氮化铜薄膜制备中氮气比例对其结构及微观力学性能的影响

龚鹏[1]，范真[1,2]，丁建宁[1,3]，程广贵[1]，袁宁一[3]，凌智勇[1]
（1. 江苏大学 微纳米研究中心，镇江 212013；2. 江苏理工学院 机械工程学院，常州 213001；
3. 常州大学 低维材料微纳器件与系统中心，常州 213164）

[摘 要] 采用射频磁控溅射方法在玻璃基底上制备氮化铜薄膜，研究了氮氩混合气体中的氮气比例对薄膜择优生长取向、表面晶粒尺寸和微观力学性能的影响。结果表明：低氮气比例时，薄膜的纳米力学性能比较差；随着氮气比例的增加，氮化铜薄膜的择优生长晶面从(111)晶面转变为(100)晶面，晶粒尺寸变小，显微硬度增加，弹性模量则是先增加，后减小。

[关键词] 氮化铜薄膜；射频磁控溅射；微结构；纳米力学
[中图分类号]TG174.444 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2013)05-0015-04

Effect of Nitrogen Partial Pressure on the Structure and Micro-mechanical Properties of Cu_3N Films

GONG Peng[1], *FAN Zhen*[1,2], *DING Jian-ning*[1,3], *CHENG Guang-gui*[1], *YUAN Ning-yi*[3], *LING Zhi-yong*[1]
(1. Micro and Nano Science and Technology Research Center, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 2. School of Mechanical Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China; 3. Center of Low-dimensional Materials Micro-nano Devices and Systems, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

[**Abstract**] Copper nitride thin films were prepared on silicon glass substrates by means of RF magnetron sputtering deposition, and then the effects of nitrogen partial pressure in a fixed-total N_2-Ar mixture sputtering gas flow on the preferential crystalline orientation, the size of surface grain and micro-mechanical properties were investigated. It is showed that when the nitrogen partial pressure is low, the nano-mechanical property of the thin film is poor. As nitrogen partial pressure improves the preferential orientation transforms from plane (111) to plane (100), the crystalline grain size shrinks and the elastic modulus first increases but then decreases.

[**Key words**] copper nitride thin film; r. f. magnetron sputtering; micro structure; nano-mechanical

近年来，氮化铜(Cu_3N)因其在光存储器件和高速集成电路方面的应用前景而备受瞩目。氮化铜晶胞呈反三氧化铼(anti-ReO_3)简立方结构[1]，晶格常数和生长晶向会随着氮气压强和溅射功率等制备参数的改变而发生变化[2]。室温条件下的氮化铜薄膜呈棕红色，性质稳定[3]，但是当薄膜在真空中被加热到350 ℃时，就会分解成氮气和铜[4—6]。Nosaka 等人[7]发现，氮化铜薄膜在分解过程中的再结晶作用能使薄膜中的铜原子在膜层的结构中规则排列，对宽波段光线的反射率较分解之前产生显著变化，这种特性使氮化铜薄膜具备作为光记录介质材料的基本条件。

氮化铜薄膜可以通过多种方法制备，如直流等离子体氮化法[8]、离子束辅助沉积法[9]、直流辉光放电法[10]、射频反应磁控溅射法[11]、低压射频等离子体喷射法[12]、脉冲激光反应沉积法[13]、多弧直流磁控溅射法[14]等。磁控溅射法具有薄膜沉积速度较快、成膜质量较好等优点，因此氮化铜薄膜的制备多选用这种方法[15—17]。

目前对氮化铜薄膜的研究主要集中在薄膜的电学、光学及热分解性质方面，而关于其微观力学性能受氮气比例影响的研究少见报道[18]。文中采用射频磁控溅射法制备氮化铜薄膜，研究沉积参数中的氮气比例对薄膜成分、结构和微观力学性能的影响。

[收稿日期]2013-04-25；[修回日期]2013-05-17
[基金项目]国家自然科学基金项目(51272033)
[作者简介]龚鹏(1988—)，男，河南驻马店人，硕士生，主攻纳米材料。
[通讯作者]范真(1960—)，女，江苏苏州人，博士，教授，主要研究方向为微纳米摩擦与表征。

