等离子体增强磁控溅射沉积碳化硅薄膜的化学结构与成膜机理

孙文立 徐 军* 陆文琪

(大连理工大学物理与光电工程学院, 三束材料改性教育部重点实验室, 辽宁 大连 116023)

摘要: 以 CH_4 和 Ar 为工作气体, 单晶硅为溅射靶, 通过微波电子回旋共振(MW-ECR)等离子体增强非平衡磁控溅射方法在不同的 CH_4 流量和沉积温度下制备了 $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 薄膜. 利用傅里叶变换红外(FT-IR)光谱, X 光电子能谱(XPS)和纳米硬度仪等表征方法研究不同沉积参数下薄膜的化学结构、化学配比和硬度的变化. 结果表明: 室温(25 $^{\circ}\text{C}$)下随 CH_4 流量由 $5\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ 增加到 $45\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ (标准状态)时, 薄膜中 Si— CH_2 键, C—H 键含量逐渐增加, Si—H 键变化不明显; 膜中 C 原子百分比由 28%增至 76%, Si 原子百分比由 62%降至 19%. 当 CH_4 流量为 $15\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 随沉积温度的升高, 薄膜中 Si 和 C 原子百分比含量分别为 52%和 43%, 且基本保持不变; 膜中 Si—H 键和 C—H 键转化为 Si—C 键, 薄膜的显微硬度显著提高, 在沉积温度为 600 $^{\circ}\text{C}$ 时达到 29.7 GPa. 根据分析结果, 提出了室温和高温下 $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 薄膜生长模型.

关键词: 等离子体增强磁控溅射; $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 薄膜; FT-IR; 化学结构; 硬度; 成膜机理

中图分类号: O646; O484.1; TB43

Chemical Structure and Growth Mechanism of $\text{a-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ Films Prepared by Plasma Enhanced Magnetron Sputtering

SUN Wen-Li XU Jun* LU Wen-Qi

(Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Ministry of Education, School of Physics and Optoelectronic Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023, Liaoning Province, P. R. China)

Abstract: Hydrogenated amorphous silicon carbide ($\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$) films were prepared by microwave electron cyclotron resonance (MW-ECR) plasma enhanced unbalance magnetron sputtering with a silicon target and CH_4 as Si and C sources, respectively. The influence of CH_4 flow rate and the deposition temperature on the chemical structure, stoichiometry, and hardness were investigated by Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and nano-indentation. The results indicated that, as the CH_4 flow rate increased from 5 to $45\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ (standard state), the amount of Si— CH_2 groups and C—H groups increased constantly, but the number of Si—H groups did not change. The atomic concentration of C increases from 28% to 76% while Si decreases from 62% to 19%. The amount of Si—H and C—H groups in the deposited films decreases dramatically while the Si—C bonds and the hardness of the resultant films increase with an increase in deposition temperature at a constant CH_4 flow rate. The atomic concentrations of Si and C remain almost constant at about 52% and 43%, respectively. The hardness of the deposited films with a constant CH_4 flow rate of $15\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ increases to 29.7 GPa at a deposition temperature of 600 $^{\circ}\text{C}$. We propose a growth mechanism for the $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ films at room temperature (25 $^{\circ}\text{C}$) and at high temperature based on the characterization results.

Key Words: Plasma enhanced magnetron sputtering; $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ film; FT-IR; Chemical structure; Hardness; Film growth mechanism

Received: January 18, 2010; Revised: March 30, 2010; Published on Web: June 11, 2010.

*Corresponding author. Email: xujun@dlut.edu.cn; Tel: +86-411-84708384 ext. 8202.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (60576022, 50572012).

