

B1 结构 MoN_x 薄膜的制备 及物理性能研究*

史引焕 赵柏儒 赵玉英 李 林

(中国科学院物理研究所)

1987 年 8 月 31 日收到

我们对以反应性溅射法制备的 MoN_x 薄膜测量了超导转变温度 T_c , 电阻率 $\rho(T)$ (从 T_c 起始到 300 K), 用 X 射线衍射技术、卢瑟福背散射 (RBS)、俄歇谱仪和 X 射线光电子能谱 (XPS) 技术对这些样品进行了分析. 实验结果表明 T_c 和 $\rho(T)$ 随 N 含量改变而变化. 当样品是 B1 结构时, T_c 小于 4.2 K, 而且样品内还有过量的 N 存在. 俄歇分析表明, 样品内有 O, C 杂质存在. 这些因素都可能导致 T_c 很低, $\rho(T)$ 呈负的温度系数.

一、引 言

过渡族金属氮化物、碳化物具有一些独特的性质, 其硬度、高熔点、耐腐蚀性等反映了它们不寻常的离子键. 良好的导电性能、导热性能和高的 T_c , 不仅反映了它们具有金属键性质, 而且表明有强的电子-声子相互作用. 实验和理论研究表明上述的一些特性来源于金属键与离子键的混合存在^[1,2]. 但每种氮化物、碳化物所具有的不同特性则取决于本身的电子结构.

能带计算和经验规律表明, 符合化学配比的 B1 结构的 MoN_x 具有比 NbN 更高的 T_c ^[3,4], 但是符合化学配比的 B1 结构的 MoN 是个亚稳相. 按 Jehn 和 Eltmayer 等人^[5]得到的 MoN 相图可知, 在平衡态只具有符合化学配比的六角相 $\delta\text{-MoN}$. 在高温下形成变态的 MoN_x , 在 N 的位置上有大量的空位^[6]. Evans 和 Jack 用淬火的办法可形成稳定的 $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$, T_c 为 5 K 左右^[7]. 最近另外一些实验室进行了 B1 结构 MoN 的合成^[8,9]. 这些工作的共同点是除生成六角 MoN 具有 14.8 K 的 T_c 外, 所得的便是面心立方结构 (fcc) Mo_2N 或接近于 B1 结构的 MoN , 其 T_c 都很低. 只有最近 Yamato 等人报道了用反应性溅射在单晶 MgO 基片上生成了化学配比的 B1 结构 MoN , 其 T_c 为 12 K^[10], 但是, 这一结果没有别的实验室重复. 我们在研究 VN 薄膜^[11]的基础上, 进行了 B1 结构 MoN 成相及物性的研究, 其目的是为了较全面地研究 B1 结构过渡族氮化物的超导态及正常态的物理性质, 探索提高 T_c 的可能性.

* 国家自然科学基金资助的课题.

二、样品的制备

样品采用直流磁控反应性溅射法制备。系统的本底真空为 $1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-8}$ Torr, 使用的高纯 N 经过进一步的纯化处理, 薄膜是沉积在白宝石和 MgO 基片上, 膜的厚度用 Dektak-11A 轮廓仪测定。表 1 给出一些典型样品的溅射条件。

薄膜的结构用 γ -2 型 X 射线衍射仪测定, 晶格常数取 2θ 角度较高的衍射峰值计算。Mo 和 N 的成份比用 RBS 方法确定。用俄歇谱仪对几个典型样品的 O, C 杂质含量进行了分析。用 XPS 方法对样品中各元素的结合能进行了测定, 同时研究 O, C 在样品中的分布行为, 所用仪器为 VG ESCA Lab-5。样品的 T_c 用四引线法测定, T_c 起始转变温度 (T_c 起始) 到 300K 的电阻率 $\rho(T)$ 也用四引线法测试。温度的测量在 60K 以下用 Ge 电阻温度计, 60—300K 之间用 Pt 电阻温度计。

