

文章编号: 1004-4353(2018)01-0022-05

反应磁控共溅射制备 Ti 掺杂的 Cu_3N 薄膜的特性研究

杨功胜, 郭智文, 顾广瑞*, 吴宝嘉

(延边大学 理学院, 吉林 延吉 133002)

摘要: 为了研究钛掺杂对 Cu_3N 薄膜特性的影响, 利用射频和直流反应共溅射方法, 在硅(100)和 ITO 玻璃衬底上, 成功制备了不同 Ti 掺杂量的 Cu_3N 薄膜($\text{Ti-Cu}_3\text{N}$ 薄膜). 通过 X 射线衍射(XRD)发现, $\text{Ti-Cu}_3\text{N}$ 薄膜的结晶度均低于未掺杂的 Cu_3N 薄膜, 但是随着 Ti 掺杂量的增加, 结晶度增强. $\text{Ti-Cu}_3\text{N}$ 薄膜的晶格常数随着 Ti 掺杂量的增加先增后减, 但均接近于 Cu_3N 的理论值. 扫描电子显微镜(SEM)图片显示, 随着 Ti 掺杂量的增加, 薄膜表面变得粗糙, 晶粒大小变得均匀. 薄膜的微观硬度在 Ti 掺杂量为 1.86 at% 时达到 5.04 GPa, 而未掺杂的为 4.19 GPa. 随着 Ti 掺杂量的增加, 薄膜电阻率逐渐从未掺杂的 $5.73 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ 下降到 Ti 掺杂量为 1.86 at% 时的 $1.21 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$. Ti 的掺杂使薄膜的平均反射率变大, 但过量的 Ti 会导致透过率下降. 随着 Ti 掺杂量的增加, 薄膜的带隙先增大后减小, Ti 掺杂量为 1.60 at% 时获得 1.39 eV 的最大带隙值.

关键词: 钛掺杂的氮化铜; 电阻率; 能带隙; 硬度

中图分类号: O484.1

文献标识码: A

Investigation on properties of Ti-doped Cu_3N films fabricated by reaction magnetron co-sputtering

YANG Gongsheng, GUO Zhiwen, GU Guangrui*, WU Baojia

(College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China)

Abstract: To investigate the dependence of the properties for Cu_3N thin films on titanium doping, Ti-doped copper nitride (Cu_3N) thin films with different titanium content are prepared by direct current (DC) and radio frequency (RF) reaction magnetron co-sputtering onto Si (100) and ITO glass substrates. X ray diffraction (XRD) revealed that the crystallinity of $\text{Ti-Cu}_3\text{N}$ thin films was lower than that of undoped Cu_3N films, but with the increase of Ti doping, the crystallinity increased slightly. The lattice constant of $\text{Ti-Cu}_3\text{N}$ thin films increases first and then decreases with the increase of Ti doping amount, but all of them are close to the theoretical value of Cu_3N . Scanning electron microscope (SEM) images showed that with the increase of Ti doping, the surface of the films became rough and the grain size became uniform. The microhardness of the films reaches 5.04 GPa when the Ti content is 1.86 at%, which is significantly higher than that of the undoped 4.19 GPa. With the increase of Ti doping amount, the resistivity of the films decreases gradually from the $5.73 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ to $1.21 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ at Ti at%. The average reflectivity of the films increases with the doping of Ti, but the excessive Ti will lead to the decrease of transmittance. The band gap first increases and then decreases with the increase of Ti doping amount. The maximum band gap value of 1.39 eV is obtained when the Ti doping amount is 1.60 at%.

Keywords: Ti-doped Cu_3N ; resistivity; energy gap; micro hardness

0 引言

Cu₃N 是以共价键结合的具有高电阻率和低热分解温度的新材料,其反射率与 Cu 单质在红外和可见光波段有明显的差别,因此它在光学存储、高速集成电路以及太阳能电池领域具有很好的应用前景^[1-5]. 由于 Cu₃N 晶体中的铜原子没有占据(111)面的密堆积位置,且其体心空位没有原子,如果其他金属原子填充到体心空位处,将会引起其电学和光学性质的显著变化^[6-9].

