

## OXIDAÇÃO CATALÍTICA EM FILMES DE NIÓBIO ?

Sergio Celaschi

CPqD/Telebrás - 13.085 - Campinas - SP &  
Dep.Eng.Eletr.-EESC-USP-13.560 - S.Carlos-SP

Theodore H.Geballe

Dept. of Applied Physics-Stanford University  
Stanford, California 94305-USA

Discute-se neste trabalho a interpretação de dados recentemente publicados sobre um possível mecanismo de oxidação catalítica superficial em filmes policristalinos de Nióbio cobertos com algumas monocamadas de Cério (p-Nb/Ce) nos quais foi observado um aumento na taxa de formação do  $Nb_2O_5$ , além do desaparecimento de subóxidos de Nb. Baseados em nossos estudos de tunelamento em junções de Nb/Pb supercondutoras, sugerimos um mecanismo alternativo para a cinética de oxidação observada nos filmes de p-Nb/Ce. Este mecanismo envolve a ação difusiva do Ce nos espaços intergranulares do Nb onde acreditamos ocorrer o crescimento preferencial de subóxidos.

Oxidação catalítica, Difusão, Supercondutividade.

## 1. INTRODUÇÃO

O estudo da oxidação da superfície em filmes Nb tem atraído grande atenção devido às interessantes propriedades de junções de tunelamento de Nb através de dispositivos supercondutores do tipo Josephson. A relação corrente versus voltagem ( $I$  vs  $V$ ) dessas junções pode ser utilizada para inferir as propriedades do óxido formador da barreira de tunelamento. Por outro lado, é conhecido que a oxidação térmica a 300K dos filmes de p-Nb leva à formação de subóxidos de Nb, antes do crescimento do pentaóxido de Nb ( $Nb_2O_5$ ). Estes subóxidos não sendo bons isolantes causam detrimento às propriedades eletrônicas das junções, reduzindo drasticamente as figuras de mérito das mesmas. Nossos estudos de tunelamento em junções de Nb/Pb supercondutoras, demonstram que a presença de subóxidos de Nb pode ser drasticamente reduzida se os filmes de Nb forem feitos sob a forma de mono-cristal, o que, por sua vez, leva a um aumento na taxa de formação do  $Nb_2O_5$  (1). Com isso, sugerimos que o crescimento de subóxidos ocorre preferencialmente nos espaços intergranulares, ou próximo a outras imperfeições existentes na superfície dos filmes policristalinos.

O objetivo deste trabalho é o de discutir a interpretação dos dados recentemente apresentados por Latta e Ronay (referidos abaixo por LR) (2). Usando XPS como técnica de diagnóstico para estudar a oxidação térmica de filmes de Nb policristalinos (p-Nb) cobertos por poucas camadas de Ce, LR observam que a formação de  $Nb_2O_5$  é provocada pela presença de Ce. Eles sugerem que esta oxidação catalítica não usual de um sólido é causada pela "mudança de valência do Ce de tri-para-tetra valente durante a oxidação da superfície". Estes autores também observam que a ação catalítica do Ce é independente da sua espessura no intervalo de 0.5 a 1nm. Acreditamos que existe uma explicação alternativa baseada nas propriedades de nossos filmes monocristalinos de Nb (s-Nb) e sugerimos um teste simples que pode decidir qual das duas interpretações é correta.