1　实验

1.1　氮化铜薄膜制备

以玻璃片作为基底材料,沉积前,依次用丙酮、无水乙醇和去离子水进行超声清洗,之后在高纯氮气气氛中烘干。铜靶材纯度为99.99%。

利用机械泵和分子泵将反应腔的本底真空抽至8.0×10^{-4} Pa,溅射功率为50 W。反应前,先通入高纯氩气(99.999%),电离产生的氩离子轰击铜靶15 min进行预溅射。然后,同时通入高纯氩气和高纯氮气(纯度均为99.999%),总流量为40 mL/min(标况下)。保持气体总流量不变,利用气阀改变混合气体中的氮气比例r(氮气占混合气体的体积分数),在r分别为30%,60%,90%的气氛下溅射30 min,获得三种不同的样品,后文依次称样品1、样品2和样品3。

1.2　测试分析

1) 利用Ambios xp-2台阶轮廓仪测量薄膜厚度。

2) 利用D/max2500VB3+/PC型X射线衍射仪测定三种样品的物相组成,对结晶质量进行分析。

3) 利用场发射扫描电镜分析薄膜表面形貌。

4) 采用纳米力学测试系统(Hystrion公司)进行纳米力学性能测试,测试所用针尖为曲率半径25 nm的Berk针尖,记录每个压痕点的载荷-位移曲线,每个试样测试5次,取平均值。

2　结果及讨论

2.1　薄膜的微观结构

图1为三种氮气比例下制备的氮化铜薄膜的X射线衍射谱。可以看出,氮气比例为30%时,出现了最强的Cu_3N(111)晶面衍射峰和较弱的Cu_3N(100)及(200)晶面衍射峰;氮气比例增加到60%时,Cu_3N(100)和(200)晶面衍射峰强度增加,Cu_3N(111)晶面衍射峰的强度明显减弱;当氮气比例达到90%时,Cu_3N(100)晶面衍射峰强度最大,(111)和(200)等晶面衍射峰的强度与氮气比例60%时相差不大。由此表明,氮氩混合工作气氛中的氮气分压对Cu_3N薄膜择优生长具有较明显的影响:在低氮分压条件下,Cu_3N薄膜沿(111)晶面择优生长;随着氮分压增大,薄膜转变为沿Cu_3N(100)晶面择优生长。

相关文献表明[17—20],影响溅射过程中薄膜择优生长的因素主要为铜和氮原子的密度与动能。本研究中,样品与靶之间的距离固定,而铜靶材溅射出的铜原子的动能大小固定,且正比于靶间电势,同时温度、真空度等条件都没有发生改变,所以薄膜的择优生长取向由氮原子的迁移率和动能唯一决定。低氮比例时,能够到达基底的高能氮原子密度小,不易吸附插入Cu原子晶格形成Cu—N键和富氮的(100)面,因此薄膜沿富含铜原子的(111)晶面择优生长,富铜(111)面生长速度较快。氮气比例增大后,具有较大动能的氮原子密度增大,它们到达基底,与铜原子结合产生大量的Cu—N键,根据最低自由能晶面优先生长的原则,薄膜易于沿富氮的(100)晶面生成。另外,从图1中还可以看出,样品1的(111)面衍射峰半高宽最窄,说明晶粒最大,与后文的SEM测试结果一致。

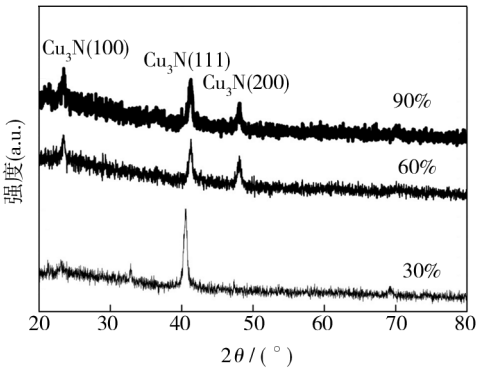
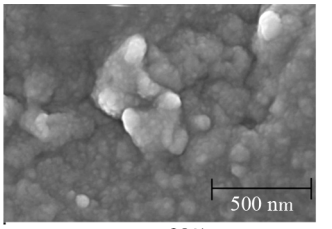


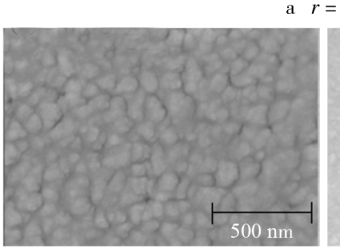
图1　不同氮气比例下所得氮化铜薄膜的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of copper nitride films with different N_2 partial pressure