国家自然科学基金(60576022, 50572012)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

非晶碳化硅($a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$)薄膜以其良好的光电、热稳定和机械性能而在太阳能电池, 发光二极管, 像感器及高温半导体等领域有着广泛的应用^[1-4]. 目前 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ 薄膜常用的制备方法有化学气相沉积(等离子体增强化学气相沉积(PECVD), 热丝化学气相沉积(HFCVD)等)^[5-7]和磁控溅射^[8-11]. 各种化学气相沉积制备方法一般是高温下利用含 Si(如 SiH_4 、 Si_2H_6 等)和含 C(如 CH_4 、 C_2H_2 等)气体反应得到氢化非晶碳化硅薄膜. 这种方法具有面积大, 均匀性好等优点. 磁控溅射一般采用 SiC 陶瓷烧结靶或者 C 靶和 Si 靶作为溅射靶, Ar 气作为溅射气体, 在掺入氢气的情况下, 可以得到含 H 非晶碳化硅薄膜, 这种薄膜制备方法相对比较简单, 但是均匀性有待提高.

无论化学气相沉积还是磁控溅射制备碳化硅薄膜, Si—H、C—H 等含氢基团的引入一方面会影响薄膜的化学结构及性能, 另一方面也会影响薄膜的生长机制, 在相对较低的温度下就可以制备性能较好的薄膜^[12]. 如 Kerdiles 等^[13]曾利用纯氢气作为溅射气体以 C 和 Si 作为溅射靶, 在 300 °C 下就制备了纳米晶碳化硅薄膜. 可见, 含 H 基团在碳化硅薄膜制备中有着关键性的作用. 但是, 在碳化硅薄膜合成过程中, 各种元素间反应的微观机制及含 H 基团在此过程中所起的作用, 目前还没有发现相关的文献报道.

微波电子回旋共振(MW-ECR)等离子体具有工作气压低, 离化率高等特点. Ar 和 CH_4 混合气体 MW-ECR 放电产生的等离子体含有大量的 Ar^+ , CH_3^+ , CH_3^+ , H^+ , H^+ 等激活基团及离子. 本文在 MW-ECR 等离子体增强下, 利用 Si 靶, CH_4 和 Ar 混合气体作为工作气体制备 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ 薄膜, 主要研究 CH_4 流量及沉积温度对薄膜化学结构和机械性能的影响, 并初步探讨薄膜成膜机理.

1 实验方法

本实验所采用的薄膜沉积设备是大连理工大学三束实验室自行研制的 MW-ECR 等离子体增强非平衡磁控溅射系统^[14]. 采用 p 型单晶硅(晶向: $\langle 100 \rangle$, 电阻率: $10\text{--}20\ \Omega\cdot\text{cm}$, 厚度: $(520\pm 20)\ \mu\text{m}$ 作为基片; 沉积前硅片依次经丙酮(纯度 $\geq 99.5\%$), 酒精(纯度 $\geq 99.7\%$)和去离子水超声清洗各 5 min, 然后用 N_2 吹干放入真空室基片台. 以高纯单晶硅作为溅射靶(靶直径为 70 mm), 以甲烷(99.999%)和氩气(99.999%)作为工作气体. 基片采用红外石英加热管

表 1 薄膜沉积参数

Table 1 Thin film deposition parameters

Sample No.	U/V	$\text{CH}_4\text{:Ar}$ flow rate *	$T/^\circ\text{C}$	t/min
1	-260	15:20	25	60
2	-260	15:20	200	90
3	-260	15:20	400	90
4	-260	15:20	600	90
5	-260	5:20	25	60
6	-260	25:20	25	60
7	-260	35:20	25	60
8	-260	45:20	25	60

*flow rate in $\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$

加热, 用热电偶测温. 在本底真空为 $5.0\times 10^{-3}\ \text{Pa}$ 时, 加温至所需温度, 通入反应气体并调节反应气压至 0.3 Pa, 进行磁镜场微波放电^[15], 微波功率为 800 W, 在 MW-ECR 放电稳定后, 硅靶上加射频(13.56 MHz)负偏压进行磁控靶放电. 放电稳定后, 打开挡板开始薄膜沉积. 具体沉积参数(U : 靶偏压, T : 沉积温度, t : 沉积时间)列于表 1.