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os filmes de Nb foram depositados sobre monocristais de safira ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) clivados com a direção  $[1\bar{1}02]$  perpendicular à superfície. A temperatura dos substratos ( $T_s$ ) ficou entre 70 e  $800^\circ\text{C}$ . Monocristais de Nb foram obtidos depositando-se os filmes à temperatura  $T_s = 700 - 800^\circ\text{C}$ . A técnica empregada para a deposição foi a de evaporação por feixe de elétrons. A pressão de base do sistema de vácuo permaneceu na escala de  $10^{-8}$  Torr durante o processo de evaporação. Os filmes de Nb  $[110]$ , de espessura de  $5000 \text{ \AA}$ , foram depositados a uma taxa de  $10 \text{ \AA/s}$ . Após completada a evaporação, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente o mais rápido possível (abaixo de  $200^\circ\text{C}$  em 6 minutos) para minimizar o processo de oxidação em temperaturas elevadas. As superfícies dos filmes assim depositados foram termicamente oxidadas em atmosfera controlada por diferentes tempos de oxidação ( $t_{\text{ox}}$ ). O processo de oxidação é interrompido pela deposição do contra-életrodo supercondutor. A definição da área das junções foi feita quimicamente através de processamento fotolitográfico e manualmente através da proteção das regiões limítrofes com uma camada dielétrica de poliestireno (Q-dope) aplicada com pincel. Esta última técnica embora não adequada para definir pequenas e uniformes áreas das junções, evita a contaminação das superfícies a qual é inerente ao processo fotolitográfico. As junções são finalmente completadas pela disposição de chumbo (Pb)  $(2.3 \pm 0.2) \times 10^{-2} \text{ cm}$  que atua como contra-életrodo, e é evaporado em câmara padrão através de máscara mecânica.

A temperatura de transição ao estado supercondutor foi medida pelo método indutivo. Filmes depositados a altos  $T_s$  apresentaram uma transição estreita ( $\pm 0.05\text{K}$ ) centrada em  $9.2\text{K}$ . Filmes depositados a temperaturas mais baixas, os quais apresentaram características policristalinas, se caracterizaram por transições mais largas ( $0.5 - 1.0\text{K}$ ) centradas em  $9.1\text{K}$ . Esses dados estão correlacionados com os valores das razões da resistência residual  $r = R(300\text{K})/R(9.2\text{K})$ . Filmes depositados entre  $700$  e  $800^\circ\text{C}$  têm valores de  $r =$

120  $\pm$  30 enquanto que filmes depositados à temperatura ambiente mostraram valores bem mais baixos ( $r = 10 \pm 5$ ). Os estudos de TEM e RED não mostraram nenhuma evidência da existência de grãos nos filmes depositados sobre substratos em alta temperatura ( $T_s > 700^\circ\text{C}$ ) e que contrasta com a presença de grãos (diâmetro médio 1000 Å) em filmes depositados a baixas temperaturas. A presença de grãos reflete também no valor da resistividade dos filmes ( $\rho$ ). Enquanto por um lado os filmes com alto grau de cristalinidade apresentaram valores de  $\rho = (12 \pm 3) \mu\Omega\cdot\text{cm}$  em concordância com valores para monocristais, filmes policristalinos mostraram valores mais elevados  $\rho = 22-30$  micro-ohm.cm. Foi observada ainda uma forte correlação entre o grau de cristalinidade  $X$  das amostras medido pelo espalhamento de Rutherford (ER) e a razão da resistência residual ( $r$ ) dos filmes. Valores de  $X_{\text{min}} = 0.026$  foram obtidos a partir da técnica de ER os quais são próximos do valor teórico esperado para um monocristal. Por outro lado a resistência residual de nossos filmes "monocristalinos" ( $r \sim 100$ ) sugere que grande parte do mecanismo de espalhamento de elétrons está associado à presença de grãos nos filmes policristalinos ( $r \sim 10$ ).

### 3. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

É improvável que poucas monocamadas de Ce dão uma cobertura uniforme a uma superfície de Nb policristalino, a qual é repleta de contornos de grãos. Assim, uma mistura dos óxidos de Nb e de Ce poderá crescer e isto irá incluir a formação de subóxidos de Nb. O aumento da taxa de formação de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  tem sido também observado por Rowell et al <sup>(3)</sup>, no estudo da oxidação de superfícies p-Nb cobertas por algumas monocamadas de alumínio, onde a formação de subóxidos de Nb é suprimida pela deposição de apenas duas monocamadas de Al. Kwo et al <sup>(4)</sup> entretanto, observaram que Al em excesso de 20 Å é eliminado da superfície. Eles explicam estes resultados pelo mecanismo de difusão do Al por entre os contornos de grãos do Nb. Sugerimos aqui que o mesmo mecanismo pode ser utilizado para Ce, isto é, os filmes de p-Nb com Ce protegendo os espaços intergranulares poderiam reter oxigênio

como uma superfície s-Nb, produzindo apenas  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