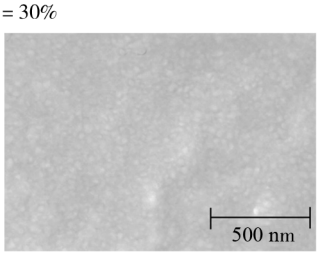
三种氮气比例下制备的氮化铜薄膜的微观形貌如图2所示。可以看出,随着氮气比例的增加,沉积薄膜的晶粒粒度减小。据文献报道,氮化铜薄膜晶粒尺寸不仅与氮气比例有关,而且会随着氮气流量的增加而先减小,后增大[21]。在已有关于磁控溅射方法沉积氮化铜薄膜的文献中,薄膜的溅射沉积时间均为15 min



a　r = 30%



b　r = 60%



c　r = 90%

图2　不同氮气比例下所得氮化铜薄膜的SEM形貌

Fig. 2 SEM photographs of copper nitride films with different N_2 partial pressure

左右,薄膜表面颗粒分布均匀,晶粒度适中。本文溅射时间达到 30 min,氮气比例较低时,薄膜表面质量较差,表面结构致密;随着氮气比例增加,薄膜晶粒明显减小,而且表面均匀。

2.2　薄膜的微观力学性能

图 3 分别为三种氮气比例下制备的氮化铜薄膜样品的载荷-深度曲线,压入过程中选用“10 s 加载-10 s 卸载”的加载模式。台阶仪测得的薄膜厚度为 2 μm,

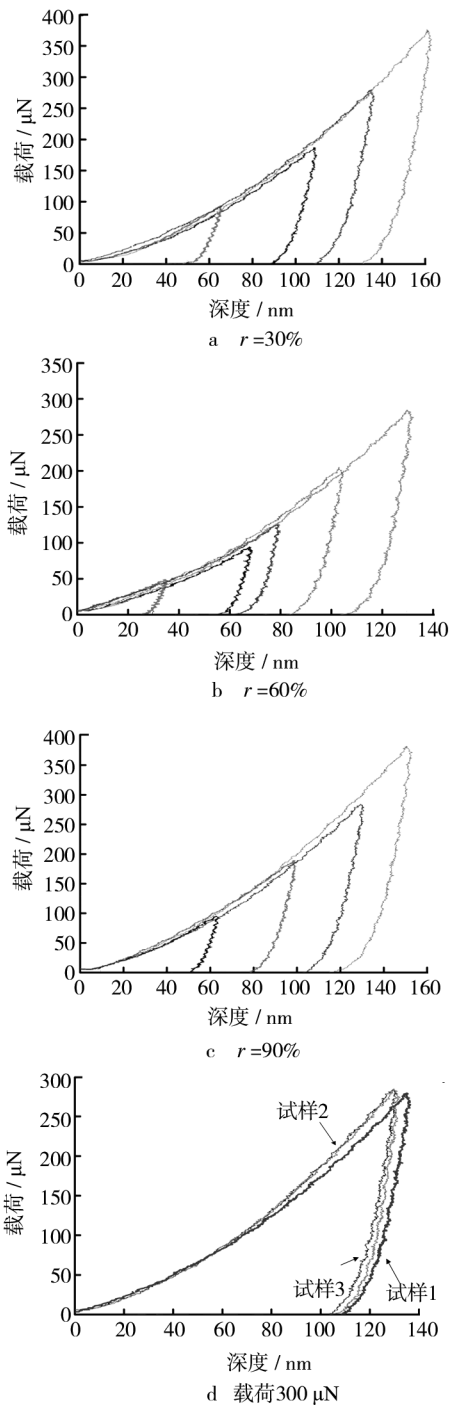


图 3　氮化铜薄膜纳米压痕载荷-深度曲线

Fig. 3 Load-depth curves of copper nitride films

压入深度符合 Oliver & Parr 所报道的可不考虑基底影响的“1/10 准则”[22]。根据文献[23],软膜/硬基材料在纳米压入过程中,若压入深度小于薄膜厚度,则材料弹塑性变形全部发生在薄膜内部,基底不发生变形。因此,本文不考虑基底变形对实验结果的影响。对样品 2 进行压入测试时,首先使用了 50 μN 的小载荷,发现随着载荷的增大,载荷-深度曲线基本吻合,说明薄膜蠕变深度很小,对硬度值的影响可忽略不计。曲线均在加载段吻合较好,表明制备的样品表面均匀。在加载初始阶段,针尖压入较快,随着压入深度的增加,针尖与样品的接触面积加大,加载段的斜率随之增加。卸载后,薄膜的残余压入深度较大,表明材料在压入过程中的塑性变形分量较大。

