

氮分压对氮化铜薄膜结构及光学带隙的影响

肖剑荣^{1)†} 徐 慧¹⁾ 李燕峰¹⁾ 李明君¹⁾

1) 中南大学物理科学与技术学院, 长沙 410083)

2) 桂林工学院数理系, 桂林 541004)

(2006 年 6 月 20 日收到, 2006 年 12 月 7 日收到修改稿)

在不同的氮分压 r ($r = N_2 / [N_2 + Ar]$) 和射频功率 P 下, 使用反应射频磁控溅射法, 在玻璃基片上制备了氮化铜薄膜样品. 用台阶仪测得了薄膜的厚度, 用原子力显微镜、X 射线衍射仪、紫外-可见光谱仪对薄膜的表面形貌、结构及光学性质进行了表征分析. 结果表明, 薄膜的沉积速率随 P 和 r 的增加而增大. 薄膜表面致密均匀, 晶粒尺寸为 30 nm 左右. 随着 r 的增加, 薄膜颗粒增大, 且薄膜由 (111) 晶面转向 (100) 晶面择优生长. 薄膜的光学带隙 E_g 在 1.47—1.82 eV 之间, 随 r 的增加而增大.

关键词: 氮化铜薄膜, 反应射频磁控溅射, 晶体结构, 光学带隙

PACC: 7820D, 6110, 8115

1. 引 言

近年来, Cu_3N 由于它特殊的结构组成, 有望作为新型的光储存器件和高速集成电路材料, 引起了广大研究者的关注^[1-3]. 氮化铜属反三氧化铍晶体结构, 晶格常数 0.3815 nm ^[4,5]. 令人有趣的是铜原子并不很好的占住晶格点 (111) 面的紧密位置, 这导致了在晶体结构中留下了许多空隙位, 如果在这些空隙位填入其他原子 (如过渡金属 Pb 等), 氮化铜的电学和光学性质就会发生显著的变化^[6-8].

在理论上, 3d 型过渡金属 (Ti, Cr, Fe, Ni 和 Cu) 随着原子序数的增大, 与氮气的反应活性降低, 对于铜元素来说, 反应活性最小, 所以人们开始认为氮化铜只能用复分解反应制得. 1939 年, Juza 等^[9] 采用高温高压生长技术, 利用 CuF_2 与氮气反应 (280°C) 制得黑绿色多晶态的氮化铜晶粒. 随后, Zachwieja 等^[10] 在室温下, 利用铜、 $Cu(NH_3)_2(NO_3)_2$ 与液氮, 制得了约 1 mm 长的纳米单晶氮化铜线. Rainer 等^[11] 在聚碳酸酯沉积了 Cu_3N 薄膜, 并用脉冲激光进行了一次性光刻. Yang 等^[12] 研究发现 Cu_3N 在 5.5 GPa 的压力下可实现半导体向导体的转变. Maruyama 等^[13] 研究发现薄膜的晶格常数大于 0.3868 nm 时是导

体, 小于 0.3868 nm 时为绝缘体. 众多研究发现, Cu_3N 薄膜光学带隙 E_g 实验值在 1.2—1.9 eV 之间^[14-16], 但通过第一性原理计算却为 $\sim 0.9 \text{ eV}$, 且还有最低为 0.13 eV 的报道^[4,6,7]. 由此看来, 对 Cu_3N 薄膜结构及其性质方面的研究还有待深入, 特别是其光学带隙随结构及工艺参量变化的原因还不十分明了, 有必要开展进一步的研究工作.

本文以氮分压 r ($r = N_2 / [N_2 + Ar]$) 和射频功率 P 为研究参量, 主要研究了 r 对 Cu_3N 薄膜晶体结构及光吸收特性的影响, 分析了光学带隙随 r 及结构变化的内在原因.

