

In 掺杂氮化亚铜薄膜的电学、光学和结构特性研究*

杜允^{1)2)†} 鲁年鹏²⁾ 杨虎³⁾ 叶满萍⁴⁾ 李超荣³⁾

1) (杭州电子科技大学信息工程学院, 杭州 310018)

2) (中国科学院物理研究所表面物理国家重点实验, 北京 100190)

3) (浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

4) (中国计量学院光学与电子科技学院, 杭州 310018)

(2013年3月9日收到; 2013年4月11日收到修改稿)

采用射频磁控溅射方法, 在低功率和低温条件下利用纯氮气作为反应溅射气体制备出不同 In 含量的三元氮化物 $\text{Cu}_x\text{In}_y\text{N}$ 薄膜. 研究发现 In 掺杂浓度对薄膜微结构、形貌、表面化学态以及光学特性有灵敏的调节作用. 光电子峰、俄歇峰、俄歇参数的化学位移变化从不同角度揭示了不同含量 In 掺杂引起的原子结合情况的变化. XPS 结果显示 In 含量小于 8.2 at.% 的样品形成了 Cu-In-N 键. 对 In 含量为 4.6 at.% 的样品进行 XRD 和 TEM 结构测试, 实验结果肯定了 In 原子填充到 Cu_3N 的反 ReO_3 结构的体心位置. 并且当 In 含量增至 10.7 at.% 时, 薄膜生长的择优取向从之前占主导地位的 (001) 方向转变为 (111) 方向. 此外, 随着 In 含量的增加, 薄膜的 $R-T$ 曲线从指数形式变为线性. 当 In 含量为 47.9 at.% 时, 薄膜趋于大温区恒电阻率材料, 电阻温度系数 TCR 仅为 $-6/10000$. 光谱测量结果显示 In 掺杂使得氮化亚铜掺杂薄膜的光学带隙从间接带隙变为直接带隙. 由于 Burstein-Moss 效应, 带隙发生蓝移, 从 1.02 eV 到 2.51 eV, 实现了带隙连续可调.

关键词: 三元氮化物, 薄膜, 光学特性, 氮化亚铜

PACS: 81.15.Cd, 68.55.Jk, 68.55.Nq

DOI: 10.7498/aps.62.118104

1 引言

具有反 ReO_3 结构、低分解温度的氮化亚铜 (Cu_3N) 半导体材料, 在光信息存储和大规模集成电路方面具有非常光明的应用前景^[1-3]. 最近, 该材料被报道亦可用于自旋电子器件、太阳能电池、燃料电池、磁隧道结等领域^[1,4-9], 因而该体系在国际上广受关注. 目前实验上, 不同方法如射频磁控溅射、直流溅射、离子辅助沉积、分子束外延等被用来制备 Cu_3N 薄膜, 并且薄膜热稳定性、结构、光学、电学等特性以及这些特性对生长参数的依赖关系也得到了广泛的研究^[2,3,10-19]. 但是, 该材料在沉积或测试时, 弱 Cu-N 键在高能粒子的作用下容易受到破坏, 从而极易造成材料的非理想化学配比和两相共存, 这使得已报导的材料特性存在很大的差异, 例如电阻率从 2.1×10^{-5} — $20 \Omega\text{m}$,

光学带隙从 0.8—1.9 eV^[5,10,12,20-23].

另外, 一些元素可填充到 Cu_3N 的反 ReO_3 结构中, 形成反钙钛矿的结构, 从而亦可使已报道的材料特性存在很大差异. Maruyama 和 Marushita^[10] 最早通过实验研究得到, 一定数量的 Cu 原子填充可增大 Cu_3N 晶格常数, 当晶格常数大于临界值 3.868 Å 时, 薄膜为导体, 当晶格常数小于 3.868 Å 时, 薄膜为半导体. Moreno-Armenta 等^[24] 采用第一性原理计算证明了在富 Cu 条件下比较容易获得晶格常数稍大且具有金属性的 Cu_4N 薄膜, 他们的理论结果与 Maruyama 和 Morishita 的实验结果完全相符. 最近, Cui 等课题组通过第一性原理计算了 Li, H, Pd 及过渡族原子对 Cu_3N 正八面体空隙的掺杂, 理论研究了 Cu_3NM_x 材料的结构稳定性、电学特性、磁学特性与掺杂原子的依赖关系^[25]. 实验上亦有 Li, H, Ti, Pd, Zn 原子掺杂 Cu_3N 薄膜的报

* 国家自然科学基金(批准号: 10904165, 51172272, 21103155) 和国家重点基础研究发展计划(973 计划)(批准号: 2012CB933002) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: duyun_2009@live.cn.