近年来,研究者对金属掺杂的 Cu₃N 进行了研究,探讨了实验条件下其对薄膜的结构、光学及电学特性的影响. Gao L 等^[10]用反应磁控溅射方法在 Si 基底上成功制备了纳米 Cu₃NZn_x 薄膜. XPS、XRD 数据表明 Zn 原子不是简单地取代 Cu 原子,而是占据了 Cu₃N 晶胞的中心位置,当 Zn 的含量从 0 增加到 5.44 at% 时,薄膜的电阻率急剧下降,载流子浓度也相应上升;当 Zn 的含量超过 5.44 at% 时,沉积物的质量下降. J.F.Pierson^[11]用反应磁控共溅射方法沉积了 Ag-Cu₃N 薄膜,研究发现无论如何改变 Ag 的掺杂量,在 XRD 中只观察到了 Cu₃N 特征衍射峰;另外,利用紫外-可见光反射率测量也没有发现 Ag 的吸收带,这说明 Ag 原子进入到了 Cu₃N 矩阵中. Fan X Y 等利用圆柱形磁控溅射方法在玻璃基底上制备了结晶

良好的 Ti-Cu₃N 薄膜,研究发现掺钛之前薄膜具有(111)方向的择优取向,当逐渐增加钛掺杂量后择优取向转变成(100)晶面,表面形态从棱锥变为球面形态,平均尺寸从 8.50 nm 增加到 19.11 nm;相比于未掺杂的样品,电阻率突然增加;钛含量的增加也引起了带隙变宽(发生蓝移)^[12]. 李兴鳌等利用反应磁控溅射方法在玻璃基底上制备了 Cu₃N 薄膜及 Fe-Cu₃N 薄膜,XRD 显示 Cu₃N 薄膜具有沿(111)面的择优取向,掺杂 Fe 后薄膜的结晶度降低,而粗糙度、沉积速率和电阻率均增大^[13]. 以上研究表明,掺杂粒子对 Cu₃N 光学和电学特性影响较大,基于此本文在保留氮化铜基本性质的情况下,通过调节钛的掺杂浓度,利用反应磁控共溅射方法制备了 Ti-Cu₃N 薄膜,并研究了不同 Ti 掺杂浓度对薄膜特性的影响.

1 实验

采用直流和射频磁控共溅射的方法在 Si (100)和 ITO 玻璃衬底上制备了不同浓度的 Ti-Cu₃N 薄膜,其中 ITO 玻璃衬底上制备的 Ti-Cu₃N 薄膜主要是用于测试光透过率. 实验时,溅射采用 99.99 at% 的纯 Ti 靶和铜靶,工作气体为氩气和氮气,靶基距固定为 7 cm,背景真空低于 5×10⁻⁴ Pa. 具体制备条件见表 1.

表 1 制备 Ti-Cu₃N 薄膜的沉积参数

衬底温度/℃	Cu 靶材功率/W	Ti 靶材功率/W	氩氮比率	溅射压强/Pa	溅射时间/min	掺杂时间/min
20	50	80, 90, 100	1 : 3	2	45	5

采用 TD-2500 型转靶 X 射线衍射仪对薄膜结构进行检测,采用 FEI XL-30 场发射扫描电子显微镜对薄膜表面形态进行表征,用 FEI XL-30 中的 EDX 对钛掺杂量进行测量. 用 401MVD 显微维氏硬度仪测定薄膜显微硬度,试验负荷为 0.098 N. 用 SZT-2A 型数字式四探针测试仪测量薄膜电阻率. 用 UV-3150 紫外-可见光-近红外分光光度计测定薄膜样品的反射-透射光谱图.

2 结果与讨论

图 1 为不同掺杂功率下制备的 Ti-Cu₃N 薄

膜的能量色散 X 射线能谱(EDX). 由 EDX 谱可得,在 80、90、100 W 掺杂功率下制备的 Ti-Cu₃N 薄膜中的 Ti 含量分别为 1.02 at%、1.86 at% 和 1.60 at%.