2. 实 验

图 1 是反应射频磁控溅射实验设备真空室示意图. 真空室尺寸为 $\Phi 450 \times 350 \text{ cm}^3$, 内有三个斜置互成 120° 角的靶位, 可安装直径 50—100 mm 的靶, 实验时可以采用单靶独立、双靶、三靶任意轮流或组合共溅工作模式. 射频直流兼容. 为避免杂质微粒落到基片上, 采用基片在上、溅射靶在下的结构. 基片安装在一个可旋转的圆盘上, 转速为 0—100 rad/min 可调. 基片加热温度: 室温—600°C. 靶与基片的位置在 5—125 mm 之间连续可调. 极限真空可达 5.0×10^{-5}

† E-mail: esu_xiaojianrong@yahoo.com.cn

Pa.

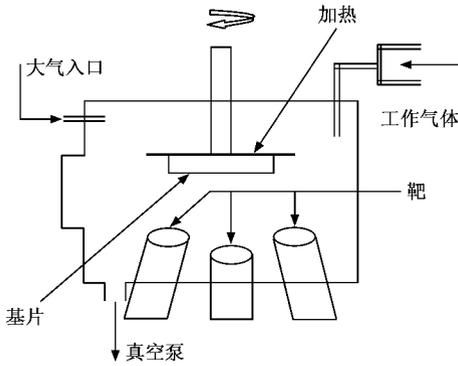


图 1 真空室原理图

实验中采用铜(99.99%)为靶材,氮气(99.999%)和氩气(99.999%)的混合气作为工作气体,玻璃片作为基片。为了提高沉积薄膜的均匀性,基片与靶的距离调为100 mm,基片圆盘转速80 rad/min。基片在放入真空室前,依次浸泡丙酮、酒精溶液中,用超声波清洗20 min,然后用去离子水冲洗,再用烘箱烘干。每次沉积真空室的本底压强低于 2.0×10^{-3} Pa。溅射前先在Ar(20 sccm)气氛中预溅射10 min,对靶面和基片表面进行清理。溅射过程中氮气和氩气的总气流量固定在40 sccm,溅射气压为5.0 Pa。氮气和氩气流量分别使用不同的质量流量控制仪控制。实验时,当 P 为200 W时, r 分别取1/10, 1/2, 3/4, 6/7和1.0。当 r 为3/4时, P 分别取50 W, 100 W, 150 W, 250 W和300 W。沉积过程中,基片温度控制在 120°C ,沉积时间均为10 min。

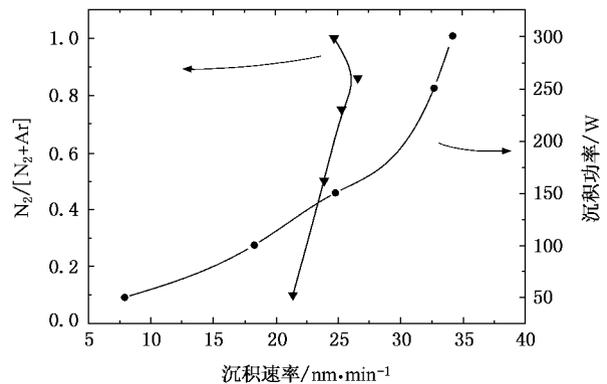
采用ET350型台阶仪对薄膜的厚度进行了测试,结合沉积时间计算得到了薄膜的沉积速率。薄膜的表面形貌用Solver P47型原子力显微镜进行表征。用D/max 250型全自动X射线衍射仪对 Cu_3N 薄膜的晶体结构进行了表征。用TU-1800型紫外可见光谱仪研究了薄膜的光吸收特性,求得了薄膜的光学带隙。

3. 结果和分析

3.1. 氮化铜薄膜的沉积速率

图2是 r , P 与 Cu_3N 薄膜沉积速率的关系曲线。可见,薄膜的沉积速率在25 nm/min左右,比吴等^[17](52—60 nm/min)的要低,但比Nosaka等^[14]

