

C_3N_4/TiN 交替复合膜的微结构研究^{*}

吴大维 付德君 毛先唯 叶明生 彭友贵 范湘军

(武汉大学理学院技术物理系, 武汉 430072)

(1998 年 6 月 22 日收到; 1998 年 11 月 13 日收到修改稿)

采用双阴极封闭型非平衡磁场 dc 反应磁控溅射离子镀制备 C_3N_4/TiN 复合交替膜, 用 X 射线光电子能谱法分析了薄膜的组成, 测量了薄膜的 X 射线衍射谱和氮化碳的透射电子衍射图像. 氮化碳经氮化钛的强迫晶化作用, 生成了 $\beta-C_3N_4$ 和 c- C_3N_4 .

PACC: 6220M; 7780B; 8115H

1 引 言

新型超硬薄膜材料氮化碳, 以其广阔的应用前景, 成为材料科学领域非常热门的研究课题. 国内外科学家纷纷采用各种方法合成氮化碳, 其中也有采用磁控溅射法合成氮化碳的报道^[1,2]. 它具有沉积速率高, 产量大, 便于工业生产, 具有良好的应用价值. 但该方法获得的氮化碳薄膜的质量尚不能令人满意. 其中含氮量 12%—35% (理论值为 57%), 其结构主要是非晶态, 薄膜的硬度不太高, 显微硬度 H_v 只有 20 GPa 左右.

为了提高反应溅射的质量, 生成符合化学计量比率反应溅射产物, 近年来研究成功对阴极封闭型非平衡磁场磁控溅射系统^[3,4], 进行高速率反应磁控溅射是十分有效的.

本工作采用双阴极封闭型非平衡磁场 dc 反应磁控溅射离子镀系统, 在距离靶面 3 cm 左右设置栅网式电极, 该电极接 400—600 V 负偏压, 它起着调控流向衬底的正离子的密度和能量, 从而在反应磁控溅射离子镀中, 生成高质量的化合物薄膜.

本工作采用上述磁控溅射离子镀新技术, 制备 C_3N_4/TiN 交替复合膜. TiN 是一种容易晶化的硬质涂层材料, 而 C_3N_4 生长具有强烈的非晶化倾向, 通常只能得到非晶态 C_3N_4 . 又因为石墨的能量体系比 C_3N_4 更低, 是更稳定的化合物, 无论用什么方法, 合成的 C_3N_4 都很容易夹杂有石墨相. 为了获得高质量的 C_3N_4/TiN 超晶格硬质涂层, 氮化碳的晶化和避免石墨相的析出, 是该课题的关键技术.

2 实验过程

本工作对石墨靶和钛靶同时溅射, 随着衬底的旋转, 在衬底上生长出 C_3N_4/TiN 交替复合膜, 利用 TiN 对 C_3N_4 产生强迫晶化作用, 得到纳米尺寸的 C_3N_4/TiN 超晶格材料. 本

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 95571047)资助的课题.

工作观察到, C₃N₄ 在 TiN 层上生长, 有利于生成 β-C₃N₄ 和 c-C₃N₄ 等硬质相, 而有利于石墨相的析出. 根据轮廓扫描仪对薄膜厚度的测量发现, 每层 C₃N₄ 和 TiN 的厚度为 0.5—1.0 nm. 采用 X 射线光电子能谱(XPS)分析薄膜的组成, 采用 X 射线衍射(XRD)和透射电镜电子衍射(TED)方法分析氮化碳薄膜的结构. 本工作采用的典型工艺是:

淀积压力:	0.5—1.0 Pa;
Ar:N ₂ :	34:17cm ³ /min;
衬底转速:	12—16 r/min;
衬底偏压:	—100— —200 V;
栅极偏压:	—400— —620 V;
碳靶溅射电压:	560—620 V;
溅射电流:	2—3 A;
钛靶溅射电压:	380—420 V;
溅射电流:	4—5 A.

3 实验结果与讨论

3.1 氮化碳薄膜的组成

含氮量是氮化碳薄膜的重要质量指标, 本工作采用 X 射线光电子能谱方法测量薄膜的含氮量. 因为 C₃N₄/TiN 交替膜是非均匀相薄膜, C, N 元素的分布有一定的随机不稳定性. 我们制备测试样品时, 先在硅片上生长 0.2 μm 厚的 TiN, 然后再生长 0.5 μm 厚的 C₃N₄, 底层的 TiN 不会干扰 C₃N₄ 的 XPS 测试. 测试结果如下:

样品号: 5-27-1

元素	峰位	峰宽	面积	参量因子	原子质量	原子百分数/%	比率	质量百分数/%
N 1s	399.20	2.50	789	0.37	14.00	14.79	0.000:1	16.83
C 1s	287.40	2.46	5223	0.43	12.01	85.21	0.000:1	83.17

样品号: 5-29-1

元素	峰位	峰宽	面积	参量因子	原子质量	原子百分数/%	比率	质量百分数/%
N 1s	401.20	3.29	4770	0.37	14.00	36.28	0.000:1	39.89
C 1s	287.00	3.51	9624	0.43	12.01	63.72	0.000:1	60.11

两样品在不同的溅射电压和栅极电压下制备: 5-27-1 样品溅射电压 620 V, 溅射电流 3 A, 栅极电压 550 V; 5-29-1 样品溅射电压 600 V, 溅射电流 2 A, 栅极电压 550 V. 样品中氮的原子百分数分别为 14.79% 和 36.28%. 图 1(a), (b) 分别为样品 5-29-1 中, C, N 原子 1 s 电子结合能曲线. 结果表明, 碳靶较强的溅射速率会增加单质态碳的析出, 对于氮化碳的生成和提高薄膜的含氮是不利的.