道^[26-33]. 但直至今今, 理论和实验上仍未有 In 原子掺杂 Cu₃N 的报道.

采用 In 原子掺杂 Cu₃N 主要还因为, 掺杂过程本身是一个极为复杂的过程, Cu₃N 掺杂更是一个新的领域. 掺杂原子能否掺入正八面体空隙中、掺杂原子会否替代 Cu 原子、掺杂原子以什么形式存在、掺杂后 Cu_xM_yN 材料的物性与掺杂原子的依赖关系如何等一系列问题都有待研究. 另外, InN 作为高速电子应用领域倍受瞩目的材料, 它是一种窄带隙、高电子亲和能的直接带隙六方材料, 具有低载流子浓度和高电子迁移率^[34-41], Cu₃N 进行 In 掺杂, 产生的薄膜必定会在结构、电学、光学等方面具有一些新颖的特性.

2 实验制备

利用射频磁控溅射方法在 Si (100) 衬底上制备不同 In 掺杂的氮化亚铜薄膜. 首先将用于沉积样品的衬底依次用洗洁精、丙酮、无水酒精和去离子水超声清洗 15 分钟, 然后将衬底放置在与靶表面平行并且相距 55 mm 的样品架上. 当真空腔内本底气压低于 6×10^{-6} mbar (1 bar = 10^5 Pa) 时, 向腔内通入流速为 7 sccm 的纯氮气 (99.99%), 共溅射纯 Cu 靶 (99.99%) 和其上的高纯 In (99.999%) 颗粒, 通过改变 In 在靶上的覆盖面积、覆盖位置, 在衬底上合成不同组分比的 Cu_xIn_yN 薄膜. 工作气压控制在 7×10^{-3} mbar, 预溅射与薄膜沉积过程分别维持 30 min. 沉积过程中衬底的温度控制在 ~ 333 K, 射频输入功率为 60 W.

Cu_xIn_yN 薄膜的化学成分和表面化学态分别采用能量色散 X 射线谱仪 (EDX, XL30 S-FEG) 和 X 射线光电子能谱仪 (XPS, XL30 S-FEG) 进行分析, XPS 方法使用的是 Al-K α 线 ($h\nu = 1486.6$ eV). X 射线衍射仪 (M18AHF, Cu K α , 1.5406 Å) 与透射电子显微镜 (Philips CM200-FEG) 被用来表征材料的微结构. 薄膜的电学特性采用传统的四探针法测量. 光学特性由光谱仪 (SpectraPro-500i) 进行测定.

3 结果与讨论

EDX 结果显示了不同 Cu_xIn_yN 薄膜的组分比, 如图 1 所示. 相对于 Cu, In 对 N 具有较强的束缚能, 少量的 In 掺杂使得薄膜中的 N 含量增加.

为了进一步了解薄膜的生长机理, 我们对不同 In 含量下的 Cu_xIn_yN 薄膜进行了 XRD 测试, 如图 2

所示. XRD 的结果表明薄膜的结晶取向与衍射峰峰强非常依赖于薄膜中 In 的含量. 在纯氮气、低气压、In 掺杂量比较少, 氮离子充分, Cu 与 N 能充分反应且形成的 Cu-N 键能避免高能粒子的轰击, 因此形成的 Cu₃N 相沿富氮面 (001) 生长. (001) 择优取向的 Cu₃N 晶相在薄膜中一直占主导地位 (如图 2(a)–(c)), 直到薄膜中 In 含量达到 10.7 at.%, 薄膜的择优取向从 (001), (002) 方向变为 (111) 方向, 并且此时只出现 Cu₃N (111) 衍射峰 (如图 2(d)). 类似的择优取向的变化在课题组之前氧和钨的掺杂研究工作中也被发现, 并且都发生在掺杂含量达到 ~ 10 at.%^[42,43] 时. 因此我们推测, 在不影响 Cu₃N 晶体结构的情况下, 氮化亚铜掺杂的杂质含量不易超过 10 at.%. 图 2(b) 样品相较于 2(a) (001) 衍射峰强, 半峰宽窄, 根据 Scherrer 公式, 应具有较大的颗粒尺寸, 公式计算的颗粒尺寸约为 21 nm. 另外, 应是一些 In 原子填充到了 Cu₃N 反 ReO₃ 结构的体心位置, Cu₃N 的 (001) 衍射峰的峰位随着薄膜中 In 含量的增加往低角度方向移动, 特别是对 In 含量为 4.6 at.% 的样品, Cu₃N (001) 衍射峰从 23.05° 明显移至 22.96°.

