

氮化铌表面氧化物的 XPS 研究

王 偕 文 吴 思 诚

(北京大学物理系)

1983年12月13日收到

提 要

本文用X射线光电子能谱(XPS)对室温下自然氧化和射频氧化的氮化铌薄膜表面进行了成分分析. 指出: 与在类似条件下纯铌膜的氧化不同, NbN膜的表面氧化物中不存在NbO和NbO₂, 而是以Nb₂O₃作为从NbN到Nb₂O_{5-y}的过渡相. 氮化铌在氧化过程中表现出一种抑制Nb₂O, NbO等低价传导性氧化物生成的能力, 这对于用氧化物作势垒的超导隧道结的研制具有实际参考价值.

一、引 言

氮化铌作为一种超导电子学器件的新型电极材料, 具有坚固、超导转变温度高等等优点. 最近几年, 不少人致力于用它作为电极材料制做全难熔超导隧道结^[1-3]. 但是有关氮化铌表面氧化物势垒的成分和生长规律的报道迄今为止还很少, 而且就仅有的几篇报道来看, 有关氧化物势垒成分的说法也很不一致. 例如, 1982年美国贝耳实验室用直流反应磁控溅射法在近室温条件下制成氮化铌薄膜($T_c = 14.2\text{K}$), 并用它作为下电极, 用在它表面上的自然氧化物作势垒制出了高质量的NbN-Pb约瑟夫森隧道结^[2]. 根据结的 $I-V$ 特性, 他们推测该类结的氧化物势垒中不存在传导性的低价铌氧化物NbO等. 然而, 同年美国克利夫兰的Deen等人报道^[3], 用Auger(俄歇)深度剖析的方法得出结论: 与纯铌表面一样, 氮化铌表面的氧化过程也是首先生成一层NbO和NbO₂, 在这层氧化物的上面是Nb₂O₅.

最近我们用XPS方法就上述问题进行了研究. 与Deen等人的看法不同, 我们的实验结果表明: NbN表面氧化物中不存在NbO和NbO₂ 而是以Nb₂O₃作为从NbN到Nb₂O_{5-y}的过渡相.

二、实 验

1. 样品

用射频反应溅射法在近室温条件下将NbN薄膜沉积到硅衬底或玻璃衬底上. 沉积过程通入N₂和Ar的混合气体, 比例为 $N_2/(Ar + N_2) \approx 3.3\%$. 这样得到的NbN膜其超导转变温度为13.9K, X射线衍射实验证实为典型的B₁结构. 将这样的NbN膜在室

温干燥器中存放不同的时间, 令其自然氧化或采用射频氧化, 得到表面氧化物势垒。在同一设备中用射频溅射法沉积纯 Nb 膜, 用以同 NbN 膜的氧化过程进行比较。

2. 结合能的标定

用 ESCALAB5 收集 X 射线光电子谱。谱仪室的真空度优于 1×10^{-9} mbar。用 AlK_{α} (1486.6 eV) 作为激发源。采用纯 Nb 的 $Nb_{3d_{5/2}}$ 能级结合能为 202.1 eV 来定标。纯 $Nb_{3d_{5/2}}$ 光电峰的上述结合能数值是在实验前用 Ni, Cu, Ag, Au 等标准样品对谱仪进行校对后确定下来的。以相对于纯 $Nb_{3d_{5/2}}$ 峰有 5.2 eV 的化学位移作为确定五价铌氧化物存在的判据^[4-6]。

为了确定 NbN 中 $Nb_{3d_{5/2}}$ 结合能的数值, 我们选用超导转变温度 $T_c = 15.2$ K (典型的 NbN T_c 值)、 B_1 结构的新鲜 NbN 膜作为标样, 在沉积后短时间内传递到谱仪真空中去, 收集 Nb_{3d} 谱, 得到 $Nb_{3d_{5/2}}$ 能级结合能为 203.8 eV, 半高宽为 1.4 eV。由于暴露过空气的 NbN 表面多多少少伴随有铌的氧化物存在, 所以在 Nb_{3d} 谱的高结合能一侧出现一个代表氧化物的小肩, 但是 $Nb_{3d_{5/2}}$ 的上述主峰位置是确定的而且是能够多次重复出现的。我们认为可以用它作为确定 NbN 中 $Nb_{3d_{5/2}}$ 结合能的参考标准。

三、结果和讨论

经历不同时间的自然氧化过程, NbN 膜表面的 Nb_{3d} 谱示于图 1 中 a—c; 使用射频氧化获得的表面氧化物势垒, 其 Nb_{3d} 谱示于图 1 中 d。由图 1 可见, 用同一种方法不同的氧化时间或者换用不同的方法氧化, 氮化铌表面的 Nb_{3d} 谱始终保持三峰结构, 它们之间的差别只是三个峰的相对强度随氧化条件而异。

