

硅掺杂碳靶材的制备及溅射薄膜生长模式分析

白雪, 刘宇阳, 王星奇, 桂涛, 杨磊, 王明星, 储茂友

(有研资源环境技术研究院(北京)有限公司, 北京 100088)

摘要: 以石墨、碳化硅、硅粉体为原料, 采用预处理工艺得到复合原料粉体, 热压烧结制备 C/Si 80/20 at%靶材。将制备的靶材在不同基片上溅射镀膜, 分析薄膜的形貌及其生长模式。通过扫描电镜观察微观形貌、四探针测试电阻率、XRD 结合拉曼光谱分析晶体结构, 结果如下: (1) 石墨和硅粉球磨混合 48 h 可获得 Si 元素均匀分布的 C/Si 复合粉体; 该粉体在 1900 °C 下真空热处理时, C/Si 通过互扩散生成等轴晶 3C-SiC; (2) 不同粒径的 β -SiC 粉体在 1900 °C 真空热处理时, 颈部生长速率和晶体结构转变存在显著差异。在高温下, 纳米 β -SiC 粉体蒸气压高, 颈部增长速率快, 通过蒸发-凝聚再结晶后可获得球形度良好的 3C-SiC 微米颗粒; (3) 以 C/Si/SiC 70/10/10 at% 及 C/Si 60/20 at% 2 种粉体为原料, 采用球磨和高温真空热处理得到预处理粉体并热压制备 C/Si 80/20 at% 靶材, 结果表明: 与 C/SiC 60/20 at% 二元组分体系相比, 三元组分预处理粉体制备靶材的均匀性好, 平均电阻率 3.9 m Ω ·cm, 极差 0.59 m Ω ·cm, 密度 2.35 g/cm³, 石墨化度 0.17, 石墨晶体完整性好; (4) 将制备的 C/Si 80/20 at% 靶材分别在硅片、玻璃以及陶瓷基片上磁控溅射制备类金刚石薄膜, 结果发现: 在 Si 基体表面薄膜呈纵向生长模式, 膜层微粒小于 20 nm; 在玻璃基体表面膜层呈层状生长模式且结合紧密; 在陶瓷基体表面薄膜呈片状生长模式, 膜层由微米级颗粒结合组成, 与陶瓷基体的微观组织相似。

关键词: C/Si; 靶材; β -SiC; 热处理; 热压

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)12-4207-08

在类金刚石薄膜中, 同时存在有 SP²、SP³ 2 种键态形式, 薄膜性能介于金刚石和石墨之间, 属于非晶碳结构^[1]。因此, 类金刚石 (DLC) 薄膜具有较高的电阻率、高硬度、耐磨抗蚀、高热导率和红外区透明等类似于金刚石的优异性能^[2]; 除此之外, 类金刚石还具有良好的化学稳定性和生物相容性, 并与硅、锆、石英等材料的附着性很好, 可以作为一些光学和电子产品的保护层^[3]。类金刚石薄膜的制备工艺简单、沉积温度低、大面积成膜时膜面光滑平整等优点吸引了科研和产业界的广泛关注。

在 DLC 薄膜中掺入 N、Si 等杂质可以显著降低内应力, 提高热稳定性。Si 氧化成 SiO₂ 覆盖在薄膜表面, 阻止薄膜进一步氧化并与 C 原子形成 Si-C 键, 提高薄膜的硬度^[4,5]。

DLC 薄膜的制备工艺主要有 2 种: 化学气相沉积法和物理气相沉积法。离子束沉积是采用电弧蒸发石墨靶材或以甲烷等为气体源, 产生碳离子或碳氢离子并沉积在基体表面形成 DLC 薄膜, 此方法存在沉积速率低, 膜层内应力大等缺点; 兰州大学陈丽以离子液体溶液为原料制备得到离子液体薄膜^[6], 将所述离子

液体薄膜在惰性气氛下进行热处理能够得到类金刚石薄膜, 但工艺复杂, 不利于工业化生产; 溅射沉积属于物理气相沉积, 是用高能粒子轰击石墨靶材将原子溅射出来并沉积在基体上形成薄膜。磁控溅射制备 DLC 薄膜的优势在于制备温度低、工艺简单、大面积成膜均匀性好, 一般采用掺杂型石墨靶材或者反应溅射的方法。

常见的掺杂型石墨靶材制备方法是高温无压烧结或将石墨浸入熔化的硅溶液中产生自发反应等方法制备 Si/C 靶材^[7-10], 此类方法烧结温度一般大于 2000 °C 且需要热处理才能获得致密度较高的靶材, 对于非化学计量比的硅碳靶材的成分无法精准控制。热压烧结法制备温度较低, 工艺简单, 不添加任何烧结助剂, 在制备过程中硅元素含量可控, 是制备掺杂型石墨靶材的一种新思路。

目前, DLC 薄膜常用硅掺杂碳溅射靶材成分为 C/Si 80/20 at%, 含量公差要求 ± 1 at%。因此, 本研究采用单质 Si 和 SiC 作为掺杂物相, 研究热处理对原料粉体形貌和晶体结构的影响以及 Si 元素在高温下的扩散化合反应, 在 1980 °C 的热压温度下, 获得成分