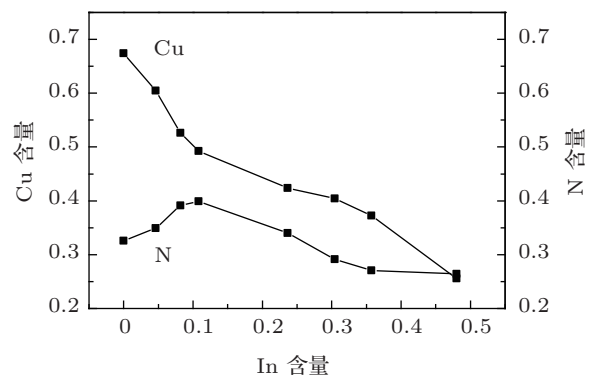


图 1 Cu_xIn_yN 薄膜中各组分含量

为了进行更进一步的微结构的研究, 对图 2(b) 样品进行高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 的测试, 如图 3 所示. 从 HRTEM 的暗场像中可以直接观察到尺寸在 2 nm 至 30 nm 的晶粒. TEM 结合 XRD 结果证明图 2(b) 样品是多晶薄膜. 另外, {001} 面之间的面间距从图 3 可以测出为 0.384 nm, 这比纯 Cu₃N 的晶格常数 0.3815 nm 稍大一点, 正与我们的 XRD 结果相符, 与之前实验上和理论上其它金属原子 (如 Cu, Pd) 掺杂结果也相符合. 刃位错、应力造成的晶格形变也在不同的选区 TEM 图像里出现, 我们推测这些微结构的变化将对样品的表面化学态、电学、光学等物性方面有极大影响.

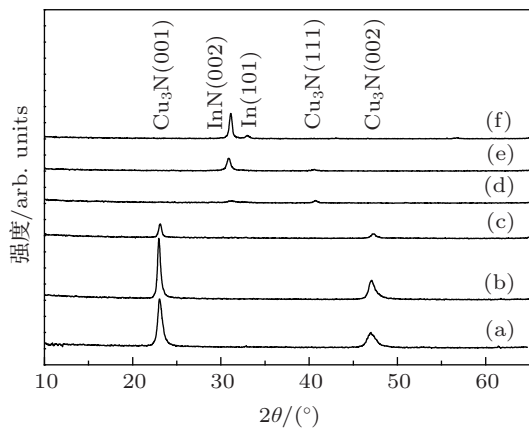


图2 不同铜含量下 $\text{Cu}_x\text{In}_y\text{N}$ 薄膜的 XRD 谱 (a) 0; (b) 4.6 at.%; (c) 8.2 at.%; (d) 10.7 at.%; (e) 23.6 at.%; (f) 47.9 at.%

$\text{Cu}_x\text{In}_y\text{N}$ 薄膜里元素的表面化学态可由 XPS 中内电子结合能 (BE) 的位移进行标定. Cu 2p, In 3d, N 1s 与 Cu 俄歇峰随 In 含量的变化如图 4 所示. 在理想化学配比的 Cu_3N 样品中 (如图 4(a)), Cu 的 $2p_{3/2}$ 峰位为 933.0 eV, 相比于中性 Cu 的 $2p_{3/2}$ 峰位向高能方向移动 0.3 eV, 0.3 eV 的化学位移意味着形成的 Cu-N 键非常弱. 归因于 $\text{Cu}_x\text{In}_y\text{N}$ 的形成, 随着薄膜中 In 含量增加, $\text{Cu}2p_{3/2}$ 的峰位往高能方

向移动, 当 In 含量增至 23.6 at.%, Cu 的 $2p_{3/2}$ 峰移至 933.3 eV. 对于 Cu 这类原子, 化学位移随化学态的改变并不是非常明显, 为了进一步确认 Cu 的化学价, 需借助 CuLMM 谱, 借助俄歇参数进行判断. 俄歇参数等于光电子结合能与俄歇电子动能之和, 它与激发源能量和静电无关. 对图 4(a)—(d) 对应样