为分析不同沉积参数下制备薄膜的结构和性能, 采用美国尼高利(Nicolet)公司生产的智能型 AVATAR360FT-IR 红外光谱仪通过透射法对样品进行结构分析(扫描范围: $400\text{--}4000\ \text{cm}^{-1}$, 扫描次数: 32 次, 扫描步长: $2\ \text{cm}^{-1}$); 采用 Thermo ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪对样品进行表面成分分析和深度剖析(Ar 离子枪测试参数为 3 kV, $1\ \mu\text{A}$); 采用 MTS Nano-indentation XP 纳米硬度仪对样品进行硬度分析(测试模式: CSM 模式, 深度分辨率: 1 nm).

2 结果及讨论

2.1 不同沉积参数所制备薄膜 FT-IR 分析

图 1 是室温下改变 CH_4 流量所制备薄膜的傅

图 1 室温下不同 CH_4 流量下制备薄膜的红外光谱
Fig.1 FT-IR spectra of films deposited with different CH_4 flow rates at room temperature

里叶变换红外(FT-IR)光谱. 由图可以看出, 样品的红外吸收区主要集中在 500–1300、1900–2300 和 2700–3200 cm^{-1} 三个波段. 其中位于 785 cm^{-1} 附近的吸收峰对应于 Si—C 键, 1000 cm^{-1} 附近的吸收峰是 Si—CH₂ 键^[12,16–17]和 Si—O^[12,17–19]键, 位于 2100 及 2880 cm^{-1} 附近的吸收峰分别对应于 Si—H 键和 C—H 键^[16–17]. 随着 CH₄ 流量的增加, 薄膜吸收峰有以下变化: (1) CH₄ 流量为 5 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 在 660 cm^{-1} 附近出现一个较明显的 Si—H_n 键^[18]的吸收区. (2) 1000 cm^{-1} 附近吸收峰相对强度先是减小, 在 CH₄ 流量为 15 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 时达到最小, 后又逐渐增大; C—H 键吸收峰逐渐增强. 上述规律可以解释为: 基片上, 硅与甲烷等离子体中的 CH₃ 基团的反应是一个 Si 原子取代 CH₃ 基团中的 H 原子而与 C 原子化合的过程. 此过程除了跟 Si 和 CH₄ 的相对含量有关外, 还与 CH₄ 的电离率、沉积速率及基片的沉积温度有关. 在室温条件下, 当 CH₄ 流量为 5 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 时, Ar 气的相对含量较高, 在靶偏压不变的情况下, 此时靶的溅射速率最高, 气相中的 Si 原子含量大于 CH₃ 基团的含量; Si 原子除了与 CH₃ 基团反应外, 还会形成 Si—Si 键和 Si—H_n 键, 以致出现了约 660 cm^{-1} 处 Si—H_n 键的吸收峰. 此外多余的 Si 原子还会与本底真空中的残余 O₂ 反应形成 Si—O 键, 而 Si—O 键在 1000 cm^{-1} 附近有一个强烈的伸缩振动吸收峰, 因此, 此时 1000 cm^{-1} 附近的吸收峰是 Si—CH₂ 键和 Si—O 键振动吸收叠加的结果并且 Si—O 键振动吸收峰是主要的, 后面 XPS 分析结果也证实此时薄膜中的 O 含量大于 9.7%. 在 CH₄ 流量为 15 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 时, Si 原子与 CH₃ 基团含量相对平衡, 使 Si 原子可以充分取代 CH₃ 基团中的 H 形成更多的 Si—C 键, 从而生成的 SiC—H₂ 键和 Si—O 键的几率大大降低, 致使 1000 cm^{-1} 附近相应吸收峰的强度变弱. 当 CH₄ 流量继续增加至 35 和 45 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 气相中的 CH₃ 基团个数大于 Si 原子, 富余的 CH₃ 基团因为与 Si 原子反应不够充分, 从而薄膜中形成较多的 Si—CH₂ 键, 这使得 SiC—H₂ 键吸收峰又开始变强, XPS 结果显示甲烷流量分别为 15、25、35 和 45 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 对应薄膜中的 O 含量分别是 5.4%、6.7%、5.0% 和 4.9%, 低于甲烷流量为 5 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 时的 O 含量(9.7%), 说明此时 1000 cm^{-1} 附近的峰主要是 Si—CH₂ 键吸收峰.