(10—20 nm/min)的稍高。由图可知,薄膜的沉积速率随 P 的增加几乎成线性增大,且在 P 较小时,沉积速率随 P 增大较快,而大功率下增大稍慢。产生这种现象的原因是由于 P 的增大,粒子对铜靶的轰击加强,更多铜原子被轰击出来与氮气反应生成 Cu_3N 沉积,或直接沉积在基片上。所以,随着 P 的增加,薄膜的沉积速率增大。但是,随着 P 的继续增加,粒子对薄膜表面的刻蚀作用也逐渐加强,导致在 P 较大时,薄膜的沉积速率随 P 增大幅度较小。从图中还发现,薄膜的沉积速率随 r 的增加而略有增大。这是因为相对于纯金属铜来说, Cu_3N 具有比较大的晶格常数, Cu_3N 的形成使薄膜的体积增大了,因此, Cu_3N 相的形成使得薄膜的厚度增加。同时,在高 r 下,部分高能N原子以原子注入形式植入 Cu_3N 相中^[5]。这些都导致薄膜的沉积速率增加。而当 r 为1.0时,沉积速率又有所下降,这是由于缺乏了工作气体Ar,因为Ar的存在可以改变等离子体中电子能量的分布函数,从而有利于提高粒子在靶材表面的级联碰撞,使薄膜的沉积速率提高。沉积速率这种随 r 先升后降的变化与Nosaka等^[14]的结果相似,但与吴等^[17]的结果有差别,可能是制备薄膜方法不同所致。

图 2 P , r 与薄膜的沉积速率的关系

3.2. 氮化铜薄膜的 XRD 分析

图3为不同 r 下制备薄膜样品的X射线衍射图谱(样品编号和沉积参量见表1)。可见,在衍射谱中 23.22° 左右处均出现 Cu_3N 的(100)衍射峰,但随着 r 的改变其强弱发生了变化,并且所有的(100)面的衍射峰下都有一个大的非晶态谷包,这是由于玻璃基片所引起的^[18]。图3中曲线a是 r 为1/10时的XRD谱。此时,由于氮气流量小,溅射出来的大部分铜原

子还没有与氮气反应就沉积下来,并且在基片上也并没有和氮原子结合成键,因此,在谱上 43.20° 处出现了十分清晰的Cu相的(111)衍射峰.图3曲线**b**是 r 为 $1/2$ 条件下的衍射图,图谱上出现了强弱不等的四个衍射峰分别为 Cu_3N 的(100)(110)(111)和(200)衍射峰,其中(111)面衍射峰的强度最强.图3曲线**c**是在 r 为 $3/4$ 条件下的衍射图,各衍射峰的强度与图3曲线**b**的衍射峰相比发生了明显的变化:(111)峰减弱,而(100)和(200)峰均加强.图3曲线**d**是 r 为1.0条件下的衍射图.此时,最强峰变为 Cu_3N 的(100)衍射峰,而(111)峰则变得很微弱,这说明薄膜的择优生长由原来的(111)晶面转到了(100)晶面.由此可见, r 明显影响 Cu_3N 薄膜生长的择优取向,在低 r 下, Cu_3N 薄膜择优(111)晶面生长,而在较高的 r 下,其择优生长沿(100)晶面.择优生长取向的原因是在低 r 下,主要是由吸附氮原子插入铜原子的晶格形成Cu—N键而成膜,薄膜是按照与Cu(111)晶面一致的晶向生长 Cu_3N (111)面.在高 r 下,有足够的N原子与Cu在靶表面或基片表面结合成Cu—N,这时,薄膜按照晶面自由能最低优先生长的原则生长 Cu_3N (100)面.另一种解释是随着氮流量的增大,达到基片表面Cu原子数目减少,此时没有足够的Cu原子与高能氮结合,导致(100)峰强度减弱^[5].