收稿日期: 2020-05-03

基金项目: 有研科技集团有限公司青年基金 (13161)

作者简介: 白雪, 女, 1986 年生, 硕士, 高级工程师, 有研资源环境技术研究院(北京)有限公司, 北京 100088, E-mail: baixue1986@163.com

满足要求且均匀性较高的硅掺杂碳靶材，并将所制备靶材作为溅射源进行磁控镀膜测试，分析不同的基体对薄膜生长模式的影响。

1 实验

1.1 原料预处理实验

按照 C/Si=70/10 at% 的配比称取 C 粉和 Si 粉，采用卧轴球磨混合 48 h，球磨比 5:1，获得粒度细小并混合均匀的 C/Si 粉体。

将球磨混合均匀的 C/Si 粉体放在真空碳管炉中，抽真空至 30 Pa 以下，通入高纯氩气到正压后再次抽真空至 30 Pa 后继续充入高纯氩气，经过 2 次氩气洗炉后 4 h 升温至 1900 °C 并保温 5 h，在高温热处理过程中真空度因蒸发凝聚现象略有降低并维持在 70 Pa 下，降温时充入氩气，在惰性气氛保护下降温。

将纳米级 β -SiC 和微米级 β -SiC 粉体放置在真空碳管炉中，在上述相同的工艺条件下，1900 °C 保温 5 h。

1.2 复合粉体制备

将 C/Si 球磨粉体和纳米级 β -SiC 粉体混合均匀放在真空碳管炉中，按照上述工艺条件，1900 °C 保温 5 h 制备复合粉体。

上述热处理过程所用设备为 SL63-7B 型真空碳管炉。

1.3 热压烧结制备靶材

分别采用不同的配比体系热压制备 C/Si 80/20 at% 靶材。

(1) 三元组分体系靶材制备

选择 C/SiC/Si=70/10/10 at% 配比体系，以硅粉、碳粉、 β -碳化硅粉体为原料，采用球磨整形和真空热处理工艺获得复合粉体并热压烧结制备 C/Si 80/20 at% 靶材。

(2) 二元组分体系靶材制备

选择 C/SiC 60/20 at% 配比体系，以碳粉、 β -碳化硅粉体为原料，混合均匀后热压烧结制备 C/Si 80/20 at% 靶材，对比靶材的均匀性。

热压工艺参数为：在 1380~1450 °C 保温时间 75 min，促进未发生化合反应的 Si 元素均匀扩散，1700~1750 °C 保温 1 h，1980~2000 °C 度保温 90 min，压力 70 MPa。

1.4 磁控溅射制备 DLC 薄膜

薄膜的制备过程：采用 MSP5100C 型射频磁控溅射仪，分别选取光学玻璃片、硅片、陶瓷片为衬底，本底真空度 10^{-4} Pa，工作气压 0.4 Pa，溅射气体为 99.99% 的 Ar 气，靶基距 80 mm，基片无加热，预溅射时间 10 min，溅射功率和时间分别为 1000 W-1 h，2000 W-1 h。

1.5 分析测试方法

采用阿基米德法测试靶材密度；采用 Micromeritics Autopore IV 压汞测试仪测量靶材的孔径分布；采用 SM-6510 扫描电镜观察粉体和靶材形貌；采用 D/max 2500 X 射线衍射仪进行物相 XRD 分析；采用 HPS2662 四探针电阻率测试仪测试靶材电阻率；采用 Horiba HR Evolution 拉曼光谱分析仪分析晶体结构转变和石墨化度；采用 Bettersize2000 激光粒度分布仪分析粉体的粒度分布。

2 原料预处理实验分析

2.1 C/Si 体系粉体球磨整形

粉体的球磨整形和预处理技术对烧结致密化有重要的影响。在磨球冲击力和摩擦剪切力的作用下，粉体被粉碎细化，比表面积增加，同时粉体的均匀性提高。采用激光粒度仪测试 Si 粉原始粒径 $D_{50}=13.91 \mu\text{m}$ ，C 粉原始粒径 $D_{50}=23 \mu\text{m}$ 。球磨整形前后的形貌如图 1 所示，单质硅和单质碳的颗粒松散分布，颗粒粗大，经过 48 h 整形预处理，单质碳和单质硅颗粒相互包覆， D_{50} 降低为 $11.39 \mu\text{m}$ 。

球磨后任意位置取样测试 XRD 并采用 K 值法计算硅含量，结果如表 1 所示^[1]，RIR 值是参比强度，2H-C 晶体结构的 RIR 值为 7.78，Si 晶体结构的 RIR 值为 4.7。经过计算，球磨后随机位置取样计算 Si 含量（质量分数）为 25.9%，与理论含量偏差小于 1%，说明该球磨工艺下 Si 元素已充分混合均匀。