根据上述红外光谱结果, 下面初步探讨 MW-ECR 等离子体增强磁控溅射沉积 a-Si_{1-x}C_xH 薄膜的

成膜机理. CH₄ 在 MW-ECR 放电过程中会产生大量的 CH₃ 活性基团, 这些活性基团和 Si 靶溅射产生的 Si 原子到达基片表面后, 会首先发生(1)式所示的元反应, 生成 Si—C—H₃, 然后 Si—C—H₃ 上的 H 原子逐渐被解离并被 Si 原子替代, 形成 Si₂—C—H₂、Si₃—C—H 和 Si₄—C, 被取代的 H 原子以 H₂ 从薄膜中析出, 如(2)–(5)式所示. 除了上述元反应过程外, 还会发生 Si 原子与 H 原子结合成 Si—H 键的反应; 但由位于 2100 cm^{-1} 处的 Si—H 键吸收峰的强度随 CH₄ 流量的增加变化不明显可以看出, 在室温下, CH₃ 基团与 Si 原子反应并解离 H 原子的元反应是主要的.

上列元反应可以初步解释室温下 MW-ECR 等离子体增强磁控溅射沉积 a-Si_{1-x}C_xH 薄膜的成膜过程, 我们下一步将利用发射光谱等离子体诊断方法, 研究薄膜生长表面附近各种激活基团的种类及密度和能量分布, 从而进一步完善这一成膜机理, 为制备高质量的 SiC 薄膜打下理论基础.

图 2 是在 CH₄ 流量为 15 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 时不同沉积温度下制备薄膜的 FT-IR 图谱. 此图中红外吸收峰强度随沉积温度的变化规律更加明显: 随着沉积温度升高, 位于约 785 cm^{-1} 处的 Si—C 键吸收峰相对强度逐渐增加, 位于约 1000 cm^{-1} 处的 Si—CH₂ 键、2100 cm^{-1} 处的 Si—H 以及 2880 cm^{-1} 处的 C—H 键吸收峰相对减弱; 在沉积温度为 600 °C 时, 只出现位于 789 cm^{-1} 处 Si—C 键的明显吸收峰和 1000 cm^{-1}

图 2 不同沉积温度的薄膜傅里叶变换红外光谱
Fig.2 FT-IR spectra of films deposited at different temperatures

处的肩峰, 其他的吸收峰基本上看不到. 这种变化规律可以解释如下: (1) CH_4 流量为 $15 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 硅靶溅射的硅原子数和 CH_3 基团数达到了一个相对较好的配比, 在室温下 Si 原子和 C 基团都得到了充分的反应. (2) 随着温度的增高, 一方面, 运动到基片上的各种粒子在自身能量和基片温度所对应的能量的作用下, 发生表面扩散及表面迁移的概率增大, 造成沉积速率减小; 另一方面, 在高温下, 除了会发生(1)–(5)的元反应外, 薄膜生长表面的 Si—H 键和 C—H 键开始断裂, 发生以下元反应:

(1)–(8)式即是升高温度时 $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ 薄膜形成的微观机制模型. 与室温下发生的反应相比, 高温状态下增加了 Si—H 键和 C—H 键发生断裂并形成 Si—C 键过程, 伴随着 H 原子的进一步析出, 薄膜中更多的 Si 原子与 C 原子键合, 形成更多的 Si—C 无规网络结构, 这不仅在 FT-IR 分析结果上得到了体现, 以下 XPS 及硬度测试结果也证实了这一点. 波数为 1000 cm^{-1} 处的吸收峰强度随沉积温度的升高而降低, 主要由(7)式所示的 Si— CH_2 的脱氢元反应引起, 进一步说明室温下当 CH_4 流量等于或大于 $15 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 此峰主要为 Si— CH_2 键吸收峰.

