Etude XPS de films minces de NbN : décapage, oxydation à l'air, et oxydation thermique entre 20 °C et 200 °C. Comparaison avec les films minces de Nb

A. Ermolieff

► To cite this version:

A. Ermolieff. Etude XPS de films minces de NbN : décapage, oxydation à l'air, et oxydation thermique entre 20 °C et 200 °C. Comparaison avec les films minces de Nb. *Revue de Physique Appliquée*, 1984, 19 (12), pp.979-986. 10.1051/rphysap:019840019012097900 . jpa-00245294

HAL Id: jpa-00245294

<https://hal.science/jpa-00245294>

Submitted on 1 Jan 1984

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
Physics Abstracts
33.65

Etude XPS de films minces de NbN : décapage, oxydation à l'air,
et oxydation thermique entre 20 °C et 200 °C.
Comparaison avec les films minces de Nb

A. Ermolieff
C.E.A.-L.E.T.I., BP 85X, 38041 Grenoble Cedex, France

(Reçu le 3 mai 1984, révisé le 22 août, accepté le 12 septembre 1984)

Résumé. — Le décapage de films minces de NbN par plasma d'argon Radio Fréquence a été étudié par spectroscopie de photo-électrons X (XPS) et comparé à celui des films de Nb. Une comparaison des oxydations natives de ces films met en évidence le fait que l'oxydation de NbN dépend moins des éléments polluants présents que celle du Nb. Une étude de l'oxydation thermique de films de NbN à différentes pressions et différentes températures ($\leq 10^{-2}$ mbar et ≤ 200 °C) montre qu'il y a formation d'un interface constitué essentiellement de sous-oxydes de niobium puis de pentoxyde de niobium Nb₂O₅, l'azote diffusant dans la couche oxyde. L'épaisseur d'oxydes formés, ainsi que l'épaisseur de l'interface métal-pentoxyde restent inférieures à celles obtenues pour les films de Nb.

Abstract. — RF cleaning of thin films of NbN is studied by X-ray photo-electron spectroscopy (XPS) and compared with Nb cleaning. A comparison between air-oxidized Nb and NbN films shows that the NbN oxidation is less dependent on polluting elements than the Nb one. By thermal oxidation at different pressures and temperatures ($\leq 10^{-2}$ mbar and ≤ 200 °C) there is formation of an interface composed essentially of NbO_x ($x < 2.5$) then of Nb₂O₅, with diffusion of nitrogen through oxides layer. The saturation layer of oxides and the interface are thinner than those of Nb films.

1. Introduction.

Dans des études récentes, le nitrure de niobium est utilisé comme électrodes de base pour la réalisation de jonctions Josephson, l'oxyde thermique du NbN constituant la barrière [1]. Une étude de l'oxydation

thermique des films de NbN avec quelques comparaisons avec le Nb a été entreprise par spectroscopie de photo-électrons X (XPS).

Les films étudiés ont été déposés au magnétron sur substrat Si [2], avec les caractéristiques suivantes :

	(*) $r = \frac{\rho_{300} - \rho_{20}}{\rho_{20}}$	T_c (K)	e	Structure	Orientation préférentielle
Nb	$5 < r < 7$	$> 9,15$	$\sim 3\,000\text{ \AA}$	c.c.	110
NbN	$\sim -0,15$	~ 16	$\begin{matrix} 6\,000\text{ \AA} \\ \text{à} \\ 15\,000\text{ \AA} \end{matrix}$	b.c.c.	111

(*) ρ_i = résistivité à la température i K.

— Le groupe ultra-vide (5×10^{-10} mbar) utilisé pour l'étude est constitué de deux chambres indépendantes de vide : une chambre servant aux traitements des échantillons (décapage radio-fréquence, régulation thermique de l'échantillon, oxydation...), l'autre étant destinée à l'analyse des surfaces par XPS et de façon complémentaire par spectroscopie d'électrons Auger (A.E.S.) (CLAM 100 : Vacuum Generators). L'échan-

tillon est transféré d'une chambre à l'autre par un sas ayant également un système de pompage propre.