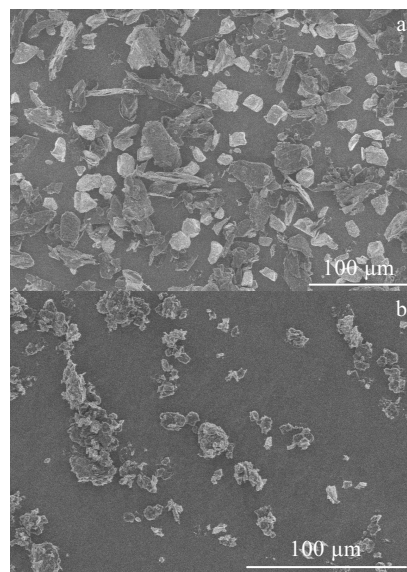


图 1 C/Si 70/10 at% 粉体球磨前后 SEM 照片
Fig.1 SEM morphologies of C/Si 70/10 at% mixed powder before (a) and after (b) ball milling

表 1 球磨后 Si 含量分析计算

Table 1 Calculation of Si content after ball milling

Diffraction peak intensity		Measured	Theoretical
2H-C(002)	Si(111)	content, ω/%	content, ω/%
6705	1418	25.9	25

2.2 C/Si 70/10 at%体系真空热处理反应分析

为了研究 Si 元素在液相烧结过程中的扩散机制和存在形式，将 C/Si 70/10 at%混合均匀粉体在 1900 °C下真空热处理。图 2 是 C/Si 混合粉体热处理后的 XRD 图谱，图 3 是 C/Si 体系二元相图。

根据 C/Si 二元相图可知，C/Si 70/10 at%体系理论上全部以 SiC 和石墨相组成。从 C/Si 热处理前后的 XRD 晶体结构分析图可见，Si 的特征峰形消失，出现 β-SiC 的特征峰，K 值法计算 SiC 含量（质量分数）为 28%，理论反应值是 35%。图 4 是 C/Si 70/10 at%粉体热处理之后的组织形貌图，不同区域 EDS 成分分析如表 2 所示，选区 1 为红圈内所示区域。

由此可知，C/Si 体系在热处理时通过扩散反应合

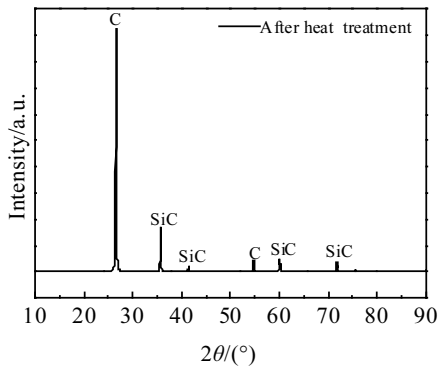


图 2 C/Si 混合粉体真空热处理后的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of C/Si mixed powder after vacuum heat treatment

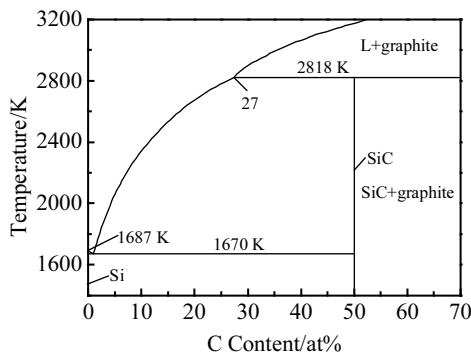


图 3 C/Si 体系二元相图

Fig.3 Binary phase diagram of C/Si system

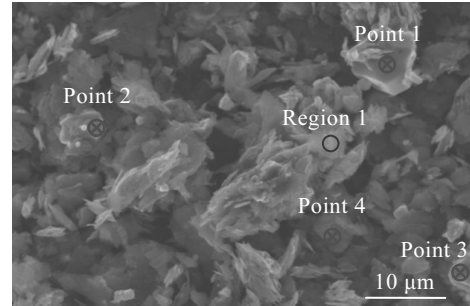


图 4 C/Si 混合粉体真空热处理后的组织形貌

Fig.4 Microstructure of C/Si mixed powder after vacuum heat treatment

表 2 图 4 中 C/Si 热处理粉体不同区域 EDS 分析结果

Table 2 EDS results of different regions for C/Si heat-treated powder in Fig.4 (at%)

Region	C	Si
Region 1	97.36	2.64
Point 1	77.53	22.47
Point 2	89.01	10.99
Point 3	73.39	26.61
Point 4	99.73	0.27

成了 SiC，其机理为固态碳溶解在液态硅中直接在碳硅界面处生成 3C-SiC，碳和硅通过 β-SiC 相互扩散^[12]。因此，不同点成分分析显示，在互扩散过程中，少量 Si 未完全发生化合反应并扩散进入了石墨中。

2.3 β-SiC 粉体真空热处理再结晶行为分析

SiC 是 C 和 Si 元素的唯一稳定化合物。其具有多型体现象，已经发现 SiC 具有 50 多种多形体。SiC 是由 C 和 Si 以共价键为主结合而成的化合物。其基本单元为 Si-C 四面体，硅原子位于中心，周围为碳原子。所有结构的 SiC 均为 Si-C 四面体堆积而成。所不同的只是平行堆积或者反平行堆积，如图 5 所示。常见的 3C-SiC 的堆积方式为 ABC，4H-SiC 的堆积方式为 ABCB，6H-SiC 的堆积方式为 ABCACB。

