

# 微波等离子体化学气相沉积法制备 $C_3N_4$ 薄膜的结构研究\*

张永平<sup>1)</sup> 顾有松<sup>2)</sup> 高鸿钧<sup>1)</sup> 张秀芳<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>中国科学院物理研究所,凝聚态物理中心北京真空物理实验室,北京 100080)

<sup>2)</sup>北京科技大学材料物理系,北京 100083)

(2000 年 11 月 15 日收到,2001 年 2 月 6 日收到修改稿)

采用微波等离子体化学气相沉积法,用高纯氮气(99.999%)和甲烷(99.9%)作反应气体,在单晶 Si(100)基片上沉积  $C_3N_4$  薄膜.利用扫描电子显微镜观察薄膜形貌,表明薄膜由密排的六棱晶棒组成.X 射线衍射和透射电子显微镜结构分析说明该薄膜主要由  $\beta-C_3N_4$  和  $\alpha-C_3N_4$  组成,并且这些结果与  $\alpha-C_3N_4$  相符合较好.由虎克定律近似关系式计算了  $\alpha$ -和  $\beta-C_3N_4$  的傅里叶变换红外光谱和 Raman 光谱,实验结果支持 C—N 共价键的存在.

关键词:  $C_3N_4$ , 微波等离子体化学气相沉积法, 薄膜沉积

PACC: 8115H, 6855, 7360, 6110F

## 1 引 言

作为材料的重要性质之一,硬度一直受到人们广泛的重视和研究.从普通的常识来讲,自然界中存在的材料中金刚石的硬度最高,所以往往以金刚石设定硬度标准的上限,来衡量其他物质的强度.然而,这个标准从理论上受到了严重的挑战. Cohen 和 Liu<sup>[1,2]</sup>利用半经验公式和第一性原理计算表明,C 和 N 如果结合成类似于  $\beta-Si_3N_4$  结构的化合物  $\beta-C_3N_4$ ,由于其键长( $d = 0.147\text{nm}$ )比金刚石的键长( $d = 0.154\text{nm}$ )短和 C—N 键离子性较小,它的体积弹性模量  $B$  约为 483 至 427GPa,超过或接近金刚石的体积弹性模量.这是人类第一次从理论上预言一种超硬性能的新材料. $\beta-C_3N_4$  的实验合成不仅可以为人类提供一种全新的材料,而且能够进一步检验理论预言的正确性.此后,很多研究小组<sup>[3-10]</sup>尝试在实验室合成这种全新的材料,经过几年的努力,理论研究和实验合成有了一些进展,但晶态  $C_3N_4$  的合成还没有完全证实.

本文采用微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)法,用高纯  $N_2$ (99.999%)和  $CH_4$ (99.9%)作反应气

体,在单晶 Si(100)衬底上沉积  $C_3N_4$  薄膜.利用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和 Raman 光谱对薄膜结构进行表征.

## 2 实验方法

本文采用 MPCVD 法<sup>[7]</sup>制备  $C_3N_4$  薄膜.微波源频率为 2.45GHz,功率为 700W.微波功率由 4 个螺杆调配器控制.工作压强为 2500Pa,  $N_2$  和  $CH_4$  流量分别为 100 和 1sccm.基片温度由红外测温计测定,它取决于微波功率、工作气体流量、工作压强和试样在沉积室中的位置.沉积温度为 700—900℃.为了增加薄膜在衬底上的形核率, Si(100)基片在金刚砂里超声处理 60min,再用无水乙醇超声清洗 10min,烘干后用于沉积  $C_3N_4$  薄膜.