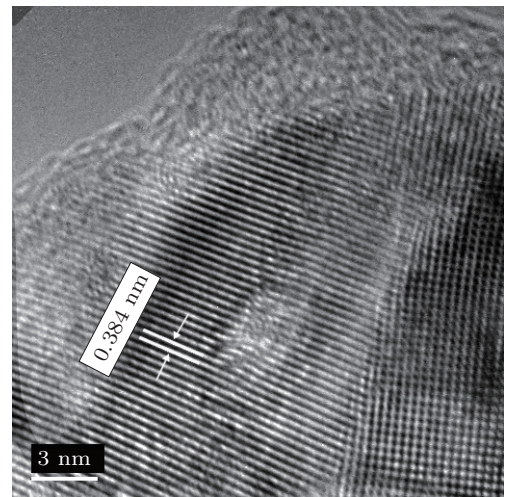


图3 铜含量为 4.6 at.% 的 $\text{Cu}_x\text{In}_y\text{N}$ 薄膜高分辨 TEM 图

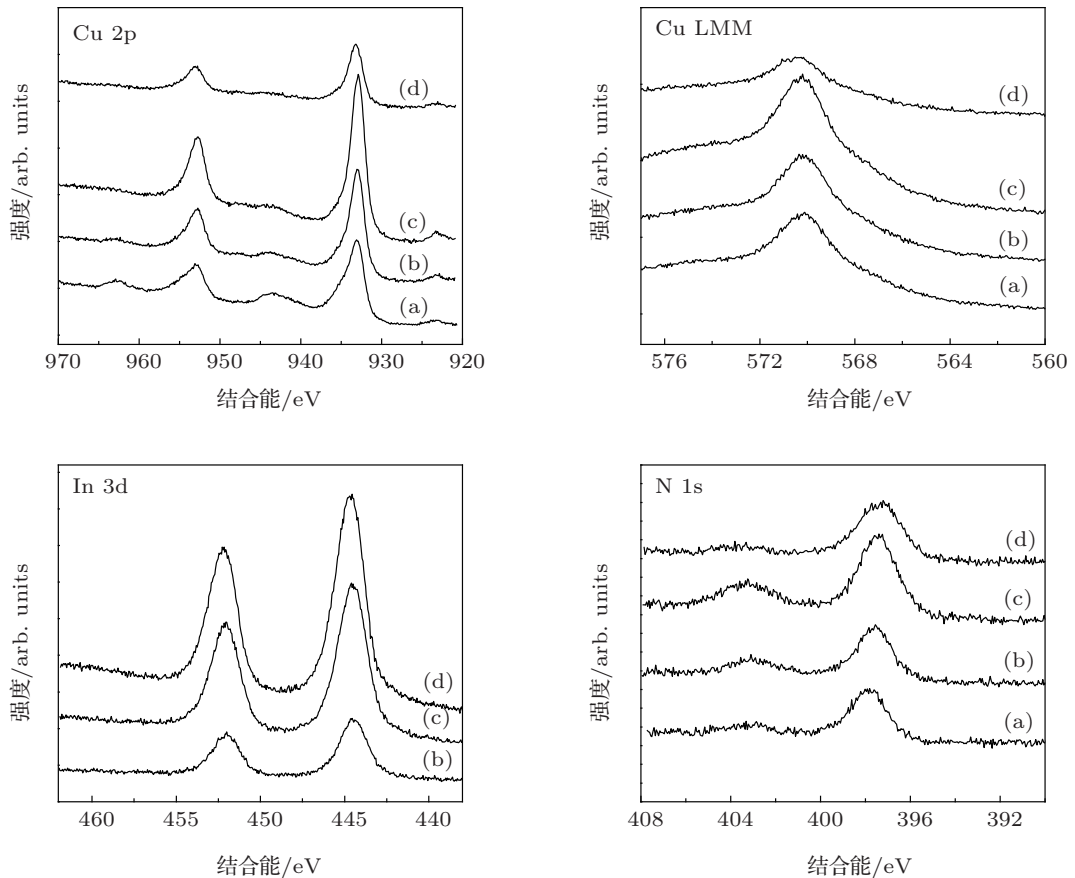


图4 不同铜含量下 $\text{Cu}_x\text{In}_y\text{N}$ 薄膜的 Cu 2p, In 3d, N 1s 和 Cu LMM 窄扫描谱 (a) 不含铜; (b) 4.6 at.%; (c) 8.2 at.%; (d) 23.6 at.%

品的俄歇参数进行计算, 结果分别为 1849.48 eV, 1849.43 eV, 1849.32 eV 和 1849.52 eV. 根据 XPS 参考资料 [44], Cu, Cu₂O, CuO 的俄歇参数数值分别为 1851.2 eV, 1849.8 eV, 1850.9 eV, 所以以上俄歇参数数值表明所有薄膜中 Cu 都处于一价态.