图 2 为不同掺杂功率下制备的 Ti-Cu₃N 薄膜的 XRD 图像. 图 2 中各图均显示(111)方向的择优取向,没有 Cu₃N 的其他方向的衍射峰出现. 掺杂 Ti 后薄膜的衍射峰强度均减弱,但是随着掺杂功率的增加衍射峰的强度逐渐变强,这说明适当增加掺杂功率,会促使 Ti-Cu₃N 薄膜结晶性变好. 结合 EDX 结果可判定 Ti 离子已掺杂到 Cu₃N

的晶格中. 掺杂后衍射峰强度变弱的原因是 Ti 掺入抑制了 Cu—N 键的形成^[13].

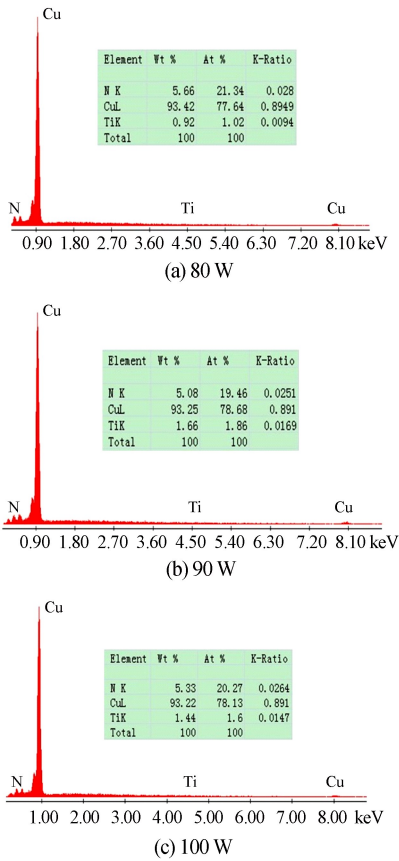


图 1 不同 Ti 靶材溅射功率制备的 Ti-Cu₃N 薄膜的 EDX

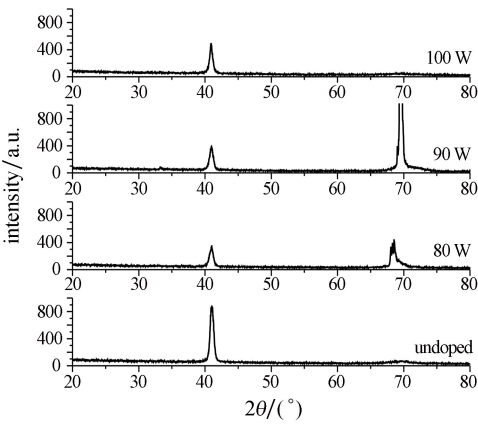


图 2 不同掺杂功率制备的 Ti-Cu₃N 薄膜的 XRD 图

利用 XRD 图像计算了不同 Ti 掺杂量下的薄膜的晶格常数,图 3 为薄膜晶格常数随不同 Ti 含量的变化曲线. 从图 3 可以看出,薄膜的晶格常数随着 Ti 的掺杂量先增后减,但都接近 Cu₃N 薄膜的理论值. 这进一步说明 Ti 离子已进入到了 Cu₃N

矩阵中,该结果与 Gao 等^[10]研究的 Zn-Cu₃N 的机制一致.

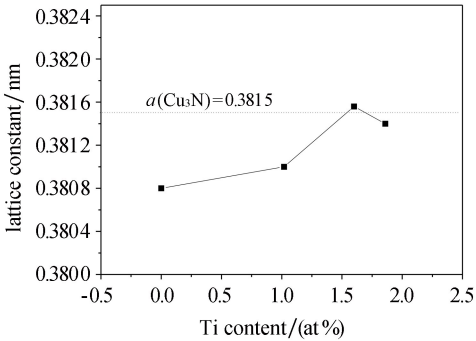


图 3 Ti-Cu₃N 薄膜晶格常数随 Ti 掺杂量的变化

图 4 为不同钛浓度对 Ti-Cu₃N 薄膜表面形貌的影响. 由图可以看出,相比于未掺杂的 Cu₃N 薄膜,Ti-Cu₃N 薄膜的晶粒尺寸增加,说明钛掺杂有利于薄膜结晶度的提升,这和 Fan 等^[14]的研究结果一致. 增加 Ti 含量,薄膜的晶粒逐渐变小且排列更致密,说明过量的 Ti 掺杂会使晶粒的凝聚减弱^[12,14-15]. 图 4 还显示,晶粒的形状由最初的近似棱锥型逐渐变为圆球形.