— Les films sont nettoyés par RF de façon à rester très près des conditions technologiques de réalisation des jonctions Josephson [3]. La puissance nécessaire pour les films de nitrure de niobium est plus forte que celle utilisée pour le Nb (140 W ; 700 V ; densité de puissance $\approx 7 \text{ W/cm}^2$; pendant 30 min) sans toutefois parvenir à enlever tous les oxydes (tableau I) (Fig. 1).

En l'absence d'échantillon de référence de NbN, les raies 3d d'un film de Nb propre furent utilisées comme référence. Cependant, l'élargissement des raies NbN(3d) n'est pas dû exclusivement à la présence d'oxydes résiduels, mais peut aussi être révélateur de liaisons métal-non métal [4].

Si cela est le cas, utiliser la raie Nb(3d) comme référence provoque une surestimation du pourcentage d'oxydes d'environ 10 %.

2. Oxydes natifs des films de nitrure de niobium et de niobium.

Après leur préparation, les films sont stockés à l'air sans précaution spéciale, et subissent ainsi une pollution atmosphérique (Fig. 2). Le tableau II donne la position des raies du métal et des oxydes. Une première opération consiste à soustraire aux raies 3d du métal oxydé, le spectre Nb métallique de référence. Les énergies de liaison des raies 3d de l'oxyde principal des films de NbN, ainsi que leur écart ΔE , sont sensiblement les mêmes que ceux du pentoxyde de niobium.

Fig. 1. — Evolution du pourcentage d'oxydes sur un film mince de NbN en fonction de la puissance RF de décapage. Comparaison avec le Nb.

[Evolution of the oxides percentage on a NbN thin film : a) versus RF power.]

Tableau I. — Caractéristiques des raies 3d et pourcentages d'oxygène et d'oxydes résiduels après décapage RF de films de Nb et NbN.

[Characteristics of the thin films after RF sputter cleaning.]

	Nb	NbN
$\frac{I_{[0(1s)]}}{I_{[0(1s)]} + \alpha I_{[Nb(3d)]}}$	0,03	0,12
$\frac{I_{\text{oxydes}}}{I_{[NbN \text{ oxydé } (3d)]} \text{ OU } I_{[Nb \text{ oxydé } (3d)]}}$	0,005	0,29
$E_{B(3d5/2)}$	$202,05 \pm 0,25 \text{ eV}$	$203,40 \pm 0,25 \text{ eV}$
$E_{B(3d3/2)}$	$204,85 \pm 0,25 \text{ eV}$	$206,75 \pm 0,25 \text{ eV}$
$\Gamma_{(3d5/2)}$	1,2 eV	1,4 eV
$\Gamma_{(3d3/2)}$	1,5 eV	2,4 eV
$\frac{h_{\text{max}}(3d 5/2)}{h_{\text{max}}(3d 3/2)}$	1,48	1,30

I représente la surface des raies XPS.

$I_{(\text{oxydes})}$ est l'intensité des raies obtenues après soustraction d'un spectre de référence de Nb à la raie Nb oxydé (3d) ou NbN oxydé (3d).

α = facteur de sensibilité = 0,243 dans nos conditions expérimentales.

h = hauteur des pics.

Fig. 2. — NbN(3d) et Nb(3d) de films stockés à l'air.

[NbN(3d) and Nb(3d) rays of air-stocked films.]

Par soustraction d'un spectre de référence Nb_2O_5 , il est donc possible d'extraire les raies caractéristiques des oxydes constituant l'interface entre le métal et le pentoxyde. Ces raies peu intenses, dont l'énergie de liaison n'est donnée qu'à titre indicatif, sont attribuées aux oxydes NbO (203 eV pour la raie 3d 5/2) et NbO_2 (205,45 eV (3d 5/2) et 208 (3d 5/2)) (3, 5, 6), la raie à 204,50 eV apparaissant pour le nitrure étant plus difficilement attribuable.

Leur localisation entre le film métallique et le pentoxyde est mise en évidence par analyse XPS au cours du décapage RF et de la réoxydation de ces films (mêmes références).