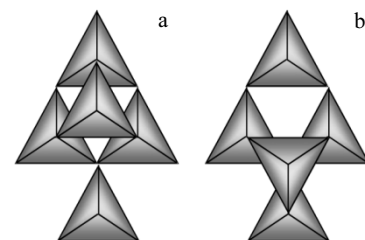


图 5 SiC 四面体不同的堆积模型

Fig.5 Parallel (a) and antiparallel (b) stacking models of SiC tetrahedra

SiC 是强共价键结合的化合物，烧结时的扩散速率相当低。在 2100 °C 的高温下，C 和 Si 的扩散系数仅为 1.5×10^{-10} 和 $2.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ ^[13]。且其晶界能和粉末表面能之比很高，烧结驱动力很小，不易获得足够的能量形成晶界，因此很难获得烧结致密化^[14-16]。

热处理等整形处理可以将不规则形状 SiC 颗粒有效整形并增加缺陷。Si 空位是 SiC 中最常见的缺陷形式，高温下 Si 原子极易逸出，缺陷的增加和优化的形貌可以提高粉体的烧结性能。图 6 分别是纳米 β -SiC 和微米 β -SiC 热处理前后形貌图。纳米级 β -SiC 粒径

细小，因比表面能较大发生团聚；微米级 β -SiC 形状不规整，具有突出的棱角。在 1900 °C 温度下，SiC 会发生复杂的分解升华反应，形成气相 Si、Si₂C 和 SiC₂。在热处理过程中，蒸气压大的小颗粒会通过气相传递到大颗粒的颈部，因此高温热处理下颗粒的球化是一种蒸发-凝聚再结晶过程^[17]。从图 6 可以看出，纳米级碳化硅比表面积更大，较易形成蒸气相，颗粒颈长增长速率较快从而形成类球形，粒度增长到微米级。微米级 β -SiC 颈长增长速率较慢，由此说明原始颗粒粒径越小，其再结晶速率越快。

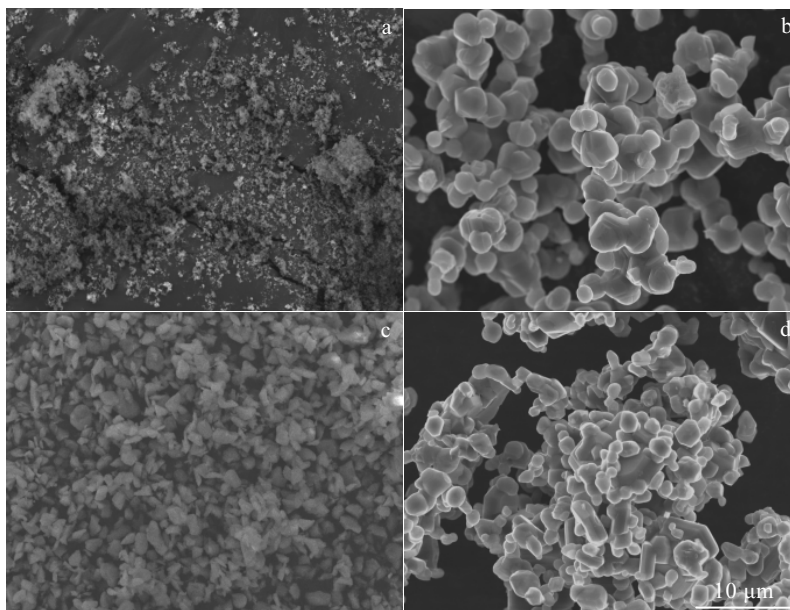


图 6 不同粒径 SiC 粉体热处理前后形貌

Fig.6 Morphologies of SiC powder with different sizes before (a, c) and after (b, d) heat treatment: (a, b) nano β -SiC and (c, d) micron β -SiC

不同粒径的 SiC 粉体热处理前后 XRD 晶体结构分析如图 7 和图 8 所示。纳米级的 SiC 原料粉体中含有微量的 6H-SiC，其半高宽较宽，晶粒细小，在蒸发凝聚过程中优先蒸发并沉积在 3C-SiC 晶粒表面，因此热处理之后，微量的 6H-SiC 全部转变为 3C 相，呈现均匀的等轴颗粒形貌。

不同的是，微米级 SiC 原料粉体也含有微量 6H-SiC，相同的温度和保温时间下，微米级的 SiC 蒸发-凝聚再结晶的速率较慢。6H-SiC 子晶在界面能驱动下，通过基面以层状形式不断聚合长大，最终完全“吞食”所包裹的 3C-SiC 来完成相转变^[18,19]，因此微米 SiC 热处理后同时包含蒸发-凝聚结晶所形成的等轴 3C-SiC 颗粒形貌，还包含界面能驱动下的层状聚合长大的 6H-SiC，如图 6d 所示。

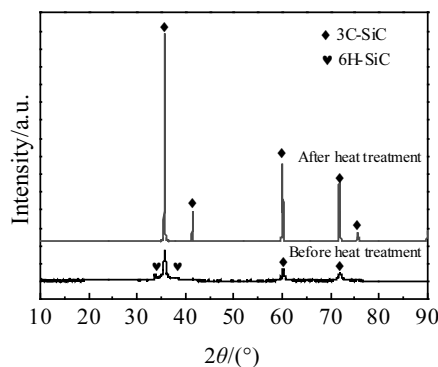


图 7 纳米碳化硅热处理前后的 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of nano silicon carbide before and after heat treatment