通常采用塑性变形能来表征塑性变形的分量,具体是对压痕曲线进行积分,获得加载、卸载曲线与坐标轴围成的封闭区域的面积。本文用 h_f/h_{max}(h_f 为残余压入深度,h_{max}为最大压入深度)表征塑性变形在压入过程中的比重,如图 4a 所示,最大载荷为 300 μN 时,样品 1,2,3 的 h_f/h_{max}值分别为 0.788,0.771 和 0.760,可见随着制备过程中氮气比例的增加,样品的塑性变形在整个压入过程中所占的分量逐渐减小,与此同时,如图 4b 所示,最大压入深度也逐渐由 136 nm 减小至 130 nm。图 4c 给出了三种样品在载荷为 300 μN 时的硬度,可见随着氮气比例的增加,薄膜的硬度逐渐增大,这与 h_f/h_{max}及 h_{max}的变化规律刚好相反。分析可见,结合 h_f/h_{max}值和 h_{max},可以定性地表征材料的硬度特性。

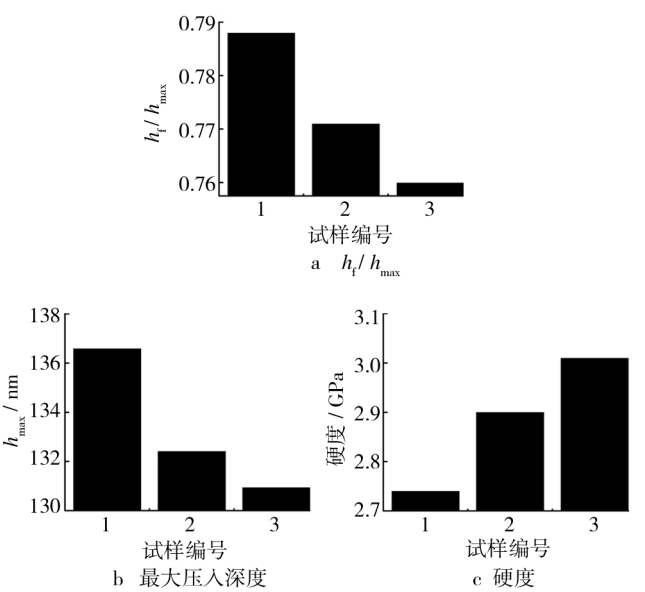


图 4　载荷为 300 μN 时的压痕特性

Fig. 4 Indentation characterizations under 300 μN

表 1 所示为三种样品在几种不同载荷作用下测得的纳米力学性能,可见随着氮气比例的增加,氮化铜薄

膜的硬度提高,弹性模量则是先增大,后减小。就单个样品而言,由于尺寸效应的影响,其硬度随压入深度的增加而逐渐减小,弹性模量值则只发生很小变化。这主要是由于测得的硬度和弹性模量分别与接触面积的1次方和1/2次方成反比,同时材料的弹性模量是反映材料抵抗变形的能力,对于给定的材料,其弹性模量应该为一恒定值。此外,在晶粒较大的薄膜的压入实验中,压头所接触的材料表面产生大量几何位错,从而产生表面应变梯度,使硬度随载荷或压入深度的增加而减小。由测试结果可知,虽然样品2的硬度值不是最大,但是其抵抗变形的能力却最强。

表1 三种样品在载荷作用下的纳米力学性能

Tab.1 Nano-mechanical properties under different loads

样品	最大载荷 /μN	硬度 /GPa	弹性模量 /GPa	接触刚度 /(μN·nm^{-1})
样品1	100	3.62	62.91	11.41
	200	3.20	58.99	15.96
	300	2.74	60.28	21.66
	400	2.67	61.83	26.13
样品2	50	4.87	98.84	13.89
	100	3.84	77.16	14.87
	200	3.59	81.68	23.35
	300	2.90	80.89	28.55
样品3	100	3.93	68.48	14.60
	200	3.80	68.77	18.57
	300	3.01	68.06	23.59
	400	3.04	71.58	28.57

根据图1的XRD分析,随着氮气比例的增加,薄膜在生长过程中生成(111)晶面的同时,还有(100)和(200)晶面生成,即薄膜由单一晶面结构向多种晶面结构混合共存转变。面心立方晶体的密排面是(111),体心立方晶体的密排面包含(100),相比之下,面心立方晶体在压力作用下更容易发生位错滑移,所以其综合力学性能也较体心立方结构稍差。样品2和样品3的结构为体心立方和面心立方的混合体,这是它们的纳米力学性能优于样品1的原因。