Une estimation du pourcentage des oxydes et de leur épaisseur respective à partir de l'expression

$$d = \lambda \sin \theta \ln \left[1 + \frac{I_{\text{Nb}}^{\infty}}{I_{\text{Nb}_2\text{O}_5}^{\infty}} \frac{I_{\text{Nb}_2\text{O}_5}^d}{I_{\text{Nb}}^{\infty,d}} \right] \quad [7]$$

Tableau II. — Caractéristiques XPS de films Nb et NbN oxydés à l'air.

[Characteristics of the Nb and NbN thin films after air-oxidation.]

	Nb	NbN
$E_B(3d)$ eV métal	202,05 ± 0,25 204,85 ± 0,25	203,40 ± 0,25 206,05 ± 0,25
$E_B(3d)$ eV pentoxyde	207,00 ± 0,25 209,65 ± 0,25	206,75 ± 0,25 209,55 ± 0,25
$E_B(3d5/2)$ eV interface	203,25 ± 0,35 205,45 ± 0,35	203,00 ± 0,25 204,50 ± 0,35 (?) 205,30 ± 0,35 208,00 ± 0,25
$E_B[0(1s)]$ eV	530,35 ± 0,10	530,00 ± 0,25
$\frac{I(\text{oxydes})}{I(\text{Nb } 3d)}$; $\frac{I(\text{oxydes})}{I(\text{NbN } 3d)}$ oxydé oxydé	0,75	0,70
épaisseur totale d'oxydes (Å)	50	30,15 ± 0,35
$\frac{I(\text{oxydes interface})}{I(\text{NbN oxydé } 3d)}$	0,45	0,123 ± 0,015
épaisseur interface Å	39	10,0 ± 0,8
$\frac{I(\text{Nb}_2\text{O}_5 \text{ } 3d)}{I(\text{NbN oxydé } 3d)}$	0,30	0,55 ± 0,03
épaisseur pentoxyde Å	11	19,0 ± 1,5
$\frac{I[\text{N}(1s)]}{I[\text{NbN}(3d)]}$ oxydé		0,065 ± 0,010

avec λ , libre parcours moyen des électrons analysés = 27 Å dans Nb₂O₅ [5] et supposé le même pour l'interface, révèle, en dépit d'une dispersion de valeurs un comportement différent du Nb et du NbN vis-à-vis de l'oxygène en présence d'éléments polluants.

En effet, l'interface des films de Nb oxydés varie beaucoup en épaisseur suivant le mode de stockage : une quarantaine d'Å pour une oxydation à l'air, 10 à 13 Å pour une oxydation en vide contrôlé [3]. Ceci n'est pas le cas pour le NbN dont l'interface présente toujours une épaisseur voisine d'une dizaine d'Å, comme nous le verrons par la suite. Il semble donc que l'oxydation du NbN est moins sensible que celle du Nb à la présence d'éléments polluants ou de vapeur d'eau.

3. Oxydation thermique de films de NbN.

La cinétique d'oxydation d'un film de NbN a été étudiée en fonction de la pression à température ambiante, puis en fonction de la température à une pression d'oxygène de 10⁻³ mbar.

3.1 CINÉTIQUE D'OXYDATION EN FONCTION DE LA PRESSION D'OXYGÈNE, À TEMPÉRATURE AMBIANTE. — La première oxydation a été réalisée à une pression de 10⁻⁵ mbar d'oxygène. Une fois la saturation obtenue, la pression est augmentée et l'oxydation poursuivie (Figs. 3 et 4). Aucune influence d'une oxydation ultérieure sur la nature et l'épaisseur de l'interface ne se manifeste. D'autre part, une cinétique d'oxydation réalisée à 10⁻³ mbar donne une interface de même épaisseur et — tout du moins

Fig. 3. — Evolution d'une raie NbN(3d) en cours d'oxydation.

[Evolution of a NbN(3d) ray with oxidation.]