表 1

样品号	参数 数据	总气压 (Torr)	N ₂ /Ar	溅射电压 (V)	溅射电流 (mA)	基片温度 (°C)
1#		4.4×10^{-2}	1.4/3.0	600	85	500
2#		4.1×10^{-2}	1.6/2.5	600	75	500
3#		4.7×10^{-2}	1.7/3.0	600	75	450
4#		5×10^{-2}	1.0/5.0	500	105	450
5#		4.2×10^{-2}	1.5/3.0	650	105	450
6#		4×10^{-2}	1/3.0	650	105	500
7#		4.2×10^{-2}	1.2/3.0	600	105	500

三、结果与讨论

表 2 给出在表 1 所示溅射条件下制备的 MoN_x 样品各物理参数的测量结果。

X 射线衍射测量 MoN_x 薄膜结构的衍射图如图 1 所示。

从衍射图可知样品除 1#, 3#, 6# 为单相, 其余的都为多相样品。样品 4# 是由 bcc 结构的 Mo 和 fcc 结构的 Mo₂N 组成。样品 2# 和 7# 为含四角相的 B1 立方相 MoN_x。

图 2 是我们制备的样品与预言^[3,4]的 B1 结构 MoN 以及 fcc Mo₂N 衍射峰的对比。从图 2 中可以看出随着 N 含量的变化, 相结构也发生变化。

用四引线法测定了样品的 T_c 。发现 T_c 随着 N 含量的增加而减小, 但是由 X 射线衍射测定的晶格常数却随着 N 含量的增加由 $4.17\text{\AA}$ 增大到预言的 B1 结构 MoN 的 $4.22\text{\AA}$ 。样品的 X 射线衍射峰位置随着 N 含量的增加, 由 fcc 向 B1 结构过渡。由表 2 可知, 形成 B1 结构时, N 和 Mo 之比远大于 1, 即有过量的 N 原子存在于样品之中, 这必将对

表 2

样品	厚度 (Å)	成份	$T_{c\text{起始}}$ (K)	T_c (K)	ΔT_c (K)	ρ_0 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	RRR ¹⁾
1#	2,619	$\text{MoN}_{2.15}$	4.20	3.40	0.22	693	0.83
2#	9,834	$\text{MoN}_{1.90}$	4.00	3.64	0.20	941	0.87
3#			10.23	3.98	0.20		0.83
4#		$\text{MoN}_{0.91}$	2.80	2.62	0.20		1.1
5#	1,226	$\text{MoN}_{1.31}$	5.40	3.86	0.20	436	0.89
6#	7,259	$\text{MoN}_{0.61}$	5.40	5.20	0.20	303	0.95
7#	12,064	$\text{MoN}_{1.44}$	4.75	3.92	0.15	713	0.93