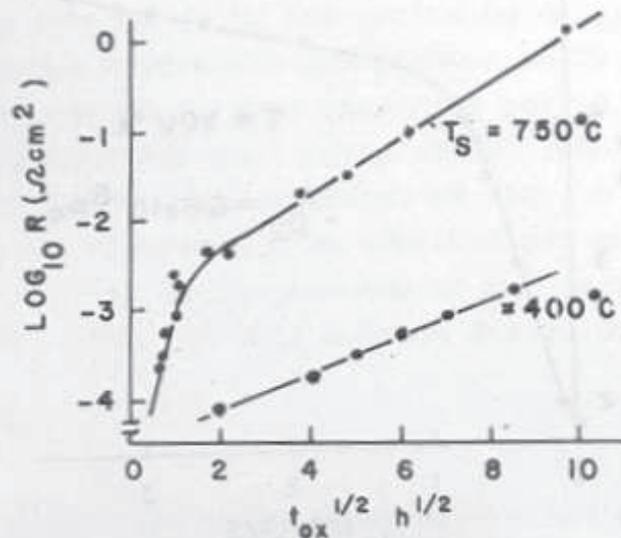


FIG.1 - Variação da resistência de tunelamento  $R$  em função do tempo de oxidação  $t_{ox}$  para junções supercondutoras de base p-Nb ( $T_S = 400^\circ\text{C}$ ) e s-Nb ( $T_S = 750^\circ\text{C}$ ) medidas a 4.2K.

De modo a quantificar esta hipótese, comparamos a cinética que observamos nos filmes de s-Nb (Figura 1) com aquela encontrada por LR (Figura 2), notando que em 300K, 60 L de  $\text{O}_2$  dão a mesma cinética do que uma hora de oxidação em ar à temperatura ambiente <sup>(5)</sup>. Uma equação de difusão simples,  $\Delta d = \sqrt{4Dt}$  pode ser utilizada para esse objetivo. O crescimento rápido inicial do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  observado por LR é caracterizado pela constante de difusão  $D = 6 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$  comparado com  $D = 0.6 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$  e o crescimento lento caracterizado por  $D = 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{s}$  em comparação com  $D = 0.8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{s}$  inferido das nossas medidas de tunelamento em filmes de s-Nb. Adicionalmente, ambos os limiares de transição de cinética rápida para lenta ocorrem aproximadamente no mesmo tempo de oxidação (~ 1 hora). Outros dados de difusão podem ser obtidos dos estudos de XPS feitos por Halbritter <sup>(7)</sup> sobre a oxidação de filmes de s-Nb ( $D_{\text{rápido}} \sim 1.5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$ ;  $D_{\text{lento}} \sim 1.7 \times 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{s}$ ), onde um agente mais reativo ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) foi

empregado.

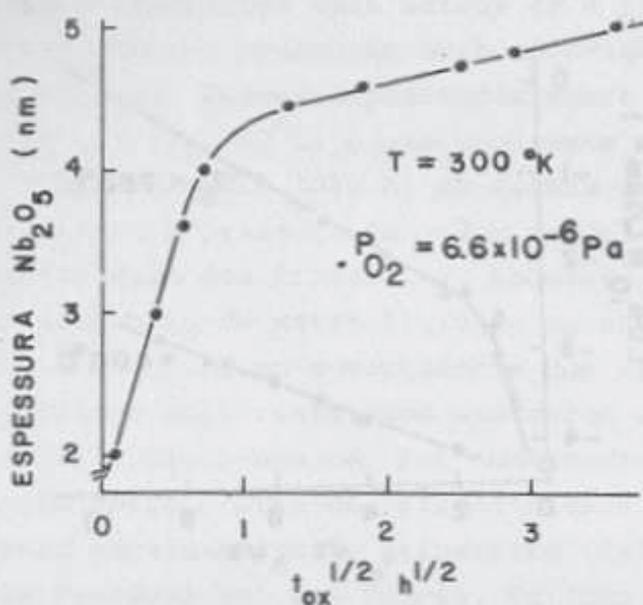


FIG. 2 - Variação da espessura da camada de  $Nb_2O_5$  em função do tempo de oxidação a 300K de filmes p-Nb cobertos com 9 Å de Ce observada em espectroscopia de raios-X (XPS) por LR.