Fig. 4. — $I(\text{oxydes})/I[\text{NbN oxydé (3d)}]$
 $I(\text{oxydes d'interface})/I[\text{NbN oxydé (3d)}]$
à température ambiante.
 $I(\text{oxydes})/I[\text{oxidized NbN (3d)}]$
 $I(\text{oxydes of interface})/I[\text{oxidized NbN (3d)}]$
[at room temperature.]

approximativement — de même nature (Fig. 5) que lors de l'oxydation par paliers de pression : la pression ne constitue donc pas un facteur influant sur l'interface. La structure de la partie de spectre lui correspondant laisse penser que deux oxydes de niobium peuvent lui être attribués, d'énergies de liaison 203 eV, attribuable à la raie NbO(3d5/2) et 205,30 et 208,0 attribuable aux raies 3d5/2 et 3d3/2 du NbO₂ [5, 8]. Par contre, la raie à 204,50 eV est plus difficile à attribuer.

Hors de l'interface, l'oxyde créé présente des raies 3d5/2 et 3d3/2 aux énergies de liaison caractéristiques du pentaoxyde de niobium avec cependant un déplacement systématique de 0,25 eV vers les basses énergies de liaison et aucun oxyde de type oxinitride de Nb n'apparaît de façon évidente [9-11].

À 10⁻² mbar d'oxygène, la couche d'oxyde créée se sature avec 17 Å d'oxydes au total dont 7 Å de

Fig. 5. — Cinétique d'oxydation à température ambiante et $P(\text{O}_2) = 10^{-3}$ mbar.

[Oxidation kinetic at room temperature and $P(\text{O}_2) = 10^{-3}$ mbar.]

pentaoxyde (Fig. 6), valeurs inférieures à celles obtenues pour le niobium (19 Å et 9 Å respectivement) [5].

L'énergie de liaison des photoélectrons $\text{O}(1s)$ est sensiblement la même que dans le cas du niobium $530,00 \pm 0,25$ eV [3]. Quant à l'azote l'énergie des électrons $1s$ est de $397,50 \pm 0,25$ eV ; la largeur de raie : $1,6 \pm 0,1$ eV, ainsi que le rapport $I[\text{N}(1s)]/I[\text{NbN oxydé}(3d)]$ restent constants tout le long du processus d'oxydation (Fig. 5), l'azote n'y semble donc pas impliqué.

3.2 CINÉTIQUE D'OXYDATION EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE POUR $20^\circ\text{C} \leq T \leq 200^\circ\text{C}$. — Les cinétiques d'oxydation à sept températures différentes entre 20°C et 200°C ont été étudiées à une pression de 10^{-3} mbar d'oxygène. Les conclusions sont les mêmes que pour le paragraphe précédent : l'interface et la nature de l'oxyde créé ne dépendent pas de la température dans la gamme considérée (Fig. 7). Les rapports d'intensité des raies $\text{N}(1s)$ et $\text{NbN oxydé}(3d)$ restent pratiquement constants ainsi que la largeur de la raie $\text{N}(1s)$. A 200°C , la saturation s'obtient pour 20 Å d'oxydes (dont 11 Å d'interface) (Fig. 8) alors qu'elle est déjà de 32 Å pour le Nb à 100°C (interface : 15 Å) [5].

3.3 OBSERVATION XPS ET A.E.S. DE FILMS DE NIOBIUM ET DE NIOBIUM NITRURÉ OXYDÉS PAR PLASMA D'OXYGÈNE.

3.3.1 Observations XPS. — Les épaisseurs de saturation obtenues dans le cas du niobium nitruré étant insuffisantes à l'angle d'analyse choisi : $\theta = 45^\circ$ pour s'affranchir des photoélectrons du métal, il a été possible d'obtenir une couche d'oxyde plus épaisse par plasma RF d'oxygène et d'éviter ainsi des erreurs dues aux soustractions de courbes.

Les valeurs d'énergie de liaison trouvées par oxydation plasma sont très proches de celles obtenues par oxydation thermique (Tableau III) (Fig. 9) : il n'y a donc pas de différence évidente dans la nature des oxydes obtenus par ces deux méthodes. La

Fig. 6. — Epaisseur d'oxyde aux paliers de pression à température ambiante.