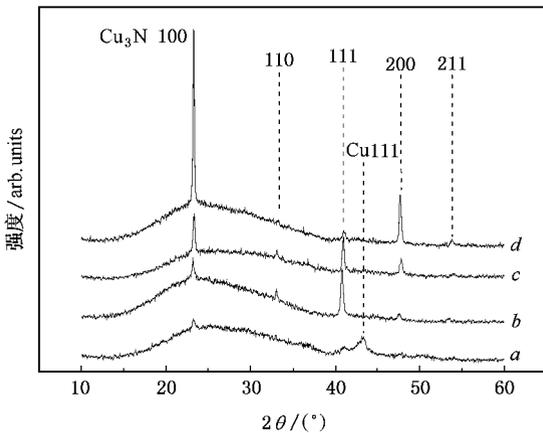


图3 不同 r 下薄膜的XRD图谱

表1 薄膜样品编号及沉积参量

样品编号	a	b	c	d
$r = N_2/[N_2 + Ar]$	1/10	1/2	3/4	1.0
其他条件	$P = 200W, T = 120^\circ\text{C}$			

3.3 薄膜的表面形貌及晶粒大小

由于薄膜样品中含有 Cu_3N 和Cu两相,因此,薄膜的颜色与这两相含量比密切相关.因为使用的靶材是黄铜,随着 Cu_3N 含量的增多,薄膜能够从Cu相的黄色一直变化到 Cu_3N 相的黑棕色.图4为不同 r 下制备的薄膜样品在 $1.0\ \mu\text{m} \times 1.0\ \mu\text{m}$ 范围内的AFM表面形貌图.可见,在不同条件下制备的薄膜都比较致密、均匀,但形貌特征与 r 的变化有着强烈的依赖关系, r 增大,薄膜的颗粒度明显增大.在 $r = 1/10$ 时,薄膜颗粒平均尺寸为 $50\ \text{nm}$ 左右,膜最高峰只有 $9.1\ \text{nm}$.当 $r = 3/4$ 时,薄膜颗粒平均尺寸达到近 $100\ \text{nm}$,膜最高峰为 $16.6\ \text{nm}$.在所观察范围内,薄膜的表面均方粗糙度由 1.181 ,升高到 1.373 .薄膜表面形貌变化的原因:一方面,由于 r 的增加,薄膜中 Cu_3N 增加,而Cu相减少,由于 Cu_3N 的晶格常数比Cu大,因此,成膜的表面粗糙度要大;另一方面,对于粒子或原子在薄膜表面生长成膜或刻蚀的双重机理来说,刻蚀作用在低 r 下比高 r 下要强,因为在较低的 r 下,Ar的浓度高,而Ar在膜表面仅具有刻蚀作用.较强烈刻蚀作用可以除去薄膜中部分弱结合,使膜结合紧密,颗粒相对变细,同时膜中空隙减少,使膜更加致密均匀.

由于AFM形貌只定性反映薄膜颗粒的大小,但其内部晶粒大小不能很好的体现,为此我们用Scherrer公式^[19]

$$D = K\lambda / [\beta \cos\theta]$$

估算了薄膜内 Cu_3N 晶粒的平均尺寸,其中 D 是晶粒尺寸, K 常数(铜靶,取近似值 0.89), λ 是X射线波长为 $0.154056\ \text{nm}$, β 是衍射线的半高宽度(单位:rad).我们得到了不同 r 下的 D 值,见表2.可见, Cu_3N 薄膜的晶粒尺寸随着 r 的增大而增大.这是随着 r 的增大,薄膜内小晶格常数的Cu晶粒比例减小,而大晶格常数的 Cu_3N 相应增加的缘故.