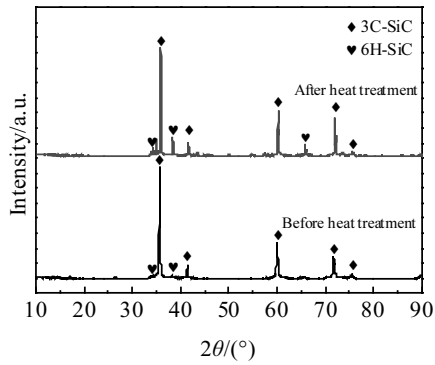


图 8 微米碳化硅热处理前后的 XRD 图谱

Fig.8 XRD patterns of micron silicon carbide before and after heat treatment

相关文献表明，3C-SiC 的拉曼频谱峰值为 796、972 cm^{-1} ，6H-SiC 的拉曼频谱峰值为 796、964 cm^{-1} 等。3C-SiC 在 972 cm^{-1} 处的拉曼光谱强度较 796 cm^{-1} 处低；而 6H-SiC 在 964 cm^{-1} 处的峰比较明显^[20]。不同粒径的 SiC 粉体经热处理前后的拉曼分析对比如图 9 所示。

从图 9 中可以看出，纳米碳化硅在经过热处理之后，全部变为 3C 相；微米碳化硅经过热处理之后 6H-SiC 相增多，这与 XRD 图谱是相吻合的。综上所述，纳米 β -SiC 通过蒸发-凝聚再结晶后可获得球形度较高的纯立方相微米颗粒，因此 C/Si/SiC 体系选择纳米 β -SiC 作为体系掺杂物相。

3 硅掺杂碳靶材热压致密化

C 的熔点为 3652 $^{\circ}\text{C}$ ，Si 的熔点 1410 $^{\circ}\text{C}$ ，二者差异较大，直接采用 C 粉和 Si 粉进行热压烧结，在温度

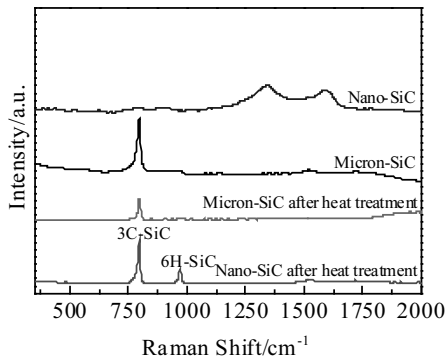


图 9 不同粒径碳化硅粉体热处理前后的拉曼光谱

Fig.9 Raman spectra of silicon carbide powder with different sizes before and after heat treatment

高于 1410 $^{\circ}\text{C}$ 时 Si 元素会熔化并产生大量的液相，造成原料粉体逸出，成分不可控。

根据 C/Si 粉体热处理分析结果可知， β -SiC 是 C/Si 化合反应的产物，添加部分 β -SiC 粉体为掺杂物相可以降低体系的液相含量，促进靶材的烧结致密化。

根据不同粒径的 β -SiC 粉体的真空热处理试验结果可知，纳米 β -SiC 在真空热处理后可以获得球形度较高的纯立方型 SiC，因此热压烧结致密化选择纳米 β -SiC 为体系掺杂物相。

石墨相的导电性较好，SiC 相导电性较差，因此组织的均匀性对靶材的不同区域导电性影响较大，而良好的导电性是直流磁控溅射的重要考核指标。为了对比不同工艺制备靶材的均匀性，分别采用不同的配比体系热压制备 C/Si 80/20 at%靶材。

由图 10 可以看出，C/Si/SiC 70/10/10 at%复合粉体由于 Si 元素的扩散和合成反应，靶材组织中 SiC 颗粒细小并且分布均匀，通过不同点的电阻率值差异可以反映靶材的均匀性。不同配比体系 C/Si 80/20 at%靶材的 8 点电阻率测试结果如表 3 所示，C/Si/SiC 70/10/10 at%三元复合粉体制备靶材平均电阻率 3.9 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ ，极差为 0.59 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ ，靶材组织结构较均匀；C/SiC 60/20 at%靶材平均电阻率 3.97 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ ，极差达到 2.01 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ ，均匀性相对较差。

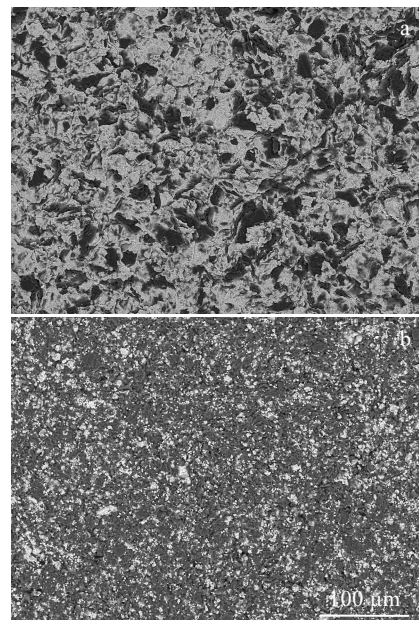


图 10 2 种不同工艺热压靶材背散射电子像

Fig.10 Backscattered electron images of different hot-pressing targets: (a) C/SiC 60/20 at% and (b) C/Si/SiC 70/10/10 at%