[Oxide thickness of NbN at the different oxidation pressures at room temperature.]

Fig. 7. — Cinétique d'oxydation du NbN à 50°C .

[Oxidation kinetic of NbN at 50°C .]

diminution de la largeur de la raie $3d_{5/2}$ du NbN oxydé est due au fait qu'il n'y a plus contribution de l'interface.

Ceci permet de confirmer la nature de l'oxyde formé sur NbN : hormis l'interface de composition plus incertaine ($-\text{NbO}$, NbO_2 et un oxyde de nature mal déterminée d'énergie de liaison de l'ordre de 204,50 eV), l'oxyde formé par oxydation plasma (et thermique) est du pentaoxyde de niobium, lacunaire en oxygène [10] comme le montre le taux d'oxygène incorporé dans cet oxyde :

$$\frac{I[\text{O}(1s)]}{I[\text{O}(1s)] + \alpha I[\text{Nb}_2\text{O}_5(3d)]} = 0,69$$

au lieu de la valeur théorique $\approx 0,72$. L'observation XPS ne met plus en évidence de photoélectrons $1s$ de l'azote.

Tableau III. — *Comparaison des raies 3d pour les oxydes thermiques et plasma de films de Nb et de NbN.*
 [Comparison of Nb(3d) and NbN(3d) lines after a plasma oxidation.]

	Nb : oxydation thermique	Nb : oxydation plasma	NbN : oxydation thermique	NbN : oxydation plasma
$E_B(3d)$ eV	$207,00 \pm 0,25$ $209,65 \pm 0,25$	$206,75 \pm 0,20$ $209,45 \pm 0,20$	$206,75 \pm 0,25$ $209,55 \pm 0,25$	$206,55 \pm 0,20$ $209,35 \pm 0,20$
$\Gamma(3d5/2)$ eV	$1,5 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,1$
$E_B[O(1s)]$ eV	$530,35 \pm 0,10$	$529,60 \pm 0,20$	$530,00 \pm 0,25$	$529,60 \pm 0,20$
$\frac{I[O(1s)]}{I[O(1s)] + \alpha I[Nb_2O_5(3d)]}$		0,67		0,69

Fig. 8. — Epaisseur d'oxydes obtenus sur film mince de NbN à saturation, suivant la température.

[Oxide thickness of NbN at the different oxidation temperatures at $P(O_2) = 10^{-3}$ mbar.]

3.3.2. *Observation A.E.S.* — Les spectres Auger ont été obtenus avec un faisceau primaire de 4 keV, 5 μ A et 5 eV d'énergie de modulation. Les valeurs figurant dans le tableau IV et traduisant l'évolution de la composition de l'échantillon ne sont données qu'à titre indicatif. Elles sont obtenues en prenant les hauteurs pics à pics des raies KLL pour l'azote, l'oxygène et le carbone et $M_5N_3N_5$ pour le niobium ; avec $\sum$ = somme de ces valeurs.

Les deux spectres Auger de Nb et de NbN propres sont identiques (Fig. 10), hormis la présence de la raie KLL de l'azote pour le niobium nitruré. L'oxydation les fait évoluer de façon similaire sans révéler aucune différence dans les formes de raies qui auraient pu témoigner de la formation d'un oxynitrure de niobium (Fig. 11).

Fig. 9. — Oxydation plasma d'un film de Nb et d'un film de NbN : raie (3d).

[Plasma oxidation of films of Nb and NbN : 3d rays.]

Tableau IV. — *Observation Auger de films minces de Nb et de NbN oxydé par plasma.*

[Auger measurements of thin films of Nb and NbN after plasma-oxidation.]

	NbN propre	Nb oxydé	NbN oxydé
$\frac{N}{\sum}$	0,35		0,05
$\frac{O}{\sum}$		0,93	0,88

Mais tandis que l'XPS ne révèle plus d'azote pour une couche d'oxyde d'épaisseur supérieure à $3 \times \lambda$, soit 81 Å, l'A.E.S. permet de rendre compte de sa présence à un taux fortement diminué (0,05 au lieu de 0,35 sur l'échantillon non oxydé) dans les 50 Å supérieurs (soit $3 \times \lambda$ équivalent $\sim 3 \times 16,7$ Å ≈ 50 Å [12]).