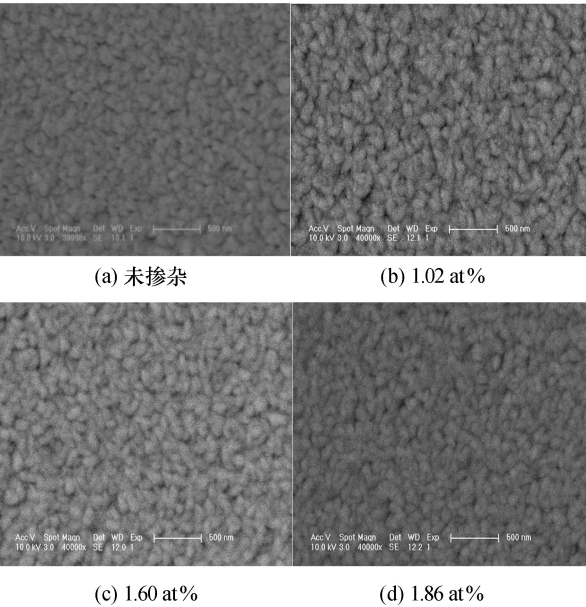


图 4 Ti-Cu₃N 薄膜的 SEM 图像

Ti-Cu₃N 薄膜的显微硬度如图 5 所示. 由图可以看出,薄膜的显微硬度随钛浓度的增加先减后增,这可能是由于少量 Ti 粒子的进入破坏了晶体的排列结构,导致了硬度略微减小;当进一步增

加 Ti 的含量时,由未掺杂时的 4.19 GPa 增加到 5.04 GPa,这一结果说明合理地控制钛的掺杂量可以明显增加薄膜的显微硬度. Pierson^[11] 和 Li 等^[16] 报道的薄膜显微硬度处于 3.7~6.91 GPa.

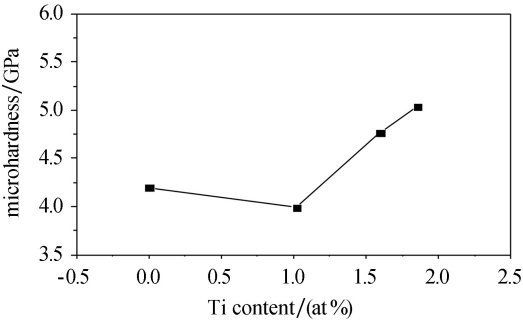


图 5 Ti-Cu₃N 薄膜的显微硬度随 Ti 掺杂量的变化

图 6 是 Cu₃N 薄膜的电阻率随 Ti 掺杂量的变化曲线,其中电阻率是采用四探针法进行多次测量后取平均值得到的. 由图可知,薄膜的电阻率随着 Ti 掺杂量的增加而降低,其原因是因为 Ti 的掺杂增加了载流子的浓度,这表明 Ti 原子可能进入到了 Cu₃N 的晶格矩阵中. 文献^[10,13] 研究表明,当金属原子填充到 Cu₃N 晶格的中心空位时,就会引起晶体能带结构发生变化,同时也会向晶体提供导电电子;空位中所占的杂质原子越多,导电的载流子数目就越多,这使得氮化铜晶体从绝缘体转变为导体.

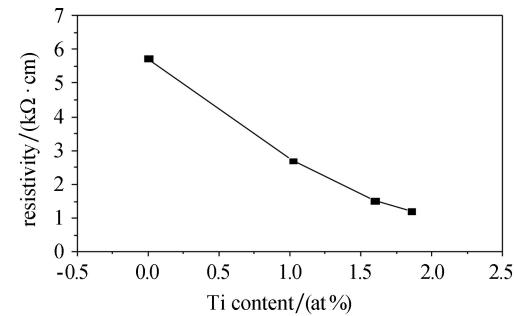


图 6 Ti-Cu₃N 薄膜的电阻率随 Ti 掺杂量的变化

图 7 为 Ti-Cu₃N 薄膜在 200~1 300 nm 范围内的反射光谱. 由图可知,掺杂 Ti 的薄膜的反射率高于未掺杂的反射率. 在 200~750 nm 范围内,随着波长的增加反射率逐渐增大,但是在 258、374 nm 和 738 nm 处出现了 3 个反射低谷,其中 738 nm 处的反射低谷最为明显. Yue^[17] 和

白秋飞等^[18] 也报道了类似的现象.