表 3 C/Si 80/20 at%靶材 8 点电阻率测试结果
Table 3 8-point resistivity test results of silicon-doped carbon target (mΩ·cm)

No.	C/Si/SiC 70/10/10 at%	C/SiC 60/20 at%
1	4.25	3.28
2	4.24	2.75
3	4.03	4.76
4	3.8	3.69
5	4.02	4.62
6	3.94	3.84
7	3.77	4.36
8	3.66	4.48

热压烧结由于外加压力的存在，扩散蠕变在整个烧结过程中持续进行。加压烧结可以分成 2 个阶段，分别为孔隙连通阶段和相孤立孔洞阶段^[21]。选择均匀性较好的 C/Si/SiC 70/10/10 at%三元复合粉体制备靶材进行压汞分析和拉曼分析，观察靶材的孔径分布、计算闭合气孔率、表征石墨晶体结构完整性。

经过压汞分析，靶材体积密度为 2.35 g/cm³，按照 C/Si 全部生成 SiC 来计算，理论密度为 2.66 g/cm³，靶材相对密度为 88.34%。结合孔径分布结果可知，孔洞发生了合并、生长与收缩，逐渐集中化分布，连通孔径尺寸缩小至 1~100 nm，孔径分布如图 11 所示，计算结果显示闭合气孔率为 0%，有效降低靶材使用过程中的喷溅行为。

碳材料的激光拉曼光谱图谱中，除 1580 cm⁻¹ 的谱峰（称作 G 峰）外，另一峰大约在 1360 cm⁻¹ 处（称作 D 峰）。D 峰常可在经过石墨化的炭或经磨碎后引入了缺陷的不完整晶体中看到，所以一般认为它是晶体的局部结构特征峰，由六方对称性向更低的对称性转变

或失去对称性而产生的。因此 1360 cm⁻¹ 处的拉曼光谱峰的相对强度，反映了上述晶体结构的变化，它与石墨化度互相对应。通常，G 峰被认为是对应石墨结构的峰，D 峰被认为是对应缺陷的峰，定义两峰的积分强度比率为 R：

$$R=I_D/I_G \tag{1}$$

式中，I_D 为 D 峰的积分强度；I_G 为 G 峰的积分强度。R 值与平面上微晶的平均尺寸或无缺陷区域成反比关系，即 R 值越低，越接近石墨结构，石墨化程度越高；R 值越高，石墨化程度越低。该比值被认为是评价石墨化程度的较好参数^[7,22-24]。

三元组分预处理粉体制备靶材的拉曼分析数据 D 峰和 G 峰峰形拟合如图 12 所示。拟合获得积分强度后计算该靶材的石墨化度 R 值为 0.17，石墨化程度较高，表明石墨晶体结构较完整。

4 薄膜的生长行为分析

类金刚石薄膜具有良好的化学稳定性和生物相容性，并与硅、锗、石英等材料的附着性很好，将碳硅靶材分别在载玻片、硅片、陶瓷基片上进行镀膜测试，分析不同基片材质对薄膜生长形式的影响。由图 13 可见，类金刚石薄膜在玻璃基片上呈现片状生长，膜层与基体结合紧密。类金刚石薄膜在硅片上呈现纵向生长，图 14a 显示微粒大小为 8~12 nm，而薄膜在陶瓷基体上生长形式特殊，呈现颗粒状结合模式，形貌与陶瓷基体极其类似，薄膜颗粒尺寸增大至微米级。

综上所述，不同的基体上膜层的生长形式有较大区别，不同的生长形式与基体的粗糙度和材质密切相关。用于半导体行业的 PVD 类金刚石薄膜的沉积基片通常是陶瓷，可以看出薄膜与基体的组织结构相似度较高。