1) 室温电阻率与剩余电阻率之比。

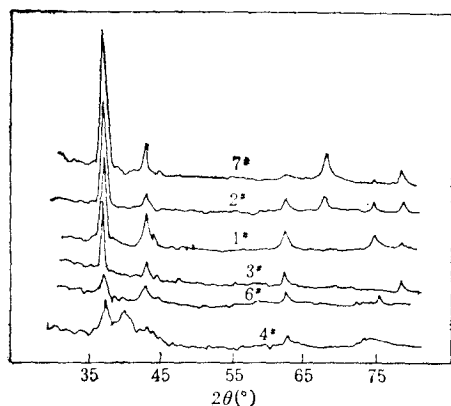


图 1 X射线衍射所测定的相结构

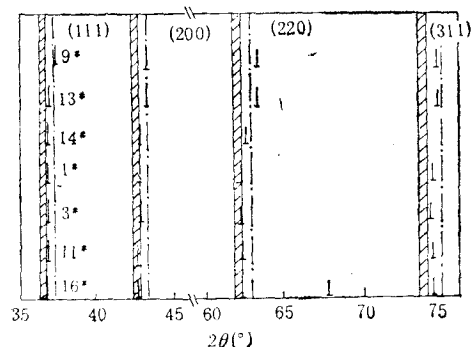


图 2 样品的衍射峰位置与化学配比的 B1 结构 MoN 及 $\text{fcc Mo}_2\text{N}$ 衍射峰位置对比

▨ 为 B1; - - 为 fcc; 上为样品

MoN_x 薄膜的物理性能产生影响。

从表 1 和表 2 还可以看出,当溅射条件发生极小变化时,会引起样品有很大的差异。在溅射过程中,用较小的 N 和 Ar 之比 (N_2/Ar),则需要相对高的溅射电压。当 N 和 Ar 之比为 1:5 时,得到的 MoN_x 薄膜中有大量多余的 Mo 存在。由于符合化学配比的 B1 结构 MoN 在相图上是一条直线,因而在合成 B1 结构的 MoN 中,很容易形成多相结构,并使其成相规律比其它过渡族元素氮化物复杂得多。

我们在单晶 MgO 基片上也作了尝试,得到的 MoN 薄膜的 $T_c \approx 4\text{K}$ 。但是,由于 MgO 也是立方结构,晶格参数与 MoN 相近,使测定 MgO 基片上的 MoN_x 薄膜的晶格参数变得困难。

对样品的电阻率 $\rho(T)$ 的测量结果如图 3(a), (b) 所示。

从图 3 中可以看出随 N 含量的增加,样品电阻率负温度系数增大,也就是 (RRR) 减小。除了样品 4# 外,其余所有样品的电阻率呈现负的温度系数。样品 4# 的电阻率之所

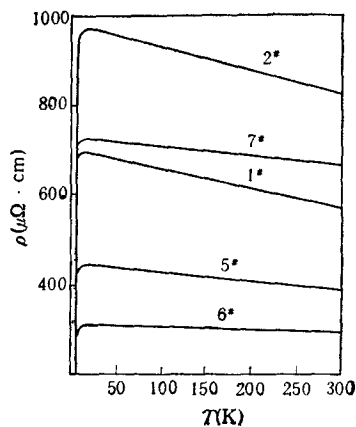
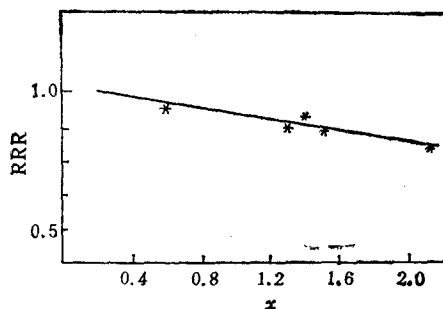
(a) 几个典型样品的 ρ - T 曲线(b) 室温电阻率与剩余电阻率之比 RRR-N原子数与 Mo 原子数之比 x 的关系

图 3

以呈现正的温度系数,很可能是由于自由状态的 Mo 原子存在。影响 $\rho(T)$ 的因素将在后面讨论。

样品表面及基体内 O, C 杂质的含量行为以及 Mo $3d_{5/2}$, N $1s$, Mo $2p_{3/2}$, Cl $1s$ 结合能见图 4 至图 7。所有样品的行为几乎一致,故以样品 6# 的结果为例进行讨论。图 4 是用俄歇谱仪测量的。图 5 至图 7 是用 XPS 谱仪测量的。