表2 Cu_3N 晶粒尺寸估算

样品编号	物相	(hkl)	$2\theta(^\circ)$	$\beta(^\circ)$	$D(\text{nm})$
b	Cu_3N	(111)	40.84	0.318	25
d	Cu_3N	(100)	23.22	0.204	39

3.4 氮化铜薄膜的光学性质

图5是不同 r 下沉积 Cu_3N 薄膜的UV-VIS透射光谱(图中给出了样品相应厚度).可见, Cu_3N 薄膜在

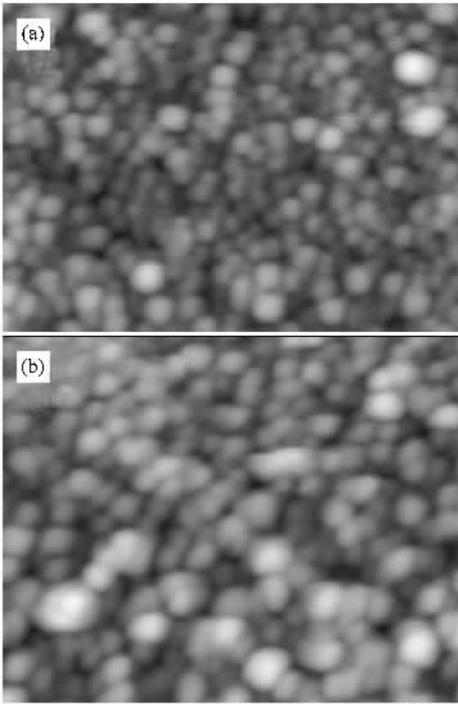


图 4 不同 r 下 Cu_3N 薄膜 AFM 形貌图 (a) $r = 1/10$ (b) $r = 3/4$

红外区都有很好的透射率,但在不同的 r 下有一定的变化.图 5 中曲线 a 由于沉积时 r 小,沉积薄膜中铜相的组分较高,呈现出了与金属薄膜类似 UV-VIS 谱:在可见光区有高透过率,而在紫光和红光区附近有相对较强的吸收,形成透射峰.由于薄膜中存在 Cu_3N 相,透射峰红移,并导致在红光区的透过率比紫光区高得多.比较图谱中四条曲线发现, Cu_3N 薄膜的 UV-VIS 透射谱出现了随着氮气分压的增大,薄膜在可见光区域的透射峰逐渐减弱,而红外区的透过率逐渐加强的规律,这是有由于薄膜中 Cu 相逐渐减少, Cu_3N 相逐渐增加造成的.

对于不同 r 下沉积的薄膜,根据所得薄膜透射光谱曲线,由 Tauc 方程^[20]可求得吸收系数 α 随光子能量 $h\nu$ 的变化关系,如图 6 所示.可见,在弱吸收区吸收系数 α 随光子能量 $h\nu$ 基本呈指数规律上升,但在强吸收区几乎表现为线性变化,接着,又有所下降.随着 r 的增大,吸收系数 α 随光子能量 $h\nu$ 的变化逐渐变得平缓.根据吸收系数 α 和光子能量 $h\nu$ 可得到薄膜的 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 关系,将其直线部分外延到 $h\nu$ 轴得到了薄膜的光学带隙 E_g ,如图 7.从图中可看出,在不同的 r 下,薄膜的光学带隙在 1.47—1.82 eV 之间(与其他研究者的实验结果接近^[15]).显然,光学带隙随 r 的增加而增大.原因是