另一方面, 由于 In 含量的增加, In 3d_{5/2} 的光电子峰变得越来越强. 图 4(b) 样品的 In 3d_{5/2} 峰位在 444.5 eV 处, 其远大于 In 中性状态下 3d_{5/2} 峰的结合能 (443.8 eV). 图 4 中, 样品 (c), (d) 相对样品 (b) In 3d_{5/2} 的光电子峰位逐渐朝着高能的方向移动, 并且移至 444.7 eV, 接近于 InN 中 In 3d_{5/2} 的峰位 444.8 eV. 这意味着样品 (b), (c) 和样品 (d) 中 In 的化学环境是不一样的, In 含量为 23.6 at.% 的样品 (d) 中 In 倾向于形成了 InN, 而 In 含量为 4.6 at.% 样品 (b) 和 In 含量为 8.2 at.% 样品 (c) 中 In 倾向于形成了 Cu-In-N 键. 同时, 随着铜含量的增加, 高离化特性的 N 元素的 1s 峰从 397.9 eV 往低能方向逐渐移至 397.3 eV. 不管是 Cu 2p_{3/2}、In 3d_{5/2} 结合能的增大还是 N 1s 结合能的减小都可以归因于 Cu-In-N 键/In-N 键的形成或增加, 它们使得发射的光电子与离子中心的库仑相互作用增强了很多. 从上述分析可知, 光电子峰化学位移、俄歇峰化学位移、俄歇参数的化学位移变化从不同角度反映原子与周围原子结合的变化.

不同 In 含量的 Cu_xIn_yN 薄膜的电阻率随温度的变化关系 ($R-T$ 曲线) 如图 5 所示. 相比于课题组之前 Pd 掺杂氮化亚铜的工作 [33], Pd 含量达到 ~5 at%, 薄膜出现大温区恒电阻特性, 当 In 含量达到 4.6 at.% 时, $R-T$ 曲线仍保持指数形式, 呈现出半导体特性 (如图 5(a) 所示). 利用公式 $\rho = \rho_0 \exp(E_a/kT)$, 图 5(a) 样品的激活能 E_a 为 6.86 meV, 略小于理想化学配比 Cu₃N 的激活能 21.9 meV. 激活能的减小意味着 In 的掺入减小了 Cu₃N 半导体的带隙. 即便在 InN 占主导地位的 Cu_xIn_yN 薄膜中 (如图 5(b), (c) 所示), 薄膜始终未出现恒电阻特性, 但是薄膜的 $R-T$ 曲线已趋于线性, 利用公式 $\rho = \rho_0[1 + \alpha(T - T_0)]$ 对图 5(b), (c) 的样品进行了计算, 它们的电阻温度系数 TCR(α) 分别为 -11/10000 和 -6/10000. 图 5(c) 的样品从室温降到 5 K, 电阻率仅从 3.3×10^{-4} 升至 4.5×10^{-4} Ωm , 电阻率的变化很小, 样品趋于大温区恒电阻率材料, 至少可以说明 Cu_xIn_yN 存在具有成为大温区恒电阻率材料的潜力. Cu_xIn_yN 薄膜的导电现象是由其复杂的导电机理决定的, 导电机理主要可以看

成是两种导电过程共存与竞争的结果: 一种是通过 Cu_xIn_yN 通道的半导体导电过程, 另一种是通过 Cu/In 通道的金属导电过程.

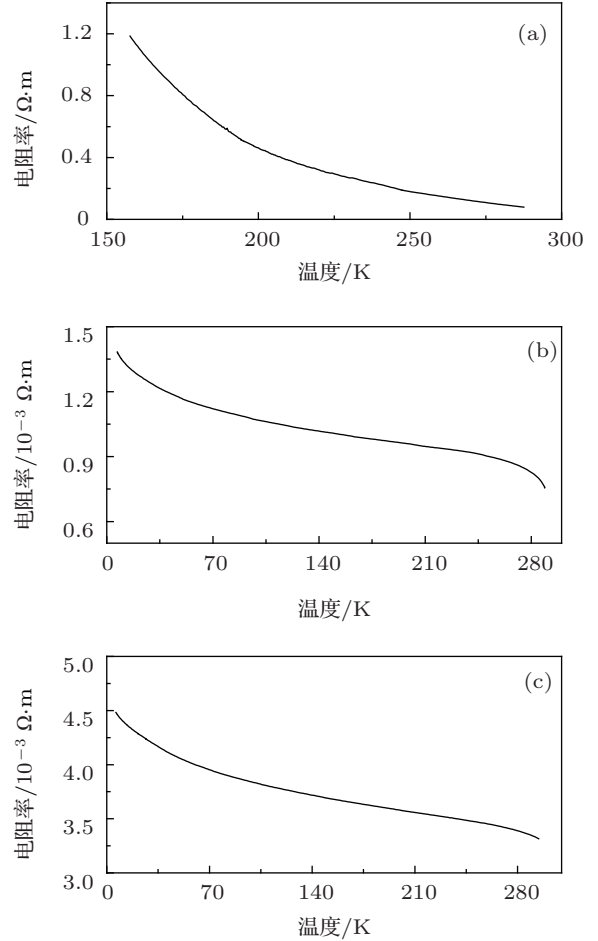


图 5 不同 In 含量的 Cu_xIn_yN 薄膜的电阻率随温度的变化关系 (a) 4.6; (b) 30.4; (c) 47.9

图 6 显示了不同的 Cu_xIn_yN 薄膜的光透射特性, 基本吸收边随着薄膜中 In 含量的增加逐渐往短波长方向移动, 掺杂浓度的改变实现了光学带隙的连续可调. 为了进一步研究 Cu_xIn_yN 薄膜的光学带隙随 In 含量的变化关系, 我们给出了 Cu_xIn_yN 薄膜吸收系数和光子能量的变化关系, 如图 7 所示. 确定光学带隙时, 利用 Tauc 公式 [45],