对图 1 中各条曲线均扣除非弹性散射造成的背景并用高斯线型对它们进行解谱处理, 所得结果可以用图 2 统一表示。从图 2 可以看到, NbN 表面的 Nb_{3d} 谱主要由三对 $Nb_{3d_{5/2, 3/2}}$ 组合而成。图 1 中左边的一对峰与在 NbN 标样上得到的 Nb_{3d} 峰位完全重合, 因此是来自 NbN 的贡献。图 1 中右边的一对 Nb_{3d} 峰结合能为 207.1 eV 和 209.8 eV, 半高宽为 1.65 eV, 与在纯铌膜表面得到的缺氧的五价氧化物具有相同的化学位移 (参见图 3 中右边一对峰), 因此我们说这一对峰来自 Nb_2O_{5-y} 的贡献。实际上, 对应不同的氧化时间, 图 2 中右边这一对峰的

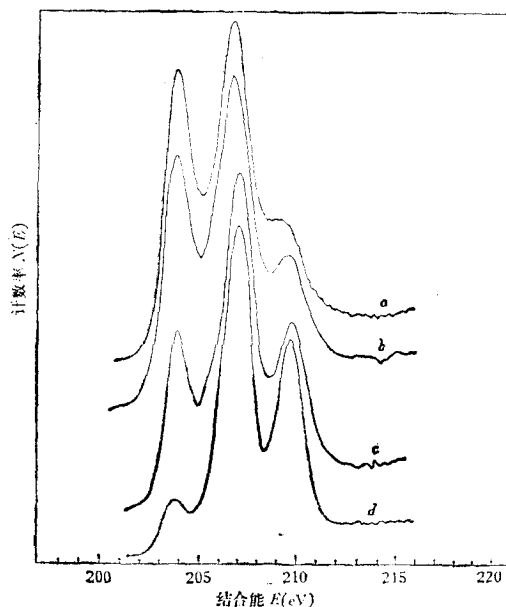
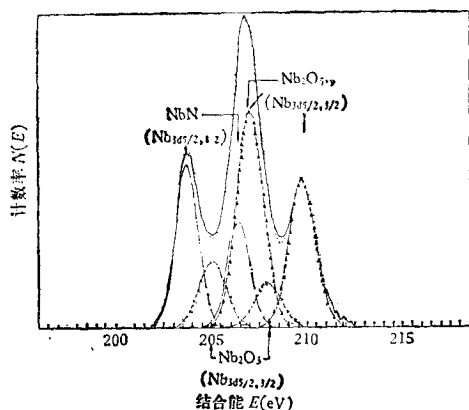
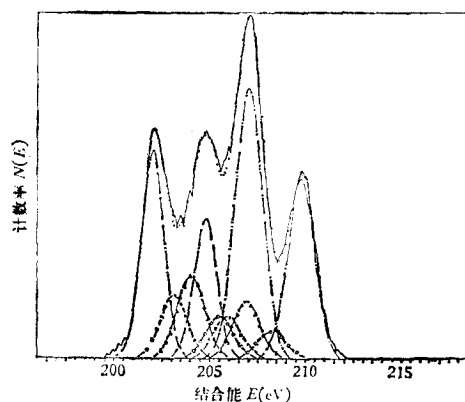


图 1 NbN 膜表面氧化物势垒的 Nb_{3d} 谱
a—c 分别为自然氧化 2 h, 3 d, 30 d; d 为射频氧化

图2 NbN 表面 Nb_{3d} 谱的分解

——为实测的 Nb_{3d} 谱; —●—为 NbN; —×—为 Nb_2O_3 ; —▲—为 Nb_2O_5 ; 由以上三种成分合成的 Nb_{3d} 谱

图3 纯 Nb 膜表面自然氧化物的 Nb_{3d} 谱

——为实测 Nb_{3d} 谱; —●—为 Nb 金属; —×—为 Nb_2O ; —▲—为 NbO; —●●—为 Nb_2O_{5-y} ; —○—为 $NbO_{1.6}$; 为由以上几种成分的合成谱

结合能数值稍微有所变化,例如在我们的实验中,随着氧化时间的增加, $Nb_{3d5/2}$ 峰结合能的数值由 206.9eV 逐渐增大到 207.2eV. 如果按照铌氧化物的价态和相应的化学位移之间所满足的经验公式^[4]

$$E = (202.1 + 2.1x)eV \quad (1)$$

来推算,则有 $y \approx 0.2-0.4$. (1)式中 E 表示来自氧化物的 $Nb_{3d5/2}$ 光电峰的结合能数值, x 表示该氧化物中氧化铌的原子比.

