Batrakov A.A., Shurkaeva I.V., Pavolotsky A.B., Krause S., Ivanov D.A., Lubenchenko O.I. // J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2018. V. 12. P. 692. <https://www.doi.org/10.1134/S1027451018040134>
- Doniach S., Sunjic M. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1970. V. 3. № 2. P. 285. <https://www.doi.org/10.1088/0022-3719/3/2/010>

16. *Crist B.V.* Handbook of monochromatic XPS spectra: The elements of native oxides. John Wiley & Sons, 2000. 519 p.
17. *Yeh J.J., Lindau I.* // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1985. V. 32. № 1.  
[https://www.doi.org/10.1016/0092-640X\(85\)90016-6](https://www.doi.org/10.1016/0092-640X(85)90016-6)
18. *Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D.* Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data. / Ed. Chastain J., King R.C. Physical Electronics, Eden Prairie, MN, 1995.
19. *Lubenchenko A.V., Batrakov A.A., Pavolotsky A.B., Krause S., Shurkaeva I.V., Lubenchenko O.I., Ivanov D.A.* An XPS method for layer profiling of NbN thin films // EPJ Web of Conferences. EDP Sciences, 2017. V. 132. P. 03053.  
<https://www.doi.org/10.1051/epjconf/201713203053>
20. *Biersack J.P., Haggmark L.G.* // Nucl. Instrum. Methods. 1980. V. 174. № 1–2. P. 257.  
[https://www.doi.org/10.1016/0029-554X\(80\)90440-1](https://www.doi.org/10.1016/0029-554X(80)90440-1)

## Modification and Sputtering of Inhomogeneous Multilayer Oxidized Metal Films by Low-Current Argon Ion Beams

D. S. Lukiantsev<sup>1</sup>, \*, A. V. Lubenchenko<sup>1</sup>, D. A. Ivanov<sup>1</sup>, A. B. Pavolotsky<sup>2</sup>,  
O. I. Lubenchenko<sup>1</sup>, I. V. Ivanova<sup>1</sup>, O. N. Pavlov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>National Research University "Moscow Power Engineering Institute", Moscow 111250 Russia

<sup>2</sup>Chalmers University of Technology, Göteborg, 41296 Sweden

\*e-mail: LukyantsevDS@mpei.ru

Results of generation of various suboxide layers on various thin oxidized niobium films by modification and sputtering of their surfaces with low-current argon ion beams are reported. Niobium films of various thicknesses were grown by magnetron sputtering on oxidized silicon substrates. Few stages of delicate ion bombardment were performed. The surface of films was studied by means of non-destructive methods of X-ray photoelectron spectroscopy and angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy. Chemical and phase film profiling was performed. It was found that during air exposure of niobium films of various thicknesses, layers of pentoxide and various stoichiometric and non-stoichiometric oxides had been generated. During ion bombardment, composition and thicknesses of the films did not change. Numerical modelling results showed that by delicate ion bombardment atoms of oxygen were mostly sputtered. It was the surface pentoxide niobium layer that was sputtered and modified. It was found that different layers of stoichiometric suboxides and pentoxides of other phases different from the initial phases had been formed. The composition of surface suboxide layers changed slightly. The results of this research show opportunity of generation of suboxide layers of various composition and thicknesses by changing parameters of ion irradiation of metal film surface.

**Keywords:** low-current ion action, thin film sputtering, surface modification, suboxide layer, inhomogeneous multilayer films, X-ray photoelectron spectroscopy, chemical profiling, layer profiling, niobium oxide.