## 3 实验结果及讨论

### 3.1 表面形貌

在 Hitachi S-4200SEM 上观察薄膜的形貌,图 1 为在单晶 Si 衬底上沉积  $C_3N_4$  薄膜的表面形貌图,

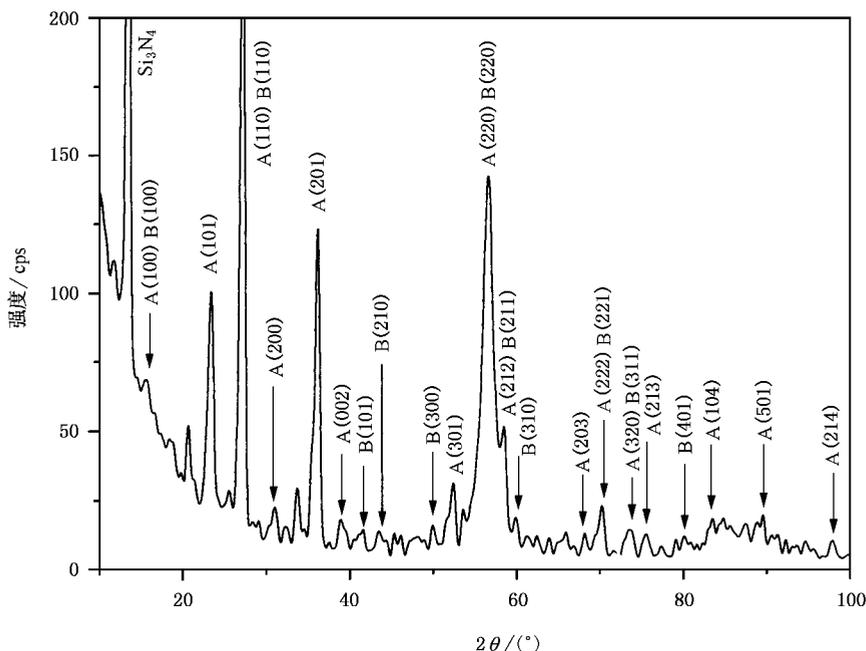
\* 国家自然科学基金(批准号:19674009)资助的课题.

图 1 沉积在 Si 衬底上  $C_3N_4$  薄膜的 SEM 形貌图

它由结晶的六棱棒组成,晶棒约有  $2\text{--}3\mu\text{m}$  长、 $0.7\mu\text{m}$  宽.薄膜在宏观上是连续、致密、均匀的,这为进一步的分析创造了条件,当然,微观的不均匀性是存在的.

### 3.2 XRD 分析

XRD 实验在 Rigaku D/Max II 转动阳极 XRD 仪上进行( $18\text{kW}$ ,  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.154056\text{nm}$ ),图 2 为在 Si 衬底上沉积  $C_3N_4$  薄膜的 XRD 谱,包括  $\alpha$ -和  $\beta$ - $C_3N_4$  的所有低指数强线.这与计算机模拟计算的  $\alpha$ - $C_3N_4$  和  $\beta$ - $C_3N_4$  单相 X 射线全谱<sup>[7,10]</sup>一致.最好能合成  $\alpha$ - $C_3N_4$  和  $\beta$ - $C_3N_4$  单相化合物,但是由于两相的总能、晶体结构、体积弹性模量等都非常接近,选择性地生长某相很困难.

图 2 沉积在 Si 衬底上  $C_3N_4$  薄膜的 XRD 谱 ( $A(hkl)$ ,  $B(hkl)$  分别代表  $\alpha$ - $C_3N_4(hkl)$ ,  $\beta$ - $C_3N_4(hkl)$ )

### 3.3 TEM 分析

使用 Philip EM-400TEM 对  $C_3N_4$  薄膜的晶体结构进行研究,晶体形貌和相应的电子衍射花样如图 3 和图 4 所示.由图 3(a)可以看出,样品下面的 Si 衬底经过离子减薄处理后, $C_3N_4$  薄膜附近的 Si 被完全除去,这也从另一个侧面说明  $C_3N_4$  薄膜比 Si 衬底硬,连续的 Si 衬底较容易去掉. $C_3N_4$  薄膜基本上是均匀连续的,在图 4(a)平面 TEM 形貌图中可以看到一根根 CN 晶棒,这与图 1 给出的 SEM 形貌一致.

根据图 3(b)单晶电子衍射花样确定  $C_3N_4$  薄膜的晶体结构和晶体取向,结果如表 1 所示.

表 1  $C_3N_4$  薄膜单晶衍射花样(图 3(b))结果

实验值	$\alpha$ - $C_3N_4$ 计算值	
$d/\text{nm}$	( $hkl$ )	$d/\text{nm}$
0.181	(202)	0.180
0.151	(21 $\bar{2}$ )	0.157
0.125	(410)	0.122
0.109	(0 $\bar{1}$ 4)	0.115

$$[uvw] = [\bar{1}41]$$

根据图 4(b) 单晶电子衍射花样确定  $C_3N_4$  薄膜的晶体结构和晶体取向, 结果如表 2 所示.

由以上分析可以看出, 根据  $C_3N_4$  薄膜的 TEM 单晶衍射花样确定的晶体常数与理论预言的  $\alpha-C_3N_4$  结构接近.