本文感兴趣的是图2中间那一对相对强度较小的峰,两峰的结合能分别为 205.2eV 和 207.9eV,半高宽为 1.65eV. 按照(1)式估计这一对峰所代表的氧化物的价态,得到 $x = 1.48 (\approx 1.5)$. 这个原子比与 Deen 等人^[3]用 Auger 深度剖析法在 NbN 和 Nb_2O_5 界面上得到的原子比 $O/Nb = 1.46$ 符合得很好. 但是他们却仅仅依据这个原子比得出一个推论,认为 NbN 表面的氧化过程与纯 Nb 表面一样也是首先生成一薄层 NbO 和 NbO_2 , 在这个薄层上面是 Nb_2O_5 . 我们认为这个推论缺乏其它实验依据,并且同我们所获得的 Nb_{3d} 谱相矛盾. 如果 NbN 到 Nb_2O_5 之间的过渡区真是由 NbO 和 NbO_2 所组成,那么按照(1)式,应该分别在 204.2eV 和 206.3eV 附近检测到与 NbO 和 NbO_2 相对应的 $Nb_{3d5/2}$ 光电峰. 我们知道,在纯 Nb 膜表面的 Nb_{3d} 谱中,这两种成分以及铌的更低价氧化物 Nb_2O 是经常可见的^[5]. 图3示出我们在一个室温自然氧化的纯 Nb 膜表面收集的 Nb_{3d} 谱,由图3可以看出纯 Nb 膜表面氧化物中所包含的各低价氧化物成分. 然而,对大量 NbN 样品所作的各种解谱尝试表明,如果在上述结合能数值附近设置光电峰,则无论怎样调节它们的高度都不能使合成曲线与实测曲线很好吻合. 相反,如果采用图2的解谱方法,则无论对怎样的氧化方法或氧化程度,我们总可以调节图2中三对峰的相对强度(峰位和峰宽保持不变)使得各成分的合成曲线与实测谱吻合得相当好(或者说使均方根误差达到最小),如图2中虚线和实线所示. 因此我们认为图2所示的这种解谱方法的可靠性是无需置疑的. 氮化铌表面的 Nb_{3d} 谱中不出现 NbO, NbO_2 等氧化物相对应的光电峰这个事实说明,用解谱法得到的 $NbO_{1.5}$ 不会是 NbO 和 NbO_2

的两相混合物,而是一种三价的铌氧化物 Nb_2O_3 。来自这种氧化物的光电峰具有确定的结合能和半高宽,这就意味着氮化铌表面的初始氧化过程与纯铌表面并不一样。

我们进一步考察了两种价态的氧化物 Nb_2O_3 和 Nb_2O_5 的强度比随氧化时间和氧化条件的变化,其结果列于表 1。从表 1 可以看出,在室温下自然生成的氧化物中 Nb_2O_3 占了相当的比例。氧化时间增长, Nb_2O_3 所占的比例下降。当改用射频氧化时,该比例下降到 10%。表 1 的这组数据说明,在自然氧化的 NbN 表面, Nb_2O_3 是一个相对稳定的过渡相,当氧化时间增长或供氧充足时, Nb_2O_3 逐渐氧化为 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-y}$ 。

表 1 氧化物厚度与氧化时间的关系

氧化方式	氧化时间	氧化物总厚度 (nm)	$\text{Nb}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ (%)
自然氧化	2h	32	—
	3d	37	38
	7d	39	34
	30d	52	23
射频氧化		85	10

改变光电子出射角的 XPS 谱说明上述分析是合理的: 随出射角减小, 氧化物光电峰的总强度增大, 同时 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-y}$ 在氧化物中所占比例增大。这就是说 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-y}$ 分布在氧化物的上部, Nb_2O_3 是从 NbN 到 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-y}$ 的中间过渡相。鉴于目前对 Nb_2O_3 的结构和物理性质尚缺乏足够的了解, 可供参考的资料也不多, 我们暂且用体相 Nb_2O_5 的相应参数代入下面公式来粗略地估计氧化物的总厚度^[7]:

$$D(\theta) = \lambda_1 \sin \theta \ln \left(\frac{I_1 \lambda_2 n_2}{I_2 \lambda_1 n_1} + 1 \right), \quad (2)$$