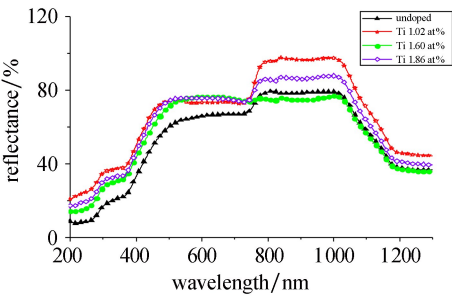


图 7 不同钛掺杂量下 Ti-Cu₃N 薄膜的反射光谱

在 ITO 玻璃基底上沉积与 Si(100) 上相同 Ti 掺杂浓度的 Ti-Cu₃N 薄膜,并测量其光学透过率,透射光谱图如图 8 所示. 由图 8 可以看出,在可见光范围,Ti-Cu₃N 薄膜的透过率几乎为零,而在近红外区域透过率逐渐增大,并且过量的 Ti (超过 1.60 at%) 会导致透过率降低. 在 1 000 nm 处,Ti 的掺杂量为 1.02 at%、1.60 at% 和 1.86 at% 时所对应的透过率分别是 30.25%、16.46% 和 2.10%. 以上表明,Ti 的掺杂能够使薄膜的光学透过率发生变化.

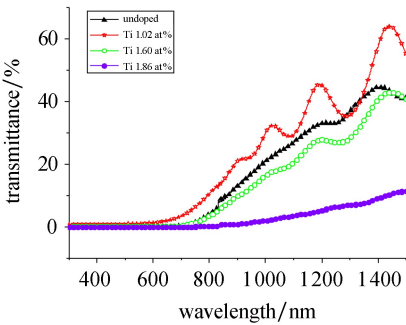


图 8 不同钛掺杂量下 Ti-Cu₃N 薄膜的透射光谱

氮化铜是间接带隙半导体^[19],依据 Tauc 公式^[20]能够得到掺杂不同 Ti 含量的薄膜带隙值, Tauc 公式为 $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} = \beta(h\nu - E_g)$, 其中 α 为吸收系数, β 为常数, $h\nu$ 是入射光子的能量, E_g 为光学带隙. 由公式可以作出 $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} \sim h\nu$ 关系曲线.

图 9 是不同 Ti 掺杂量的 Cu₃N 薄膜的光学带隙图像,从图中外推直线部分到能量轴得到的截距值,即为样品的光学带隙 E_g . 从图中可以看出,含有 1.02 at% Ti 的 Ti-Cu₃N 薄膜的带隙值比未掺杂的略微增加,这可能是因为额外的 N 在

价带中以孔填充方式存在,或者是自由载流子占据了导带底部的电子态^[21-22].当 Ti-Cu₃N 薄膜中的钛含量为 1.60 at% 时,带隙值达到最大,为 1.39 eV;当 Ti-Cu₃N 薄膜中钛的含量为 1.86 at% 时,带隙值又减小到 1.23 eV.这可能是由于过量的 Ti 替代了 Cu₃N 中 Cu 的空隙位置,增加了载流子,从而降低了带隙值^[21].