表 2  $C_3N_4$  薄膜单晶衍射花样(图 4(b))结果

实验值	$\alpha-C_3N_4$ 计算值	
	$(hkl)$	$d/nm$
0.241	(021)	0.241
0.144	( $\bar{3}\bar{1}1$ )	0.147
0.124	(312)	0.130
0.114	( $\bar{3}\bar{3}0$ )	0.108

$$[uvw] = [\bar{1}\bar{1}2]$$



图 3  $C_3N_4$  薄膜横断面的 TEM 形貌(a)和相应的单晶电子衍射花样(b)

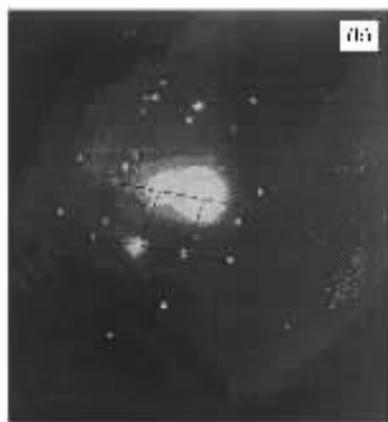
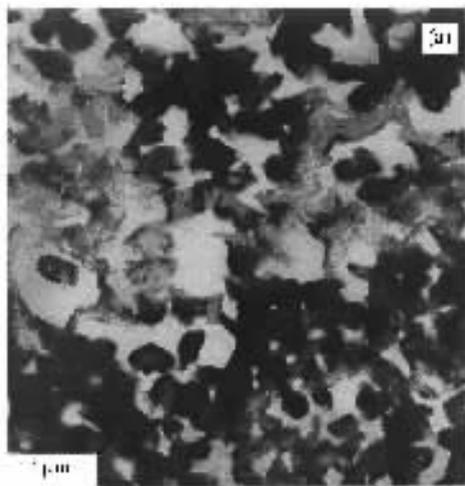


图 4  $C_3N_4$  薄膜平面的 TEM 形貌(a)和相应的单晶电子衍射花样(b)

### 3.4 FTIR 和 Raman 光谱

FTIR 和 Raman 光谱是分析材料中化学键性质的重要工具. 由于  $\alpha$ -和  $\beta$ - $C_3N_4$  结构是从  $\alpha$ -和  $\beta$ - $Si_3N_4$  结构中以 C 替代 Si 引伸出来的, 它们的 FTIR 和 Raman 光谱应当与  $\alpha$ -和  $\beta$ - $Si_3N_4$  的相类似. 通过虎克定律建立 Si—N 键和 C—N 键伸展频率的联系, 用 Teter<sup>[3]</sup>提供的数据代入其中得出定标因素为 1.47, 计

算了  $\alpha$ -和  $\beta$ - $C_3N_4$  的 FTIR 和 Raman 光谱的峰位<sup>[10]</sup>. 实验观察的 FTIR 光谱如图 5 所示, 在 449, 511, 609, 687, 739, 852, 887 和  $1012\text{cm}^{-1}$  的观察值与  $\alpha$ - $C_3N_4$  的计算值 441, 523, 606, 681, 734, 853, 882 和  $1011\text{cm}^{-1}$  接近, 在  $573, 852\text{cm}^{-1}$  的观察值与  $\beta$ - $C_3N_4$  的计算值  $559, 853\text{cm}^{-1}$  接近. 实验观察的 Raman 光谱如图 6 所示, 在 436, 523, 673, 829, 981 和  $1120\text{cm}^{-1}$  的观察值与  $\alpha$ - $C_3N_4$  的计算值 438, 523, 676, 836, 980 和  $1122\text{cm}^{-1}$

接近,在  $307, 945\text{cm}^{-1}$  的观察值与  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  的计算值  $309, 910\text{cm}^{-1}$  接近. 实验结果与  $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$  的计算结果非常接近.