$$(\alpha hv)^m = A(hv - E_g), \quad (1)$$

其中, α 为吸收系数, A 为常数, h 为普朗克常量, hv 为光子能量, E_g 为光学带隙, m 为常量, 对于直接带隙半导体, 常量 $m = 2$, 对于间接带隙半导体, 常量 $m = 0.5$. 通过线性拟合, 如图 7 虚线所示, 化学配比的 Cu₃N 样品 (如图 7(a) 所示), $(\alpha hv)^{1/2}$ 正比于 hv , 倾向为间接带隙材料, E_g 为 1.02 eV. 而图 7(b), (c) 中对应的 In 掺杂样品, $(\alpha hv)^2$ 正比于 hv , 更倾向于

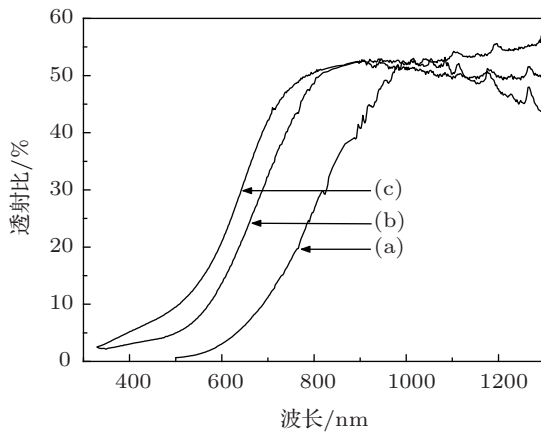


图 6 不同铜含量下 $\text{Cu}_x\text{In}_y\text{N}$ 薄膜的透射谱 (a) 0; (b) 19.8 at.%; (c) 26.5 at%

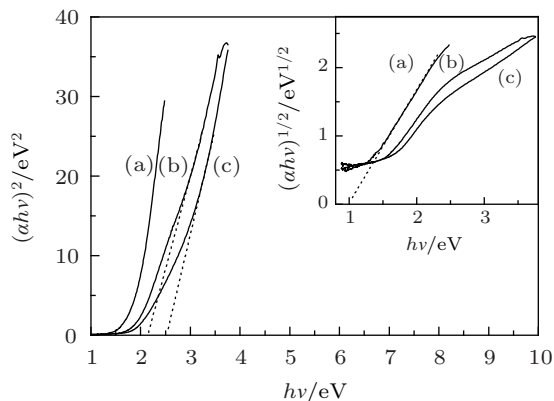


图 7 不同铜含量下 $\text{Cu}_x\text{In}_y\text{N}$ 薄膜的吸收光谱 (a) 0; (b) 19.8 at.%; (c) 26.5 at.%

直接带隙材料, E_g 分别为 2.16 eV, 2.51 eV. 一般取曲线线性部分的切线, 延伸到 $\alpha hv = 0$ 时的 hv 就是带隙. 我们推测这种光学带隙的蓝移主要与 Burstein-Moss 效应有关. 根据 Burstein-Moss 效应, 对 n 型 Cu_3N 半导体进行重电子掺杂, 费米能级进

入导带, 光吸收跃迁过程只能在价带态和费米能级附近及以上的导带空态之间发生, 以致有效光学带隙增大. 这种效应在导带曲率比较大、有效质量很小的铜氮化物材料中特别显著 [46]. 另外, 掺杂导致氮化亚铜带隙类型改变亦是在本篇中首次报道, 这一结果预示着氮化亚铜掺杂薄膜可能具有新颖的光电特性, 在光电子学领域有一定的应用潜力.