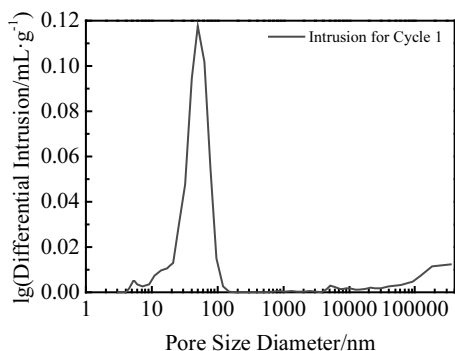


图 11 硅掺杂碳靶材孔径分布图

Fig.11 Pore size distribution of silicon-doped carbon target

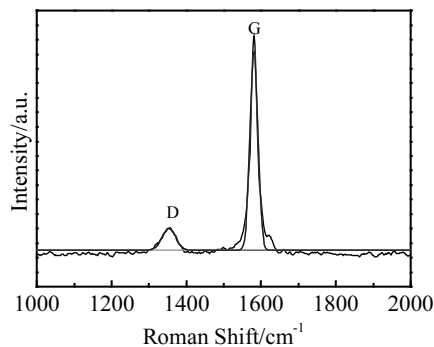


图 12 C/Si 靶材拉曼光谱 D 峰和 G 峰峰形拟合

Fig.12 Peak shape fitting of D and G peak of C/Si target Raman spectrum

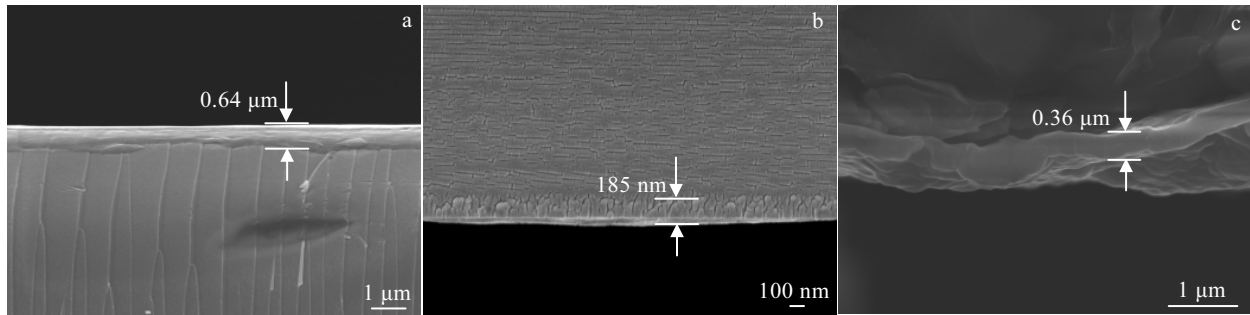


图 13 不同材质基片膜层断面微观形貌

Fig.13 Cross-section morphologies of the film on different material substrates: (a) glass substrate, (b) Si substrate, and (c) ceramic substrate

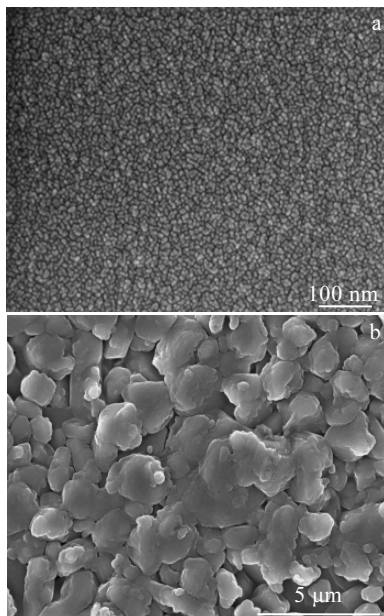


图 14 硅基片与陶瓷基片膜层表面微观形貌

Fig.14 Surface morphologies of the film on silicon (a) and ceramic (b) substrates

5 结论

1) 单质碳和单质硅 (C/Si 70/10 at%) 球磨 48 h 可获得 C/Si 颗粒相互包覆的均匀粉体; 1900 °C 下真空热处理时, 液态硅与固态碳通过互扩散生成等轴晶型 β -SiC, 少部分 Si 元素扩散进入 C 的晶格形成固溶体。

2) 纳米级碳化硅比表面积较大, 较易形成蒸气相传递到大颗粒的颈部, 颗粒颈长增长速率较快从而形成类球形, 粒度达到微米级, 因此高温热处理下颗粒的球形是一种蒸发-凝聚和再结晶过程。

3) C/Si/SiC 70/10/10 at% 预处理复合粉体热压制

备靶材的密度为 2.35 g/cm^3 , 电阻率极差为 $0.59 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$, 石墨化度为 0.17, 靶材组织结构较均匀。

4) 薄膜不同的生长形式与基体的粗糙度和材质密切相关, PVD 类金刚石薄膜与陶瓷基体的组织结构相似度较高。

参考文献 References

- [1] Chen J Y, Wang L P, Fu K Y *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2002, 156(1-3): 289
- [2] Zhao Hailong(赵海龙), Liu Zhengtang(刘正堂), Tian Hao(田浩) *et al.* *Mechanical Science and Technology for Aerospace Engineering(机械科学与技术)*[J], 2007, 26(10): 1277
- [3] Huang Xingeng(黄心耕), Liu Jiang(刘江), Wang Suying(王素英). *Optical Instruments(光学仪器)*[J], 1999, 21(4-5): 238
- [4] Wu W J, Hon M H. *Surface and Coatings Technology*[J], 1999, 111(2-3): 134
- [5] Grill A. *Diamond and Related Materials*[J], 1999, 8(2-5): 428
- [6] Chen Li(陈丽), Zhang Mingxia(张明霞), Li Na(李娜). *China Patent*, CN105887051A[P], 2016
- [7] Hua Ye(华叶), Wan Hong(万红), Chen Xingyu(陈兴宇). *Materials Reports(材料导报)*[J], 2015, 29(3): 25
- [8] Li Chenran(李辰冉), Xie Zhipeng(谢志鹏), Zhao Lin(赵林). *Journal of Ceramics(陶瓷学报)*[J], 2020, 41(2): 137
- [9] Zhang Xin(张鑫), Ru Hongqiang(茹红强), Yue Xinyan(岳新艳) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2018, 47(S1): 323
- [10] Fang Kui(方逵), Ding Dehong(丁德红), Zhao Shuang(赵爽). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2016, 45(9): 2449
- [11] Wang Huizheng(王会珍), Zhang Yue(张跃). *The 17th National Annual Conference of High-Tech Ceramics: The Chinese Ceramics Society(十七届全国高技术陶瓷学术年*