Fig. 10. — Spectres Auger de films Nb et NbN propres.
[Auger spectra of clean Nb and NbN films.]

Fig. 11. — Spectres Auger de films Nb et NbN oxydés plasma.
[Auger spectra of plasma oxidized Nb and NbN films.]

4. Conclusion.

Ces études amènent aux conclusions suivantes :

Par décapage RF, il est plus facile de s'affranchir de l'oxygène dans les films de niobium que dans ceux de nitrure de niobium et la reproductibilité du décapage est moins bonne dans ce dernier cas.

Pour ces deux matériaux, la nature et l'épaisseur de l'interface ne dépendent pas de l'état initial de l'oxydation à condition toutefois que celle-ci ait été réalisée dans une atmosphère extrêmement propre. En effet, l'étude des oxydes natifs montre que si la composition des oxydes de niobium nitruré est peu sensible à la présence d'éléments polluants, il n'en est pas de même pour le niobium dont l'interface devient beaucoup plus important en atmosphère d'oxygène de pureté non contrôlée.

L'oxydation thermique du NbN entre 20 et 200 °C à des pressions d'oxygène $\leq 10^{-2}$ mbar conduit à

la formation de pentoxyde de niobium, ce qui est cohérent avec les différences d'énergie d'ionisation du niobium (6,88 eV) et de l'azote (14,53 eV) [13].

L'interface NbN/Nb₂O₅ est peu dépendant des conditions d'oxydation (pression et température). Cependant, les épaisseurs d'oxyde formé restent inférieures à celles obtenues dans les mêmes conditions sur le Nb et n'ont pas dépassé 20 Å (200 °C, 10^{-3} mbar = $P(O_2)$) pour des degrés de stoechiométrie (lacunaire en oxygène) que l'oxydation plasma permet de supposer similaires.

D'autre part, l'azote ne paraît pas être impliqué directement dans la réaction de NbN avec l'oxygène. Il semble cependant subir une diffusion à travers le pentoxyde probablement facilitée par la tendance à la fragmentation de celui-ci [9] et se trouve encore présent, quoique faiblement à plusieurs dizaines d'Å de l'interface NbN/oxyde.

Bibliographie

- [1] VAN DOVER, R. B., BACON, D. D., *I.E.E.E. Trans. Mag.*, **Mag.** **19**, n° 3 (1983) 951.
- [2] VILLEGIER, J. C., VELER, J. C., *I.E.E.E. Trans. Mag.*, **Mag.** **19**, n° 3 (1983) 946.
- [3] ERMOLIEFF, A., VILLEGIER, J. C., Rapport Final Micro-électronique Magnétique, MIR 83 X 0837.
- [4] TOTH, L. E., *Transition Metal Carbides and Nitrides* (Academic Press) 1971.
- [5] BERTRAND, C., ERMOLIEFF, A., TRAN MINH DUC, à publier.
- [6] SANZ, J. M. and HOFMANN, S., *J. Less-Common Metals* **92** (1983) 317.
- [7] PORTE, L., DEMOSTHENOUS, M., REYNAUD, M., TRAN MINH DUC, *J. Less-Common Metals* **69** (1980) 185.
- [8] SIMON, *et al.*, *J. Micros. Spectros. Electron.* **1** (1976) 175.

- [9] LEFORT, P., DESMAISON, J., BILLY, M., *Mat. Res. Bull.* **14** (1979) 479.
- [10] GALLAGHER, P. K., SINCLAIR, W. R., BACON, D. D., KAMMLOTT, G. W., *J. Electrochem. Soc.* **130** n° 10 (1983) 2054.
- [11] FRANKENTHAL, R. P., SICONOLFI, D. J., SINCLAIR, W. R., BACON, D. D., *J. Electrochem. Soc.* **130** n° 10 (1983) 2056.
- [12] BUI MINH DUC, Thèse Université de Lyon (1980).
- [13] *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC.
-