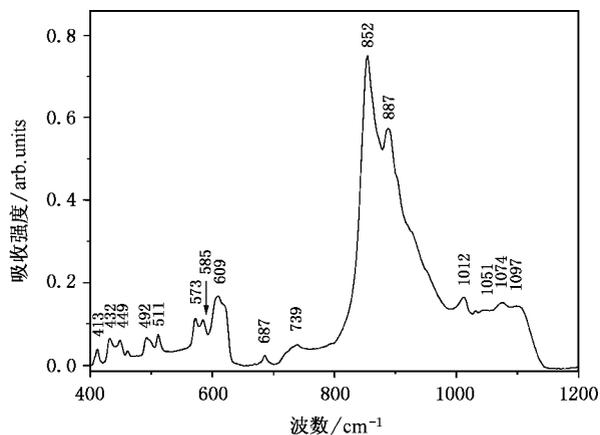


图 5 沉积在 Si 衬底上  $C_3N_4$  薄膜的 FTIR 光谱

## 4 结 论

使用 MPCVD 法在 Si 衬底上合成了晶态  $C_3N_4$

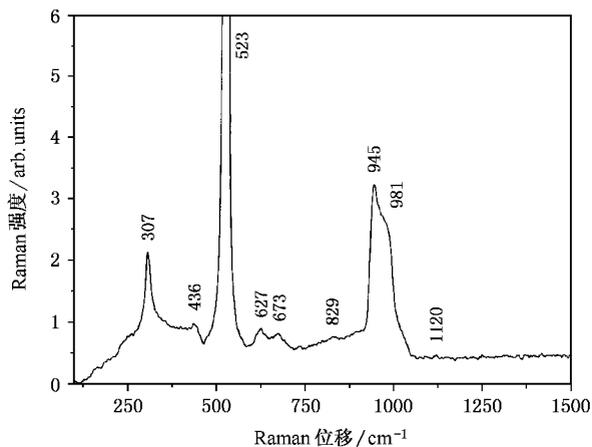


图 6 沉积在 Si 衬底上  $C_3N_4$  薄膜的 Raman 光谱

薄膜. SEM 观察形貌可知薄膜由六棱晶棒组成,宏观上是连续的. XRD 和 TEM 电子衍射研究了薄膜的结构,薄膜主要由  $\alpha$ -和  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  相构成, FTIR 和 Raman 光谱支持薄膜中 C—N 单键的存在,并且 TEM, FTIR 和 Raman 光谱与  $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$  相符合较好.

- [1] M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **B32**(1985), 7988.
- [2] A. Y. Liu, M. L. Cohen, *Science*, **245**(1989), 841.
- [3] D. M. Teter, R. J. Hemley, *Science*, **271**(1996), 53.
- [4] L. C. Chen, C. Y. Yang, D. M. Bhushari *et al.*, *Diam. Relat. Mater.*, **5**(1996), 514.
- [5] Y. Chen, L. P. Guo, E. G. Wang, *Phil. Mag. Lett.*, **75**(1997), 155.
- [6] Y. Xin, S. P. Fan, G. Q. Di *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **47**(1998), 154 [in Chinese] [辛 焜、范叔平、狄国庆等, *物理学报* **47**(1998), 154].
- [7] Y. S. Gu, Y. P. Zhang, X. R. Chang *et al.*, *Science in China*, **A43**(2000), 185.
- [8] Y. P. Zhang, Y. S. Gu, X. R. Chang *et al.*, *Surf. Coat. Technol.*, **127**(2000), 260.
- [9] Y. P. Zhang, Y. S. Gu, X. R. Chang *et al.*, *Chinese Physics*, **9**(2000), 545.
- [10] Y. P. Zhang, Ph. D. Thesis, Beijing University of Science and Technology (Beijing, 2000) (in Chinese) [张永平, 博士学位论文, 北京科技大学(北京, 2000)].

# STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF $C_3N_4$ THIN FILMS SYNTHESIZED BY MICROWAVE PLASMA CHEMICAL VAPOR DEPOSITION\*

ZHANG YONG-PING<sup>1)</sup> GU YOU-SONG<sup>2)</sup> GAO HONG-JUN<sup>1)</sup> ZHANG XIU-FANG<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Beijing Laboratory of Vacuum Physics, Center for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

<sup>2)</sup> Department of Materials Physics, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China)

(Received 15 November 2000; revised manuscript received 6 February 2001)

## ABSTRACT

Crystalline carbon nitride films have been synthesized on Si substrates by microwave plasma chemical vapor deposition technique, using a gas mixture of nitrogen and methane. Scanning electron microscopy shows that the film consisted of hexagonal crystalline rods. X-ray diffraction and transmission electron microscopy indicate the films are mainly composed of  $\alpha$ - and  $\beta$ - $C_3N_4$ , and these results match more closely with  $\alpha$ - $C_3N_4$  than with  $\beta$ - $C_3N_4$  phase. Fourier transform infrared (FTIR) and Raman spectra of carbon nitride were calculated through Hooke's law. The observed FTIR and Raman spectra support the existence of  $\alpha$ - and  $\beta$ - $C_3N_4$  in the films.

**Keywords** :  $C_3N_4$ , microwave plasma chemical vapor deposition, thin film deposition

**PACC** : 8115H, 6855, 7360, 6110F

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19674009).