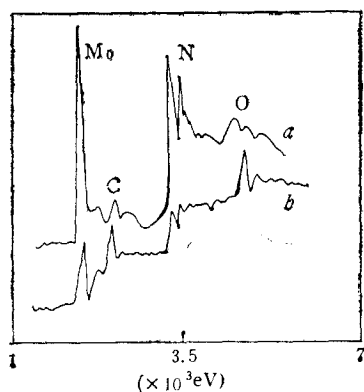


图 4 各元素在样品中俄歇谱的强度
曲线 a 为薄膜基体内; 曲线 b 为薄膜表面

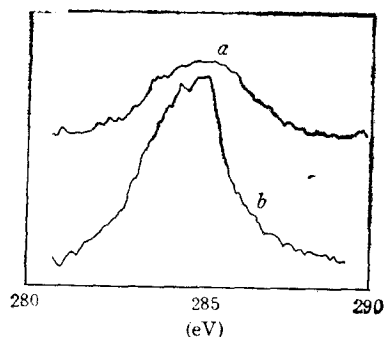


图 5 MoN $_x$ 薄膜中 Cl $1s$ 的结合能
图注同图 4

由图 4 可以看出,随着剥离深度的增加,薄膜基体内 C, O 杂质峰减小,而且 Mo, N 峰增强,即在薄膜表面比薄膜基体内有较多的 C, O 存在。

由图 5 可以看出,在薄膜表面是 C 单质的谱,可认为这是 C 以原子形式被吸附的缘故,但在薄膜基体内峰变宽。与 TiC (281.4 eV), WC (282.5 eV) 比较,可以认为在薄膜基体内,一部分 C 与 Mo 化合生成 MoC, 或进入 MoN $_x$ 的晶胞形成 Mo(C $_y$ N $_{1-y}$) $_x$ 。另一部分以自由状态的原子或原子团形式存在。

图 6 表明,从薄膜表面到基体内随着深度的增加, Mo $3d_{5/2}$ 的结合能有减小的趋势,

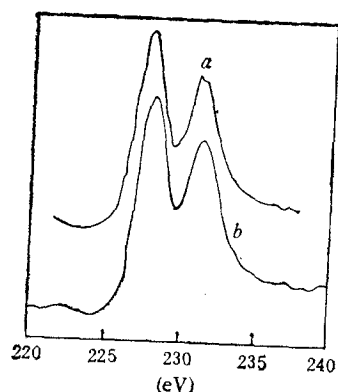


图 6 MoN_x 薄膜中 $\text{Mo}3d_{5/2}$ 的结合能
图注同图 4

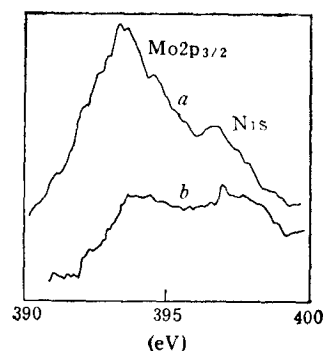


图 7 MoN_x 薄膜中 $\text{Mo}2p_{3/2}$, $\text{N}1s$ 的结合能
图注同图 4

这和 VN 薄膜中 V 的结合能行为相似^[11]。在金属 Mo 中, $\text{Mo} 3d_{5/2}$ 的结合能为 227.7 eV。我们的薄膜样品的表面 $\text{Mo}3d_{5/2}$ 的结合能为 228.5 eV, 基体内稳定在 227.3 eV 左右。 $\text{Mo}3d_{5/2}$ 结合能在 MoN_x 薄膜表面比基体内高, 也比金属 $\text{Mo} 3d_{5/2}$ 的结合能高, 我们认为表面有 Mo 的氧化物 MoO_2 形成, 因 MoO_2 中 $\text{Mo} 3d_{5/2}$ 的结合能为 229 eV 左右。而 XPS 分析表明薄膜基体内没有发现 MoO_2 存在, 即 O 以自由状态的原子或原子团形式存在。 $\text{O}1s$ 的结合能从薄膜表面向基体内随深度增加而减小也说明了这一点。至于 MoN_x 薄膜中 $\text{Mo}3d_{5/2}$ 的结合能比金属 $\text{Mo} 3d_{5/2}$ 的结合能要低, 我们认为这有可能是由于 MoN_x 薄膜中存在金属键和离子键的缘故。同时也可能是 C 进入 MoN_x 晶胞中所致。

图 7 是 $\text{Mo}2p_{3/2}$ 和 $\text{N}1s$ 的结合能。 $\text{Mo}2p_{3/2}$ 结合能随着薄膜深度的增加也有减小趋势, 在薄膜基体内 $\text{Mo}2p_{3/2}$ 的结合能比金属 $\text{Mo} 2p_{3/2}$ 的结合能小 1—1.5 eV, 与 $\text{Mo}3d_{5/2}$ 的结合能行为一致。