3 结论

1)混合气氛中的氮气比例影响薄膜择优生长面。在氮气比例较低时,薄膜沿(111)晶面择优生长;氮气比例增加时,薄膜择优生长面变为(100)晶面。

2)氮气比例影响薄膜表面的晶粒尺寸,氮气比例越高,晶粒越大。

3)随氮气比例的增加,薄膜的纳米硬度增大,弹性模量则是先增加,后减小。

[参 考 文 献]

[1] YU Wen, ZHAO Jing-geng, JIN Chang-qing. Simultaneous Softening of Cu_3N Phonon Modes along the T_2 Line under Pressure: A First-principles Calculation[J]. Physics Review B, 2005, 72(21): 41161—41168.

[2] MARUYAMA T, MORISHITA T. Copper Nitride Thin Films Prepared by Radio-frequency Reactive Sputtering[J]. Journal of Applied Physics, 1995, 78(6): 4104—4107.

[3] NOSAKA T, YOSHITAKE M, AKIO O, et al. Copper Nitride Thin Films Prepared by Reactive Radio-frequency Magnetron Sputtering[J]. Thin Solid Films, 1999, 348(1): 8—13.

[4] XIAO Jian-rong, LI Yan-wei, JIANG Ai-hua. 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] WANG Dao-yuan, NAKAMINE N, HAYASHI Y. Properties of Various Sputter-deposited Cu_3N Films[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1998, 16(4): 2084—2092.

[6] MAYA L. Copper Nitride Thin Films Prepared by dc Sputtering[J]. Materials Research Society Symposium Proceedings, 1993, 282: 203—208.

[7] NOSAKA T, YOSHITAKE M, OKAMOTO A, et al. Thermal Decomposition of Copper Nitride Thin Films and Dots Formation by Electron Beam Writing[J]. Applied Surface Science, 2001, 169: 358—361.

[8] BLUCHER J, BANG K, GLESSEN B C. Preparation of the Metastable Interstitial Copper Nitride, Cu_4N, by d. c. Plasmation Nitriding[J]. Materials Science and Engineering A, 1989, 117: L1—L3.

[9] ASANO M, UMEDA K, TASAKI A. Cu_3N Thin Film for a New Light Recording Media[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1990, 29(10): 1985—1986.

[10] MAYA L. Covalent Nitrides for Maskless Laser Writing of Microscopic Metal Lines[J]. Materials Research Society Symposium Proceedings, 1993, 282: 203—207.

[11] MARUYAMA T, MORISHITA T. Copper Nitride and Tin Nitride Thin Films for Write-once Optical Recording Media [J]. Applied Physics Letters, 1996, 69(7): 890—891.

[12] FENDRYCH F, SOUKUP L, JASTRABY'KA L, et al. Cu_3N Films Prepared by the Low-pressure R. F. Supersonic Plasma Jet Reactor Structure and Optical Properties[J]. Diamond and Related Materials, 1999, 8: 1715—1719.

[13] SOTO G, DIAZ J A, DE LA CRUZ W. Copper Nitride Films Produced by Reactive Pulsed Laser Deposition [J]. Material Letters, 2003, 57: 4130—4133.

[14] 吴志国,张伟伟,白利峰,等. 纳米Cu_3N薄膜的制备与性能[J]. 物理学报,2005,54(4):1687—1692.

(下转第31页)

护性膜层[8]，同时固体颗粒的冲击使表面不断裸露出新基体，进一步加速了腐蚀的进行，因此该条件下为均匀的全面腐蚀。当 pH 值增大时，浆料中 OH^- 浓度增加，基体表面有机会形成 $Fe(OH)_2$ 保护性膜层，使基体的腐蚀速率降低。图 6 中的 EDS 分析亦表明，随着 pH 值的升高，腐蚀表面的 O 含量增高，表明发生了氧化。