式中 θ 为光电子出射角; I , n , λ 分别为光电峰强度、Nb 离子浓度以及光电子非弹性散射平均自由程。角标 1 和 2 分别代表氧化物

和 NbN。采用 Seah 等人推荐的计算无机化合物中 λ 的公式^[8], 有 $\lambda_1 \approx 3.0\text{nm}$, $\lambda_2 \approx 2.65\text{nm}$ 。表 1 列出自然氧化 2h, 3d, 7d, 30d 的氧化物总厚度。尽管上述估算方法比较粗略, 但表中的数据给出了一个趋势, 即在室温环境下 NbN 膜表面上氧化物的生长速率是很小的。这与贝耳实验室的实验结果相符合。他们用自然氧化 1—6d 的氧化物势垒制作的隧道结, 比隧道电阻没有发生显著变化。如果把 NbN 膜置于湿度较大的空气中, 则其氧化速率增大, 但与相同条件下纯 Nb 膜表面的氧化速率相比依然很小, 表现出较稳定的性质。图 4 示出在同样环境条件下 (28℃, 98% 相对湿度) NbN 膜自然氧化 8h 和纯 Nb 膜自然氧化 3h 的 Nb_{3d} 谱。前者氧化物的总厚度约为 4.0nm, 而由图 4

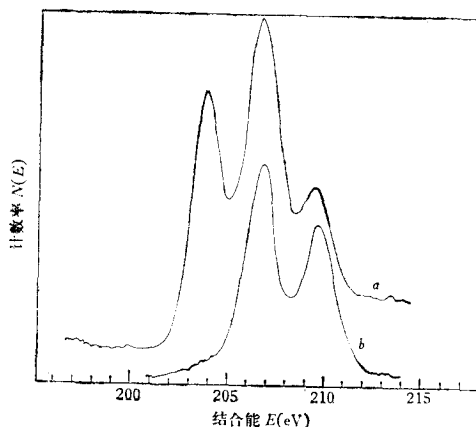


图 4

a 为 NbN; b 为 Nb

中 b 可见, 纯 Nb 表面的 Nb_2O_5 厚度至少大于 3λ 的 XPS 取样深度 ($\lambda \approx 3.0\text{nm}$).

最后顺便提出这样一个事实: 尽管对多组元表面进行离子刻蚀可能会改变表面上原有的化学配比及成分的纵向分布, 但是对 NbN 表面, 无论刻蚀前、后我们从未检测到低于三价的铌氧化物 Nb_2O_3 , NbO 所对应的光电峰. 这一点与对氧化物覆盖的纯 Nb 表面进行刻蚀的效果明显不同^[4,5]. 这个事实从另一个角度进一步支持了我们的下述观点: 氮化铌中的氮对于铌的氧化物价态具有某种抑制作用. 正是由于这种抑制作用, 使 NbN 表面在氧化过程中不生成低价传导性氧化物, 从而有助于提高用氧化物作势垒的隧道结的质量.

郭维新、吴修文同志为我们提供样品. 桂琳琳、谢有畅、吴念祖同志与我们作了有益的讨论, 谨此一并致谢.

参 考 文 献

- [1] A. Shoji, F. Shinoki, S. Kosaka, M. Aoyag and Hayakawa, *Appl. Phys. Lett.*, **41** (1982), 1097.
- [2] R. B. van Dover, D. D. Bacon and W. Robert Sinclair, *Appl. Phys. Lett.*, **41** (1982), 764.
- [3] M. J. Deen and E. D. Thompson, *IEEE Trans. Mag.*, **MAG-19** (1983), 954.
- [4] P. C. Karulkar, *J. Vac. Sci. Technol.*, **18** (1981), 169.
- [5] M. Grundner and J. Halbritter, *J. Appl. Phys.*, **51** (1980), 397.
- [6] R. Holm, and S. Storp, *Appl. Phys.*, **9** (1976), 217.
- [7] C. S. Fadley, *Progress in Solid State Chemistry*, edited by J. McCaldin and G. Somorjai, Pergamon Press, N. Y., (1976), 11, Part 3, p. 265.
- [8] M. P. Seah and W. A. Dench, *Surface and Interface Analysis*, **1** (1979), 2.

XPS STUDY OF THE OXIDES ON THE SURFACE OF NbN THIN FILM

WANG XIE-WEN WU SI-CHENG

(Department of Physics, Peking University)

ABSTRACT

The composition of the oxides formed at room temperature in the atmosphere or by rf oxidation on the surfaces of NbN thin films were characterized by means of X-ray photoelectron spectroscopy. The experimental Nb3d spectra show that the interfacial phase formed between NbN substrate and the niobium pentoxide is different from the case of pure niobium. It is Nb_2O_3 but not a mixture of NbO and NbO_2 . The surface of NbN seems to have the ability of protecting itself from the formation of conducting suboxides such as Nb_2O_3 , NbO etc. This is useful for improving the quality of the superconducting tunnel junction with oxide barrier.