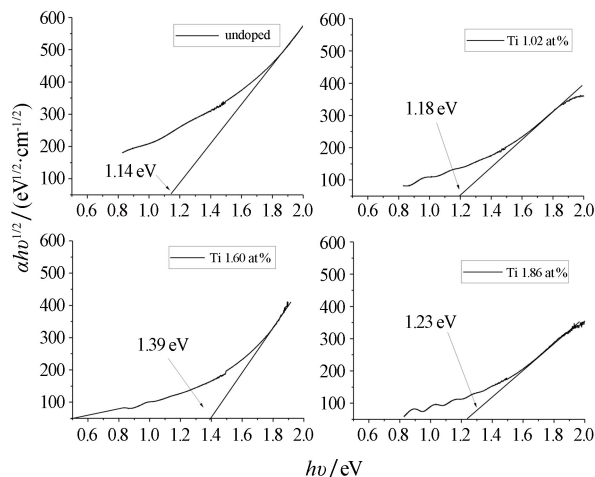


图 9 不同 Ti 掺杂量的 Ti-Cu₃N 薄膜的光学带隙

3 结论

本文采用射频和直流共溅射方法成功制备了 Ti 掺杂的 Cu₃N 薄膜(Ti-Cu₃N 薄膜),并研究了不同 Ti 掺杂量对 Ti-Cu₃N 薄膜特性的影响.结果表明:Ti 的掺杂使得 Cu₃N 薄膜的结晶度相比未掺杂的 Cu₃N 薄膜有所降低,但是并没有改变薄膜(111)的择优生长方向.随着 Ti 掺杂量的增加,Ti-Cu₃N 薄膜的结晶性有所改善,表面粗糙度增加,晶粒大小变得均匀,且晶格常数略有变化,但均接近于理论值.掺杂 Ti 后,Cu₃N 薄膜的显微硬度在钛掺杂量为 1.86 at% 时达到 5.04 GPa,明显高于未掺杂的 4.19 GPa.随着 Ti 掺杂量的增加,Ti-Cu₃N 薄膜的电阻率逐渐下降,由未掺杂的 5.73 kΩ·cm 下降到掺杂 1.86 at% 时的 1.21 kΩ·cm. Ti-Cu₃N 薄膜在紫外光区域反射率较低,Ti 的掺入使平均反射率变大;Ti-Cu₃N 薄膜在 700 nm 之前几乎不透光,掺杂 Ti 之后也没有改变这一特点,Ti 的掺杂量高于 1.60 at% 时 Ti-Cu₃N 薄膜的透过率低于未掺杂薄膜;掺杂 Ti 后薄膜的带隙先增大后减小,在钛掺杂量是 1.60

at% 时,Ti-Cu₃N 薄膜的带隙值达到 1.39 eV. 综合而言,掺杂适量的钛可以优化 Ti-Cu₃N 薄膜的结构,提升其机械与光电性能.

参考文献:

- [1] Wang J, Chen J T, Yuan X M, et al. Copper nitride (Cu₃N) thin films deposited by RF magnetron sputtering[J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 286(2):407-412.
- [2] 吴志国,张伟伟,白利峰,等. 纳米 Cu₃N 薄膜的制备与性能[J]. 物理学报, 2005, 54(4):1687-1692.
- [3] Maruyama T, Morishita T. Copper nitride and tin nitride thin films for write-once optical recording media [J]. Appl Phys Lett, 1996, 69(7):890-891.
- [4] Xiao J R, Li Y W, Jiang A H, et al. Structure, optical property and thermal stability of copper nitride films prepared by reactive radio frequency magnetron sputtering[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2011, 27(5):403-407.
- [5] Matsunami N, Kakiuchida H, Tazawa M, et al. Electronic and atomic structure modifications of copper nitride films by ion impact and phase separation [J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, 2009, 267(16):2653-2656.
- [6] Moreno-Armenta M G, Perez W L, Takeuchi N. First-principles calculations of the structural and electronic properties of Cu₃MN compounds with M: Ni, Cu, Zn, Pd, Ag, and Cd[J]. Solid State Sciences, 2007, 9(2):166-172.
- [7] 袁晓梅,王君,吴志国,等. 射频磁控溅射法制备 Cu₃N 薄膜及其性能研究[J]. 人工晶体学报, 2006, 35(3):635-640.
- [8] Nosaka T, Yoshitake M, Okamoto A, et al. Copper nitride thin films prepared by reactive radio-frequency magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 1999, 348(1/2):8-13.
- [9] 肖剑荣,徐慧,李燕峰,等. 氮分压对氮化铜薄膜结构及光学带隙的影响[J]. 物理学报, 2007, 56(7):4169-4174.
- [10] Gao L, Ji A L, Zhang W B, et al. Insertion of Zn atoms into Cu₃N lattice: structural distortion and modification of electronic properties[J]. Journal of Crystal Growth, 2011, 321(1):157-161.
- [11] Pierson J F. Structure and properties of copper nitride films formed by reactive magnetron sputtering[J]. Vacuum, 2002, 66(1):59-64.
- [12] Fan X Y, Wu Z G, Zhang G A, et al. Ti-doped copper nitride films deposited by cylindrical magnetron sputtering[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2007, 440(1):254-258.