Com relação aos valores de  $D$  obtidos para a fase inicial de oxidação, é importante frisar que devido à absorção química inicial de oxigênio, a cinética de oxidação é muito sensível à pressão de  $O_2$  e à presença de Ce; por outro lado, nos resultados de tunelamento foram calculados utilizando-se apenas valores estimados dos parâmetros da barreira de tunelamento. Isto ocorre devido à impossibilidade de se alcançar o regime não ohmico nas finas barreiras de tunelamento, regime este necessário ao cálculo dos parâmetros do  $Nb_2O_5$  <sup>(6)</sup>. Além destes problemas, o fenômeno de difusão tem pouco significado durante a formação das primeiras monocamadas de óxido. Portanto, considerando o exposto acima, ambas as cinéticas, lenta e rápida, do crescimento de  $Nb_2O_5$  sobre filmes de p-Nb (50nm)/Ce (.9nm) obtidas por LR estão em boa concordância com aquelas inferidas pelos nossos estudos de tunelamento e são compatíveis com as medidas de XPS sobre sua superfície de s-Nb. Sugerimos então, como uma alternativa para o modelo LR que o Ce age pela supressão do crescimento

de subóxidos de Nb nos contornos de grãos, o que indiretamente leva a um aumento na formação do óxido principal. A hipótese do acúmulo de Ce nos contornos de grãos de Nb pode explicar porque diferentes quantidades de Ce produzem a mesma quantidade de  $Nb_2O_5$  como observado por LR. Ce, nos espaços intergranulares pode então oxidar como  $Ce_2O_3$  e aquele na superfície pode ser convertido em  $CeO_2$ . A observação da oxidação de filmes de s-Nb cobertos por poucas camadas de Ce pela técnica de tuneamento ou por medidas de XPS, pode distinguir entre os dois modelos discutidos acima.

#### 4. CONCLUSÕES

São apresentadas neste trabalho evidências de que a existência de espaços intergranulares em filmes de Nb causa anomalias nas propriedades eletrônicas das junções de tuneamento supercondutor construídas sobre filmes multigranulares de Nb. A partir destes resultados e daqueles observados por Kwo et al <sup>(4)</sup> em filmes policristalinos recobertos por algumas monocamadas de Al, nos quais foi observada uma forte difusão do Al para dentro dos espaços intergranulares do Nb, acreditamos existir uma explicação alternativa para o modelo de oxidação catalítica proposto por LR. Com base nos valores de constantes de difusão calculados, sugerimos que o Ce age pela supressão do crescimento de subóxidos de Nb nos espaços intergranulares existentes em filmes policristalinos, o que indiretamente causa um aumento na taxa de formação do pentóxido ( $Nb_2O_5$ ). Medidas de XPS em filmes mono e policristalinos cobertos por Ce estão sendo realizadas com o objetivo de confirmar o mecanismo de difusão aqui proposto.

#### 5. REFERÊNCIAS

- (1) S.Celaschi, T.H.Geballe e W.P.Lowe, Appl. Phys. Lett. 43 (1983) 794.
- (2) E.E.Latta e M.Ronay, Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 948;  
M.Ronay e E.E.Latta, Phys. Rev. B 32 (1985) 5375.

- (3) J.M.Rowell, M.Gurvitch e J.Geerk, Phys. Rev. B 24 (1981) 2278.
- (4) J.Kwo et al, Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 675.
- (5) I.Lindau e W.E.Spicer, J.Appl.Phys. 45 (1974) 3720.
- (6) S.Celaschi, "Partially Oxidized a-Si as the Tunneling Barrier for Josephson Devices", a ser publicado no J. Appl. Phys. em 1986.
- (7) M.Grundner e J.Halbritter, Surface Science 136 (1984) 144.