4 结论

利用射频磁控溅射方法, 通过改变靶材中 In 和 Cu 的配比, 在低功率密度和低沉积速率的条件下我们成功制备了不同 In 含量的三元氮化物 $\text{Cu}_x\text{In}_y\text{N}$ 薄膜. XRD 结构分析发现, 薄膜生长的择优取向非常依赖于 In 的掺杂浓度, In 含量达到 10.7 at.% 时, 薄膜的择优取向从之前的 (001) 方向转变为 (111) 方向. 对 In 含量为 4.6 at.% 的样品, XRD 和 TEM 结果肯定了 In 原子填充到 Cu_3N 的反 ReO_3 结构的体心位置. 此外, In 掺杂浓度还严重影响了表面化学态、电学与光学性质. 随着 In 含量的增加, 光电子峰、俄歇峰、俄歇参数的化学位移变化从不同角度反映原子与周围原子结合的变化. XPS 结果显示 In 含量为 4.6 at.% 和 8.2 at.% 的样品倾向于形成了 Cu-In-N 三元氮化物. 随着 In 含量的增加, 薄膜的 $R-T$ 曲线从指数形式变为线型, 当 In 含量为 47.9 at.% 时, 薄膜接近大温区恒电阻率材料, 电阻温度系数 TCR 仅为 $-6/10000$. 随着 In 含量从 0 增加到 26.5 at.%, 薄膜的带隙类型从间接带隙变为直接带隙, 并且由于 Burstein-Moss 效应, 带隙发生蓝移, 光学带隙实现了从 1.02 eV 到 2.51 eV 的连续可调.

- [1] Asano M, Umeda K, Tasaki A 1990 *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** 1985
- [2] Maruyama T, Morishita T 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 890
- [3] Nosaka T, Yoshitake M, Okamoto A, Ogawa S and Nakayama Y 2001 *Appl. Surf. Sci.* **169** 358
- [4] Maya L 1993 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **282** 203
- [5] Maya L 1993 *J. Vac. Sci. Technol.* **A11** 604
- [6] Cremer R, Witthaut M, Neuschütz D, Trappe C, Laurenzis M, Winkle O, Kurz H 2000 *Mikrochim. Acta* **133** 299
- [7] Navio C, Alvarez J, Capitan M J, Camarero J, Miranda R 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 263112
- [8] Navio C, Capitan M J, Alvarez J, Yndurain F, Miranda R 2007 *Phys. Rev. B* **76** 085105
- [9] Borsa D M, Grachev S, Presura C, Boerma D O 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1823
- [10] Maruyama T, Morishita T 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 4104
- [11] Liu Z Q, Wang W J, Wang T M, Chao S and Zheng S K 1998 *Thin Solid Films* **325** 55
- [12] Kim K J, Kim J H, Kang J H 2001 *J. Cryst. Growth* **222** 767
- [13] Du Y, Ji A L, Ma L B, Wang Y Q, Cao Z X 2005 *J. Cryst. Growth* **280** 490
- [14] Yue G H, Yan P X, Wang J 2005 *J. Cryst. Growth* **274** 464
- [15] Pierson J F 2002 *Vacuum* **66** 59
- [16] Nosaka T, Yoshitake M, Okamoto A, Ogawa S, Nakayama Y 1999 *Thin Solid Films* **348** 8
- [17] Ghosh S, Singha F, Choudhary D, Avasthia D K, Ganesanb V, Shahb P, Gupta A 2001 *Surf. Coat. Tech.* **142** 1034
- [18] Mikula M, Búć D, Pinčík E 2001 *Acta Physica Slovaca* **51** 35
- [19] Ji A L, Huang R, Du Y, Li C R, Wang Y Q, Cao Z X 2006 *J. Cryst. Growth* **95** 79
- [20] Zachwieja U, Jacobs H 1990 *J. Less-Common Met.* **161** 175