2.2 不同沉积参数所制备薄膜的 XPS 分析

图 3 给出了 SiC 的 XPS 全元素谱线. 从图中可以看出, 薄膜中主要的元素为 Si 和 C, 此外还有一定数量的 O, 以及少量的 Ar 和微量的 N, O 和 N 主要来自本底真空中残余气体, 因为 O 比 N 更易于与 Si 反应, 使得薄膜中的 O 元素明显高于 N 元素. 少量的 Ar 是来自深度剖析时 Ar 离子枪的注入作用.

为定量讨论薄膜中各元素的含量, 我们对 Si、C

图 3 SiC 薄膜的 XPS 全谱

Fig.3 XPS survey spectrum of SiC film

图 4 不同沉积参数下薄膜中各元素的相对含量

Fig.4 Relative contents of elements deposited at different parameters

和 O 三种元素的谱峰进行了高分辨 XPS 测试. 经对各元素的谱峰进行不同的灵敏度因子校正后, 得到了薄膜中各元素的相对含量如图 4 所示. 由图 4(a) 可以看出, 随着 CH_4 流量由 $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 增加到 $45 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 薄膜中的 C 元素相对含量由 28% 上升至 76%, Si 相对含量由 62% 下降到 19%. CH_4 分压增加一方面造成 Si 靶溅射率减小, 使膜中的 Si 元素变少; 另一方面气相中的 CH_3 基团增加, 使膜中的 C 元素含量增加. 二者总的效果是薄膜中 C 含量增加, Si 含量减少, 这和前面 FT-IR 结果是一致的. 由于 XPS 并不能测出薄膜中 H 含量的多少, 但是结合红外光谱可以知道, 随着 C 元素的增加, 薄膜中的 H 含量是越来越多的. 图 4(b) 是 CH_4 流量为 $15 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 薄膜中各元素的含量随沉积温度的变化. 由图可以看出, 薄膜中 Si 和 C 元素的相对含量随温度升高基本上保持恒定, 分别为 52% 和 43%; 即薄膜中 Si 和 C 的相对含量只取决于 CH_4 气体的分压及 Si 靶溅射速率, 而和沉积温度无关.

图 5 给出了 CH_4 流量为 $15 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 时不同温度下沉积薄膜的 Si 2p 和 C 1s XPS 谱解谱结果. 其中图 5(a) 和 5(b) 是沉积温度分别为 25 和 600 °C 时

图5 不同沉积温度下薄膜的 Si 2p 和 C 1s XPS 谱解谱

Fig.5 Deconvolution of Si 2p and C 1s XPS spectra of films deposited at different temperatures