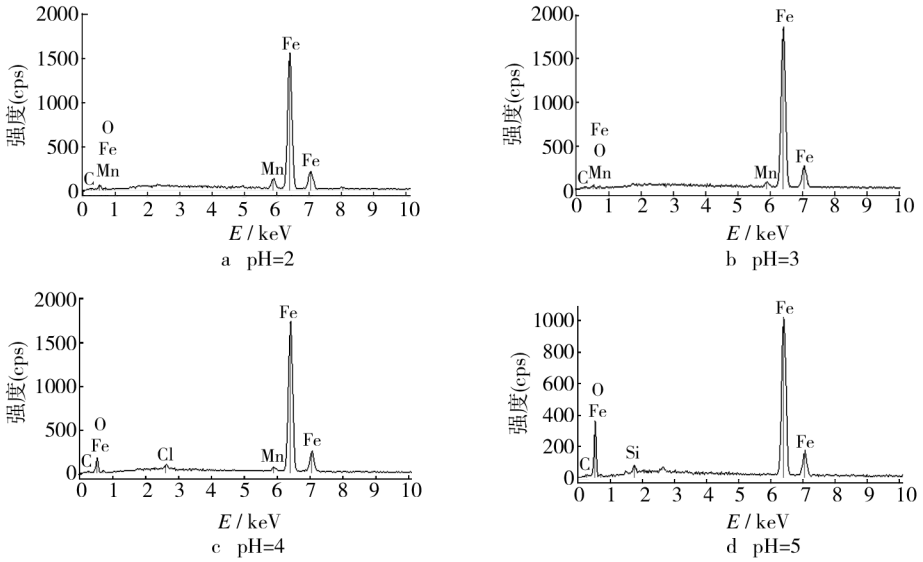


图 6　各腐蚀表面的 EDS 分析

Fig. 6 The EDS analysis of the corrosion surfaces

3　结论

1）在含有 10% 石英砂的 3.5% NaCl 溶液中，随着溶液 pH 值的升高，N80 钢的冲刷腐蚀速率降低。

2）当冲蚀料浆的 pH 值为 2 和 3 时，N80 钢的腐蚀主要为均匀腐蚀；随着 pH 值的升高，N80 钢表面发生了氧化。

[参 考 文 献]

[1] 张业圣，赵明亮. 石油管市场前景展望(上)[J]. 钢管，2007，36(2)：1—6.

[2] 杨武. 腐蚀科学技术的应用和实效案例[M]. 北京：化学工业出版社，2006.

[3] 李平全. 油气田生产开发期套管的损坏原因分析《油套管标准研究、油套管失效分析及典型案例-2》[J]. 钢管，2006，35(5)：53—59.

[4] MSDSEN B W. Measurement of Erosion-corrosion Synergism with a Slurry Wear Test Apparatus[J]. Wear，1988，123(2)：127—142.

[5] 赵会友，陈华辉，邵荷生，等. 几种钢的腐蚀冲蚀磨损行为与机理研究[J]. 摩擦学学报，1996，16(2)：112—119.

[6] 李平. 酸性液固两相流中不锈钢冲刷腐蚀行为的研究[D]. 武汉：华中科技大学，2006.

[7] 李宝彦，朱晏萱，毕启玲. 油管钢在 H_2S 溶液中的腐蚀研究[J]. 油气田地面工程，2008，27(2)：23—26.

[8] 张红，杜翠薇，齐慧滨，等. pH 值对热镀锌汽车板和 IF 钢基板在 NaCl 溶液中电化学行为的影响[J]. 腐蚀与防护，2009，30(7)：45—48.

(上接第 18 页)

[15] YUE Guang-hui，YAN Peng-xun，LIU Jin-zhang. Copper Nitride Thin Film Prepared by Reactive Radio-frequency Magnetron Sputtering[J]. Journal of Applied Physics，2005，98(10)：103506—103513.

[16] GHOSH S，SINGH F，CHOUDHARY D，et al. Effect of Substrate Temperature on the Physical Properties of Copper Nitride Films by R. F. Reactive Sputtering [J]. Surface and Coatings Technology，2001，142/143/144：1034.

[17] 肖剑荣，徐慧，李燕锋，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—4173.

[18] 肖剑荣，蒋爱华. 氮化铜薄膜的研究[J]. 材料导报，2009，23(11)：115—117.

[19] 袁晓梅，王君，吴志国，等. 射频磁控溅射法制备 Cu_3N 薄膜及其性能研究[J]. 人工晶体学报，2006，35(3)：635—640.

[20] 岳光辉，闫鹏勋. 氮化铜薄膜的制备及其物理性能[J]. 人工晶体学报，2005，34(1)：149—154.

[21] PIERSON J F. Structure and Properties of Copper Nitride Films Formed by Reactive Magnetron Sputtering[J]. Vacuum，2002，66：59—64.

[22] OLIVER W C，PHARR G M. An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments[J]. Journal of Materials Research，1992，7(6)：1564—1583.

[23] 张天林. 纳米压入技术中基底和针尖效应的研究[D]. 合肥：中国科学技术大学，2008.