果表明,连杆在最大拉伸状态时的最大应力为 41.1 MPa,位于小头与杆身过渡处;连杆在最大压缩状态时的最大应力为 91.6 MPa,位于连杆的小头与杆身连接的凹槽处。本文分析结果可以对连杆的结构优化起到参考借鉴作用,但由于本文在研究时将连杆简化为一体结构,分析时也没有考虑衬套以及润滑的影响^[10],因此在后续的研究中将充分考虑各个因素对连杆的影响,以使分析结果更为准确。

参考文献:

- [1] 束永平,夏长高. 汽车发动机曲柄连杆机构动力学分析[J]. 东华大学学报(自然科学版),2005,31(6): 27-30.
- [2] 刘先一. 4105 型柴油机曲柄连杆机构的多体动力学仿真分析[D]. 大连:大连海事大学,2013.
- [3] 岳东鹏,苗德华,张伯俊. 车用发动机连杆有限元分析[J]. 天津工程师范学院学报,2007,17(2):19-22.
- [4] 赵知辛,牛建华,王方成,等. 连杆的运动及有限元分析[J]. 机械工程师,2015(9):27-30.
- [5] 郑斌,刘永启. 农用柴油机连杆有限元分析与结构优化[J]. 农机化研究,2010,32(6):201-204.
- [6] 柴油机设计手册编辑委员会. 柴油机设计手册:上册[M]. 北京:中国农业出版社,1984:523-553.
- [7] 张继春,李兴虎,孙刚. 基于有限元的连杆优化设计[J]. 拖拉机与农用运输车,2006,33(1):27-33.
- [8] 龚立新. 发动机连杆静态与动态特性的有限元分析研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学,2007.
- [9] 李业鹏,王银燕,李保儒,等. 基于 ANSYS 的柴油机连杆组件强度计算分析[C]//第十八届全国大功率柴油机学术年会论文集. 宁波,2013:271-276.
- [10] 郑怡. 基于多体动力学的发动机连杆动态应力计算[D]. 重庆:重庆大学,2016.
- [13] 李兴鳌,刘祖黎,左安友,等. 磁控溅射制备铁掺杂氮化铜薄膜的研究[J]. 材料导报,2006,20(12): 141-144.
- [14] Fan X Y, Li Z J, Meng A L, et al. Study on the structure, morphology and properties of Fe-doped Cu_3N films [J]. Journal of Physics D-Applied Physics, 2014,47(18):185304-185312.
- [15] Rahmati A, Bidadi H, Ahmadi K, et al. Ti substituted nano-crystalline Cu_3N thin films[J]. Journal of Coatings Technology & Research, 2011,8(2):289-297.
- [16] Li X, Bai Q, Yang J, et al. Effect of N_2 -gas flow rates on the structures and properties of copper nitride films prepared by reactive DC magnetron sputtering[J]. Vacuum, 2013,89(1):78-81.
- [17] Yue G H, Yan P X, Wang J. Study on the preparation and properties of copper nitride thin films [J]. Journal of Crystal Growth, 2005,274(3/4): 464-468.
- [18] 白秋飞. 磁控溅射制备氮化铜薄膜及其掺杂研究[D]. 南京:南京邮电大学,2012.
- [19] Balamurugan B, Maruyama T. Inhomogeneous effect of particle size on core-level and valence-band electrons: size-dependent electronic structure of Cu_3N nanoparticles[J]. Applied Physics Letters, 2006,89(3):2369-2373.
- [20] Tauc J, Grigorovici R, Vancu A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium[J]. Physica StatusSolidi(B), 1966,15(2): 627-637.
- [21] Yu A, Ma Y, Chen A, et al. Thermal stability and optical properties of Sc-doped copper nitride films[J]. Vacuum, 2017,141(1):243-248.
- [22] Deng R, Ozsdolay B D, Zheng P Y, et al. Optical and transport measurement and first-principles determination of the ScN band gap[J]. Physical Review B, 2015,91(4):045104.

(上接第 26 页)