金属、合金和金属间化合物的电阻率 $\rho(T)$ 由剩余电阻率 ρ_0 和随温度变化的电阻率 $\rho'(T)$ 决定; ρ_0 是由杂质和点阵缺陷对电子的散射引起, $\rho'(T)$ 则起因于电子-声子的散射^[12,13], 电子-电子的散射^[14]等。它随着温度的升高而增大。 MoN_x 薄膜中电阻率 $\rho'(T)$ 为负温度系数, 即呈半导体行为, 这说明电子在一定程度上被局域化。以下对 MoN_x 薄膜的超导电性及电子输运性质作进一步讨论。

B1 结构的过渡族金属氮、碳化合物表现出既具有离子键, 又具有金属键的性质。这也就是说它们虽然是离子键, 但电荷转移并不完全, 仍有共有化电子贡献于热导和电导, 当然这些共有化电子是由金属原子提供的。因此, 在这类化合物中, 过渡族金属元素和 N 元素的含量对其结构和物性, 如超导电性、电子输运性质起着决定性的作用。对于符合化学配比的 B1 结构 MoN , N 原子周围有 6 个对称的 Mo 原子, 在 Mo 原子周围有 6 个对称的 N 原子。超导电性依赖于这种 B1 结构的有序度和完整性, 因为预言高 T_c 的能带计算就是基于这种单相结构。在合成这种材料的实验过程中, 毫无疑问已发现了 MoN_x 薄膜中的 N 含量对于 T_c 和电子输运性质有着重要的影响。在 N 原子数与 Mo 原子数之比小于 1 时, 所得的 MoN_x 是 fcc 结构, 晶格常数小于 4.20 Å。在 N 原子数和 Mo 原子

数之比接近于 1 或大于 1 时,晶格常数才达到 $4.21\text{--}4.22\text{ \AA}$,接近于化学配比的 B1 结构 MoN 晶格常数的理论预言值。但是随着 N 含量的增大,晶格常数虽增加,样品的电阻率 $\rho(T)$ 的行为转向半导体性越来越明显,这可以由图 3 (a), (b) 明显看出。我们利用以下模型对上述实验现象进行解释。

在 N 含量足够高 (N 原子数与 Mo 原子数之比大于 1) 和适当的沉积温度时, MoN_x 薄膜基体内有利于形成 B1 结构的 MoN, 即在这种情况下 B1 结构的自由能最低。在形成大量的 B1 结构的晶胞后,因系统仍处于富 N 情况,因此,易出现 N 空位的现象受到抑制,甚至出现相反的情况——在晶格中有 Mo 空位形成,其结果是仍不能形成符合化学配比的 B1 结构 MoN, 使 MoN_x 薄膜 T_c 很低 (如高 T_c 确实存在)。从电子输运的角度来看,在 N 原子处出现空位时, Mo 与 N 的部分结合键悬空,整体看就不会达到完全电荷转移,有利于电导。在 Mo 原子位置上如出现空位,相当于在传输通路上形成势阱,尤其是在薄膜中,电导通路近于二维,这种势阱的产生,会使电子输运行为为跳跃式,从而使电阻率呈现负的温度系数。N 含量越高,电阻率的负温度系数也越大。当然过多的 N 原子还可以引起 N 以自由原子或原子团状态存在于薄膜的基体内,造成晶格缺陷,对传导电子散射,而增加薄膜电阻率。但也不能排除 N 原子或原子团占据 Mo 原子位置,形成表观的 B1 结构,实际上并非完整的 B1 结构,而得不到高 T_c , 也会使薄膜的电阻变化呈负温度系数。

自然, ρ_0 的大小与每次溅射过程的环境,如 O, C 杂质的多少有关。如前所述, XPS 分析表明,进入薄膜基体的 C 原子,其中一部分参与形成 $\text{Mo}(\text{C}_y\text{N}_{1-y})_x$, 不会对超导及电导产生大的影响,而另一部分和 O 以自由原子或原子团形式存在于薄膜基体内,对电子传输产生散射,增大 MoN_x 薄膜的电阻率。电子也可能被过量的 O, C 原子团包围而成为局域态。