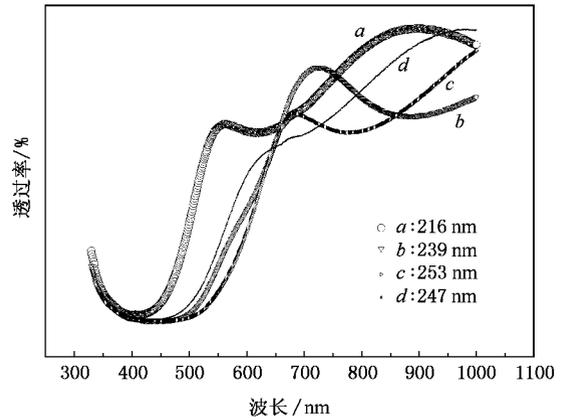


图 5 不同 r 下薄膜的 UV-VIS 谱

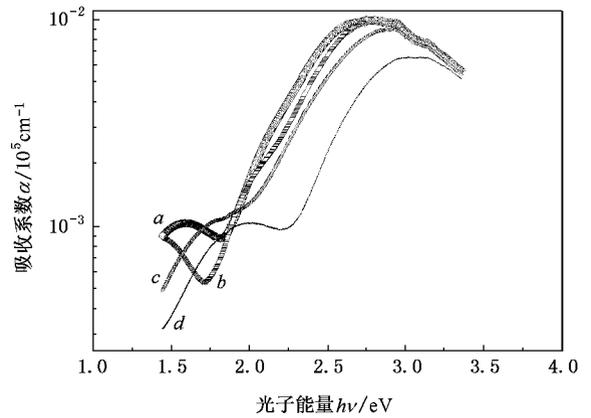


图 6 不同 r 下吸收系数 α 与光子能量 $h\nu$ 的关系曲线

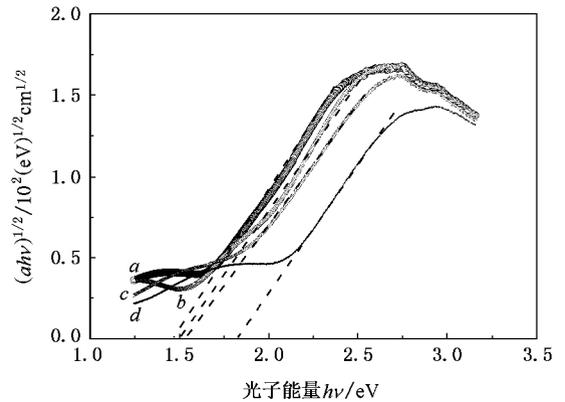


图 7 不同 r 下 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 关系曲线及光学带隙 E_g 的确定

在低的氮气气氛下,氮化铜薄膜的形成主要靠吸附氮原子插入铜原子的晶格形成 $\text{Cu}-\text{N}$ 键生长,沉积在薄膜表面仍有相当一部分的铜原子没有与氮结合,因此, Cu_3N 晶格的中心空位仍含有较多的铜原

子,这些填隙的 Cu 原子提供了弱局域化电子,而这些局域化电子相对以共价键结合的 Cu_3N 晶格上的电子来说,具有非局域性,它的存在使膜内电子态密度分布发生变化,导致薄膜的禁带宽度改变,此时薄膜具有半导体特性,光学带隙较小.当氮气的含量很高时,高浓度的氮氛围使得有足量的 N 原子在靶表面和基片表面与铜原子发生反应形成 Cu—N 键,导致薄膜中几乎不再存在铜相,形成相对较纯的绝缘氮化铜薄膜,薄膜的光学带隙较大.

4. 结 论

在不同的 r 和 P 下,使用反应射频磁控溅射制备了氮化铜薄膜.利用现代分析测试手段对 Cu_3N 薄膜的表面形貌、晶体结构和光学特性进行了表征

分析,得到如下结论:

1. 薄膜的沉积速率随 r 的增加略有增大,随着 P 的增加迅速增大;薄膜表面平整致密,颗粒均匀,晶粒尺寸在 30 nm 左右,并随着 r 的增大,薄膜内颗粒增大.

2. r 影响薄膜择优生长取向,在低 r 下,薄膜主要生长(111)晶面,随着 r 的增大,薄膜的择优生长由(111)晶面转向(100)晶面.

3. 薄膜的在紫光附近有较强的吸收,红光区域有高的透过率,其光学带隙 E_g 在 1.47—1.82 eV 之间,且 E_g 随 r 的增加而增大.