Si 2p 的解谱, 共分为三部分: 99.4 eV 处的 Si—H_n 键, 100.4 eV 处的 Si—C 键和 101.6 eV 处的 Si—O—C 键^[20-24]. 从图中可以看出, 在沉积温度升高时, Si—H_n 键含量显著减少, 由室温下的 7.4% 降至 600 °C 下的 2.6%; Si—O—C 键含量也有稍微的降低, 由室温下的 9.2% 降至 600 °C 下的 7.2%. 图 5(c) 和 5(d) 是 C 1s 分别在 25 和 600 °C 下的解谱, 共分为两个部分: 283.3 eV 处的 C—Si 键, 284.6 eV 处的 C—H_n 键^[20-24]. 由图可以看出, 随沉积温度升高, C—H_n 键明显变少, 由室温下的 18.2% 降至 600 °C 下的 8.4%. Si—H 键和 C—H_n 键的减少是温度升高后薄膜析 H 的结果, 此过程中 Si 和 C 两种元素的相对含量并没有发生变化, 这符合升温下 a-Si_{1-x}C_x:H 薄膜形成的微观机制模型, 也与图 4(b) 的结果相对应. Si—O—C 键的减少可能是高温下 Si—C 键也变得易于合成, 而本底真空中参与氧化的 O 原子含量相对减少的缘故. 另外, 由图 5(d) 可以看出, 高温下薄膜中依然存在一定量的 C—H_n 键, 这可能是 C—H 键的键能 (411 kJ·mol⁻¹) 比 Si—H 键的键能 (318 kJ·mol⁻¹) 高造成的.

2.3 不同沉积温度下制备薄膜的纳米硬度分析

纳米硬度是表征薄膜材料机械性能的重要参

数, 它是薄膜内部化学结构的外部体现. 图 6 是 CH₄ 流量为 15 cm³·min⁻¹ 时, 制备的 a-Si_{1-x}C_x:H 薄膜纳米硬度随沉积温度的变化曲线. 由图看出, 随着沉积温度的升高, 薄膜硬度持续增加, 从室温下的 10.6 GPa 增至 600 °C 时的 29.7 GPa, 这个硬度已经超过 SiC 陶瓷材料的硬度 (24–28 GPa^[25]). 由上述 a-Si_{1-x}C_x:H 薄膜 FT-IR 和 XPS 化学结构分析及薄膜的生长模型可知, 在 CH₄ 流量一定时, 随着沉积温度的提高, 薄膜中的 Si—H 键, C—H 键显著减少, Si—C 键增多, 而 Si—C 键的增多将直接导致薄膜硬度的提高.

图6 薄膜硬度随沉积温度的变化

Fig.6 Dependence of hardness of thin films on deposition temperature

3 结 论

以硅为溅射靶, CH_4 和 Ar 混合气体为工作气体, 利用 MW-ECR 等离子体增强磁控溅射技术在不同的 CH_4 流量和沉积温度下制备了 $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ 薄膜. FT-IR, XPS 和纳米硬度仪等设备分析结果表明, 室温下随着 CH_4 流量的增加, 薄膜中 Si— CH_2 键及 C—H 键含量逐渐增加, Si—H 键变化不明显; 薄膜中 C 元素含量线性增加, 提出了 Si 原子逐渐取代 Si—C— H_3 中的 H 原子, 最终形成 Si—C—H 无规网络结构的薄膜生长模型; 随沉积温度的升高, 薄膜中的 Si—H 键及 C—H 键显著减少, Si—C 键增加, 但 Si 和 C 两种元素的相对含量基本上保持不变, 在室温薄膜生长模型的基础上提出了在沉积温度升高时, 薄膜中的 Si—H 键和 C—H 键发生断裂并形成 Si—C 无规网络结构, H 原子以 H_2 方式析出的高温生长机理. Si—C 无规网络结构的增加使得薄膜的硬度显著提高, 在 CH_4 流量为 $15 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 沉积温度为 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 所制备薄膜的硬度高达 29.7 GPa .