总之,以上提到的各因素都有可能是 MoN_x 薄膜呈现很低的 T_c 和较高的电阻率的来源。

四、结 束 语

在研究 B1 结构的 MoN 过程中,得到了四角结构、fcc 结构和 B1 结构的 MoN_x。但是, B1 结构的 T_c 很低,小于 4.2 K, 且电阻率呈现负的温度系数,即半导体行为。这种现象的产生,可能是由于富 N 情况下,晶胞中有 Mo 空位形成,从而产生跳迁式导电。加之 MoN_x 薄膜中过量的 N, 以及一些 O, C 杂质对电子传输产生散射,不仅增大了电阻率,还可能包围起电子,使电子局域化,而使电阻率呈负的温度系数。同时这些晶格上的缺陷又可能是导致 B1 结构 MoN_x 薄膜 T_c 很低的原因。进一步的最主要的工作是合成晶格完整的 B1 结构的 MoN 薄膜,以揭示化学配比的 B1 结构 MoN 是否存在高 T_c 的本质。

部分工作是在中国科学院北京真空物理实验室完成。

作者对刘家瑞教授、王昌衡副教授和谢侃同志在 RBS 分析、XPS 分析中给予的大力帮助和有益的讨论表示感谢。

- [1] L. E. Tath, Transition Metal Carbides and Nitrides, Academic, New York, (1971).
- [2] C. Y. Fong and M. L. Coben, *Phys. Rev.*, **B6**(1972), 3633.
- [3] A. Papacontantopoul, W. E. Pidkett, B. M. Klein and L. L. Boyer, *Phys. Rev.*, **B31**(1985), 752.
- [4] You-xiang Zhao and Shou-an He, *Solid State Commun.*, **45**(1983), 281.
- [5] H. Jehn and P. Ettmayer, *J. Less Common. Met.*, **58**(1979), 85.
- [6] B. T. Matthias and J. K. Hulm, *Phys. Rev.*, **B87**(1952), 799.
- [7] D. A. Rvans and K. H. Jack, *Acta Crystalloyer*, **10**(1957), 837.
- [8] G. Linker, R. Smithey and O. Mayer, *J. Phys. F*, **14**(1984), 2115.
- [9] G. Linker, R. Smithey and O. Mayer, *J. Phys. F*, **16**(1986), 2167.
- [10] H. Yamato, T. Miki and M. Tanaka, Proc. Int. Conf. Cryogenic Materials, DD4, Boston, (1985).
- [11] 赵柏儒、史引焕、赵玉英、高 炬、李 林, 低温物理学报, **9**(1987), 37.
- [12] G. W. Webb, Z. Fish, J. J. Engelhardt and S. D. Bader, *Phys. Rev.*, **B15**(1977), 2624.
- [13] J. A. Wollam and S. A. Alterovitz, *Phys. Rev.*, **B19**(1979), 749.
- [14] B. R. Zhao, L. Chen, H. L. Luo, M. D. Jack and D. P. Mullin, *Phys. Rev.*, **B29**(1987), 6198.

THE PREPARATION AND PHYSICAL PROPERTIES OF B1 STRUCTURE MoN_x THIN FILMS

SHI YIN-HUAN ZHAO BAI-RU ZHAO YU-YING LI LIN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

We have measured the superconducting transition temperature T_c and resistivity $\rho(T)$ (from T_c onset to 300 K) of the reactive sputtered MoN_x thin films. The X-ray diffraction, Rutherford back scattering (RBS), Auger and XPS technique were used for examination of these specimens. The results showed that T_c and $\rho(T)$ change with the concentration of nitrogen in thin films obviously. For B1 structure or nitrogen-rich samples, T_c is lower than 4.2 K. $d\rho/dT$ is negative as temperature is higher than T_c onset. Auger analysis indicated that the existence of oxygen and carbon could be also the reason for very low T_c and semi-conducting behaviour in $\rho(T)$ of this kind of thin films.