感谢中南大学物理科学与技术学院杨兵初教授在样品制备方面提供的实验条件.

- [1] Borsari D M , Grachev S , Presura C *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1823
- [2] Maruyama T , Morishita T 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 890
- [3] Du Y , Ji A L , Ma L B 2005 *J. of Crystal Growth* **280** 490
- [4] WEN Y , ZHAO J G , JIN C Q 2005 *Phys. Rev. B* **72** 214116
- [5] Wang J , Chen J T , Yuan X M *et al* 2006 *J. Cryst. Growth* **286** 407
- [6] Hahn U , Weber W 1996 *Phys. Rev. B* **53** 12684
- [7] Moreno-Armenta M G , Martínez-Ruiz A 2004 *Solid State Sci.* **6** 9
- [8] Yue G H , Yan P X , Wang J 2005 *J. Cryst. Growth* **274** 464
- [9] Juza , Robert , Hahn *et al* 1939 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **241** 172
- [10] Zachwieja U , Jacobs H 1990 *J. Less-Common Met.* **161** 175
- [11] Rainer C 2000 *Mikrochim. Acta* **133** 299
- [12] Yang L X , ZHAO J G , YU Y *et al* 2006 *Chin. Phys. Lett.* **23**

426

- [13] Maruyama T , Morishita T 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 4104
- [14] Nosaka T , Yoshitake M , Okamoto A 1999 *Thin Solid Films* **348** 8
- [15] Borsari D M , Boerm D O 2004 *Surf. Sci.* **548** 95
- [16] Fendrych F , Soukup L , Jastrabik L *et al* 1999 *Diamond Relat. Mater.* **8** 1715
- [17] WU Z G , ZHANG W W , BAI L F *et al* 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 1687 [in Chinese] 吴志国、张伟伟、白利峰等 2005 物理学报 **54** 1687]
- [18] Yue G H , Yan P X , Liu J Z *et al* 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 103506
- [19] Li S T 1990 *Elements of crystal X-ray diffraction* (Beijing : Industry of metallurgy press) P170 (in Chinese) [李树棠 1990 晶体 X 射线衍射学基础(北京:冶金工业出版社)第 170 页]
- [20] Tauc J , Grigorovici R , Vancu A 1966 *Phys. Status Solidi.* **15** 627

Effect of nitrogen pressure on structure and optical band gap of copper nitride thin films

Xiao Jian-Rong^{1,2,†} Xu Hui¹⁾ Li Yan-Feng¹⁾ Li Ming-Jun¹⁾

¹ *School of Physics Science and Technology, Central South University, Changsha 410083, China*

² *Department of Physics and Math., Guilin University of Technology, Guilin 541004, China*

(Received 20 June 2006; revised manuscript received 7 December 2006)

Abstract

Copper nitride (Cu_3N) thin films were deposited on glass substrates by reactive radio frequency magnetron sputtering under different radio frequency power (P) and nitrogen partial pressure (r ($r = \text{N}_2 / [\text{N}_2 + \text{Ar}]$)). The thickness, crystalline structure and surface morphology of films were characterized by profilometer, X-ray diffraction (XRD) and atomic force microscopy (AFM), respectively. The optical transmission spectrum was obtained by an ultraviolet-visible (UV-VIS) spectrophotometer and the optical band gap (E_g) was calculated. The results suggest that the films' deposition rate increases with P and r . The surface of the films reveals a compact structure, and the grain size of Cu_3N is about 30 nm. Meanwhile, with increasing r , the grain size and optical band gap of Cu_3N increase, of which E_g ranges from 1.47 to 1.82 eV, and the films' growth prefers the (111) direction at low r and the (100) direction at high r .

Keywords : copper nitride thin films, reactive radio frequency magnetron sputtering, crystal structure, optical band gap

PACC : 7820D, 6110, 8115

† E-mail : csu_xiaojianrong@yahoo.com.cn