- 会: 中国硅酸盐学会)[C]. Nanjing: The Chinese Ceramic Society, 2012: 1
- [12] Li J G, Hausner H. *J Am Ceram Soc*[J], 1996, 79(4): 873
- [13] Qin Chengjuan(秦成娟), Wang Xinsheng(王新生), Zhou Wenxiao(周文孝). *Shandong Ceramics*(山东陶瓷)[J], 2006, 29(4): 17
- [14] Ma Jingmei(马静梅), Song Jian(宋健), Liu Huilian(刘惠莲) *et al. Journal of Jilin Normal University: Natural Science Edition*(吉林师范大学学报: 自然科学版)[J], 2014, 35(3): 41
- [15] Ma Jingmei(马静梅). *Journal of Jilin Normal University: Natural Science Edition*(吉林师范大学学报: 自然科学版)[J], 2016, 37(4): 34
- [16] Li Junku(李军库). *Gansu Metallurgy*(甘肃冶金)[J], 2015, 37(5): 52
- [17] Liu Wangsheng(刘望生), Dai Xiaoyuan(代小元), Xu Shunxiang(许顺祥) *et al. China Ceramics*(中国陶瓷)[J], 2017, 53(6): 9
- [18] Heuer A H, Fryburg G A, Ogbuji L U *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 1978, 61(9-10): 406
- [19] Li Shibin(李世斌), Song Shihua(宋士华), Jin Zhihao(金志浩). *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2006, 27(2): 11
- [20] Shi Y C, Jokubavicius V, Höjer P *et al. Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2019, 52(34): 345 103
- [21] Guo Shiju(果世驹). *Powder Sintering Theory*(粉末烧结理论)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998
- [22] Qiu Haipeng(邱海鹏), Song Yongzhong(宋永忠), Liu Lang(刘朗) *et al. Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2002, 22(3): 16
- [23] Qiu Haipeng(邱海鹏), Guo Quanguai(郭全贵), Song Yongzhong(宋永忠) *et al. New Carbon Materials*(新型炭材料)[J], 2002, 17(1): 36
- [24] Zhang Guangjin(张光晋), Guo Quanguai(郭全贵), Liu Zhanjun(刘占军) *et al. Materials Science and Technology*(材料科学与工艺)[J], 2001, 9(1): 59

Preparation of Silicon Doped Carbon Target and the Growth Mode of Thin Film by Sputtering

Bai Xue, Liu Yuyang, Wang Xingqi, Gui Tao, Yang Lei, Wang Xingming, Chu Maoyou
(GRINM Resources and Environment Tech. Co., Ltd, Beijing 100088, China)

Abstract: The composite raw material powder was prepared using carbon, silicon carbide and silicon as raw material by pretreatment process in order to prepare C/Si 80/20 at% target via hot-pressing. The target material was then sputtered on different substrates. The morphology was analyzed by SEM; the resistivity was measured by four probes; the crystal structure was examined by XRD combined with Raman spectroscopy. The results show that: (1) C/Si powder of uniformly distributed Si element is obtained after consistent ball milling for 48 h. When the powders are vacuum heat-treated at 1900 °C, liquid silicon and solid carbon generate equiaxed 3C-SiC through inter-diffusion; (2) when β -SiC powders with different sizes are vacuum heat-treated at 1900 °C, there is a significant disparity between neck growth rate and crystal structure transformation. At high temperature, the nano- β -SiC powder has higher vapor pressure and its neck growth rate is relatively faster. Subsequently, 3C-SiC microparticles with higher sphericity are acquired after evaporation-coagulation and recrystallization; (3) using C/Si/SiC 70/10/10 at% and C/SiC 60/20 at% powder as raw materials with the pretreatment of ball milling and high-temperature vacuum heat treatment, C/Si 80/20 at% target is obtained by hot-pressing. Compared with the target prepared by the C/SiC 60/20 at% binary component system, the target prepared by the ternary component pretreatment powder has better uniformity. Its average resistivity is 3.9 m Ω ·cm and the range is 0.59 m Ω ·cm, the density is 2.35 g/cm³, and the degree of graphitization is 0.17 which shows the graphite crystals have good integrity; (4) C/Si 80/20at% target was magnetron sputtered on silicon wafer, glass and ceramic substrate to deposit diamond-like thin films. The results indicate that the film on the Si substrate has a longitudinal growth mode and the film particles are less than 20 nm. The film on glass has a layered growth mode and is tightly bonded with glass substrate. The microstructure of the film on the ceramic substrate, composed of micron-sized particles, is similar to that of the ceramic matrix.

Key words: C/Si; target; β -SiC; heat treatment; hot-pressing

Corresponding author: Wang Xingming, Ph. D., Professor, GRINM Resources and Environment Tech. Co., Ltd, Beijing 100088, P. R. China, E-mail: mansionwang010@163.com