- [21] Juza R, Rabenau A, Anorg Z 1956 *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie Chem.* **285** 212
- [22] Wang D Y, Nakamine N, Hayashi Y 1998 *J. Vac. Sci. Technol.* **A16** 2084
- [23] Borsa D M, Boerma D O 2004 *Surf. Sci.* **548** 95
- [24] Moreno-Armenta M G, Martínez-Ruiz A, Takeuchi N 2004 *Solid State Sci.* **rr6** 9
- [25] Cui X F, Soon A, Phillips A E, Zheng R K, Liu Z W, Delly B, Ringer S P, Stampfl C 2012 *J. Magnetism and Magnetic Mater.* **324** 19
- [26] Moreno-Armenta M G, Lopez W, Takeuchi N 2007 *Solid State Sci.* **9** 166
- [27] Gulo F, Simon A, Kohler J, Kremer R K 2004 *Agew. Chem. Int. Ed.* **43** 2032
- [28] Zachwiecha U, Jacobs H 1991 *J. Less-Common Met.* **170** 185
- [29] Blucher J, Bang K 1989 *Mater. Sci. Eng.* **A117** L1
- [30] Hayashi Y, Ishikawa T, Shimokawa D 2002 *J. Alloys Compd.* **330–332** 348
- [31] Pierson J F, Horwat D 2008 *Scr. Mater.* **58** 568
- [32] Gao L, Ji A L, Zhang W B, Cao Z X 2011 *J. Cryst. Growth* **321** 157
- [33] Ji A L, Du Y, Lei G, Cao Z X 2010 *Phys. Status Solidi A* **207** 2769
- [34] Davydov V Y, Klochikhin A A, Seisyan R P, Emtsev V V, Ivanov S V, Bechstedt F, Furthmüller J, Harima H, Mudryi A V, Aderhold J, Semchinova O, Graul J 2002 *Phys. Status Solidi B* **229** R1
- [35] Wu J, Walukiewicz W, Yu K M, Ager III J W, Haller E E, Lu H, Schaff W J, Saito Y, Nanishi Y 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3967
- [36] Arnaudov B, Paskova T, Paskov P P, Magnusson B, Valcheva E, Monemar B, Lu H, Schaff W J, Amano H, Akasaki I 2004 *Phys. Rev. B* **69** 115216
- [37] Gwo S, Wu C L, Shen C H, Chang W H, Hsu T M, Wang J S, Hsu J T 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 3765
- [38] Klochikhin A A, Davydov V Y, Emtsev V V, Sakharov A V, Kapitonov V A, Andreev B A, Lu H, Schaff W J 2005 *Phys. Rev. B* **71** 195207
- [39] Ahn H, Shen C H, Wu C L, Gwo S 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 201905
- [40] (in Chinese) [汤晨光, 陈涌海, 王占国 2009 物理学报 **58** 3416]
- [41] (in Chinese) [叶凡, 蔡兴民, 王晓明 2007 物理学报 **56** 2342]
- [42] Ji A L, Du Y, Li C R, Cao Z X 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 252
- [43] Du Y, Huang R, Song R, Ma L B, Chen L, Li C R, Cao Z X 2007 *J. Mater. Res.* **22** 3052
- [44] (in Chinese) [吴正龙 2009 现代仪器 **1** 58]
- [45] Mikula M, Ceppan M, Kindernay J, Buc D 1999 *Czech. J. Phys.* **49** 393
- [46] Wu J, Walukiewicz W, Shan W, Yu K M, Ager J W, Haller E E, Hai L, Schaff J W 2002 *Phys. Rev. B* **66** 201403

Electrical, optical properties and structure characterization of In-doped copper nitride thin film*

Du Yun^{1)2)†} Lu Nian-Peng²⁾ Yang Hu³⁾ Ye Man-Ping⁴⁾ Li Chao-Rong³⁾

1) (Information Engineering School, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)

2) (State Key Laboratory for Surface Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

3) (School of Sciences, Zhejiang Sec-Tech of University, Hangzhou 310018, China)

4) (College of Optical and Electronic Technology, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

(Received 9 March 2013; revised manuscript received 11 April 2013)

Abstract

Thin films of ternary compounds $\text{Cu}_x\text{In}_y\text{N}$ were grown on Si (100) wafers by RF magnetron cosputtering at a low temperature, low power and pure N_2 environment. The effect of In incorporation on the structure and physical properties of copper nitride was obvious, which was evaluated by characterizing the film chemical bonding state, structure, electrical and optical properties. In XPS, shift of binding energy, Auger peak and Auger chemical parameters all reflected the chemical changes in the environment. For samples with In content below 8.2 at.%, either the BE increasing of Cu 2p_{3/2} and In 3d_{5/2} or the decreasing of N1s could mainly contribute to the Cu-In-N bond formation. For the $\text{Cu}_x\text{In}_y\text{N}$ sample with 4.6% In, indium atoms were consistently confirmed to be incorporated into the body center of Cu_3N anti- ReO_3 structure as shown by XRD and TEM. The strong (001) preferred orientation of copper nitride crystalline phase was kept predominant in the films until the In content goes up to 10.8 at.%, the texture changed to (111) orientation. The R - T curves of $\text{Cu}_x\text{In}_y\text{N}$ films changed from typical exponential to linear with increasing In. Near constant electrical resistivity in a large temperature range with small TCR of $-6/10000$ was investigated in the $\text{Cu}_x\text{In}_y\text{N}$ sample with 47.9 at.% In. Moreover, the optical band gap, due to Burstein-Moss effect, was investigated to enhance from 1.02 to 2.51 eV with the In content increasing from 0% to 26.53%, accompanied with band-gap transition from direct to indirect.

Keywords: ternary nitride, thin film, optical properties, copper nitride

PACS: 81.15.Cd, 68.55.Jk, 68.55.Nq

DOI: 10.7498/aps.62.118104

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10904165, 51172272, 21103155), and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2012CB933002).

† Corresponding author. E-mail: duyun_2009@live.cn.