References

- 1 Tesser, L. R.; Solomom, I. *Phys. Rev. B*, **1995**, *52*: 10962
- 2 Wang, Y.; Yue, R. F.; Li, G. H.; Han, H. X.; Liao, X. B. *Appl. Surf. Sci.*, **2001**, *180*: 87
- 3 Yu, W.; Lu, W. B.; Han, L.; Fu, G. S. *J. Phys. D-Appl. Phys.*, **2004**, *37*: 3304
- 4 Tsai, H. K.; Lee, S. C. *Appl. Phys. Lett.*, **1988**, *52*: 275
- 5 Giorgis, F.; Ambrosone, G.; Coscia, U.; Ferrero, S.; Mandracci, P.; Pirri, C. F. *Appl. Surf. Sci.*, **2001**, *184*: 204
- 6 Chu, V.; Conde, J. P.; Jarego, J.; Brogueira, P.; Rodriguez, J.; Barradas, N.; Soares, J. C. *J. Appl. Phys.*, **1995**, *78*: 3164
- 7 Trusso, S.; Barreca, F.; Neri, F. *J. Appl. Phys.*, **2002**, *92*: 2485
- 8 Sha, Z. D.; Wu, X. M.; Zhuge, L. J. *Phys. Lett. A*, **2005**, *346*: 186
- 9 Song, D. Y.; Cho, E. C.; Conibeer, G.; Huang, Y. D.; Flynn, C.; Green, M. A. *J. Appl. Phys.*, **2008**, *103*: 083544
- 10 Timmons, A.; Todd, A. D. W.; Mead, S. D.; Carey, G. H.; Sanderson, R. J.; Mar, R. E.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, *154*: A865
- 11 Dimova-Malinovska, D. *Vacuum*, **2000**, *58*: 183
- 12 Rajagopalan, T.; Wang, X.; Lahlouh, B.; Ramkumar, C.; Dutta, P.; Gangopadhyay, S. *J. Appl. Phys.*, **2003**, *94*: 5252
- 13 Kerdiles, S.; Berthelot, A.; Gourbilleau, F.; Rizk, R. *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, *76*: 2373
- 14 Ding, W. Y.; Xu, J.; Li, Y. Q.; Piao, Y.; Gao, P.; Deng, X. L.; Dong, C. *Acta Phys. Sin.*, **2006**, *55*: 1363 [丁万昱, 徐 军, 李艳琴, 朴 勇, 高 鹏, 邓新绿, 董 闯. 物理学报, **2006**, *55*: 1363]
- 15 Xu, J. MW-ECR plasma enhanced unbalance magnetron sputtering and carbon nitride films preparation [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2002 [徐 军. 微波-ECR 等离子体增强非平衡磁控溅射技术及 CN 薄膜的制备研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2002]
- 16 Jean, A.; Chaker, M.; Diawara, Y.; Leung, P. K.; Gat, E.; Mercier, P. P.; Pépin, H.; Gujrathi, S.; Ross, G. G.; Kieffer, J. C. *J. Appl. Phys.*, **1992**, *72*: 3110
- 17 Mastelaro, V.; Flank, A. M.; Fantini, M. C. A.; Bittencourt, D. R. S.; Carreño, M. N. P.; Pereyra, I. *J. Appl. Phys.*, **1996**, *79*: 1324
- 18 Pereyra, I.; Carreño, M. N.; Tabacnicks, M. H.; Prado, R. J.; Fantini, M. C. A. *J. Appl. Phys.*, **1998**, *84*: 2371
- 19 Rinnert, H.; Vergnat, M.; Marchal, G.; Burneau, A. *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, *72*: 3157
- 20 Choi, W. K.; Ong, T. Y.; Tan, L. S.; Loh, F. C.; Tan, K. L. *J. Appl. Phys.*, **1998**, *83*: 4968
- 21 Solomon, I.; Schmidt, M. P.; Sénémaud, C.; Khodja, M. D. *Phys. Rev. B*, **1988**, *38*: 13263
- 22 Lee, W. Y. *J. Appl. Phys.*, **1980**, *51*: 3365
- 23 Lee, R. C.; Aita, C. R.; Tran, N. C. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1991**, *9*: 1351
- 24 Peng, X. F.; Song, L. X.; Le, J.; Hu, X. F. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **2002**, *20*: 159
- 25 Pierson, H. O. Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing and applications. New Jersey, USA: Noyes Publications, 1996: 137–139