C(1s) 电子结合能 287.0 eV, 与金刚石 C(1s), 285.5 eV, 石墨 C(1s), 283.5 eV 相比, 有较大化学位移, N(1s) 电子结合能 (399.2-401.2 eV) 与 N₂ (399.0 eV) 相比也有一定化

学位移.说明在薄膜中 C,N 原子是以化合状态存在.因此,本工作在 Ar:N_2 气氛中,反应磁控溅射高纯石墨,生成了氮化碳.本工作在制备 $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ 交替膜时,碳靶的溅射采用 5-29-1 样品的溅射参数.

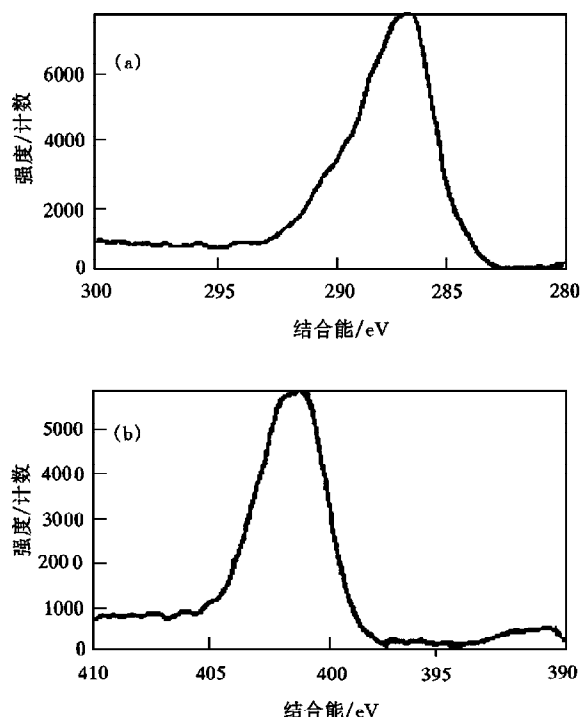


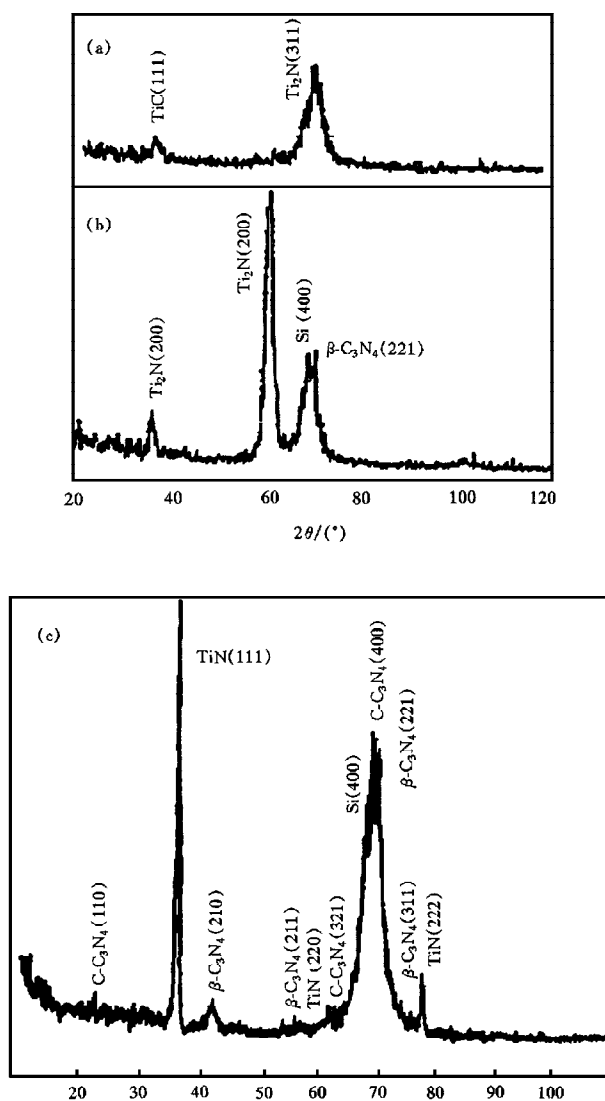
图1 5-29-1 样品的 C(1s)和 N(1s)电子结合能曲线

3.2 $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiN}/\text{Si}$ 交替复合膜的 X 射线衍射谱

图2为不同栅极电压下生长膜的XRD谱.曲线a测自于栅极电压 -400 V 生长的交替膜,出现了两个峰,衍射角 2θ 分别为 35.9° , 67.0° ,它的晶面间距为 $d=0.2499\text{ nm}$, 0.1396 nm ,它们是 TiC 的(111)和 Ti_2N 的(311)晶面.峰形矮而宽,说明 Ti_2N , TiC 的结晶很小. C_3N_4 以非晶结构存在,未出现XRD衍射峰,后面的透射电子衍射分析证实了 C_3N_4 的非晶结构.

曲线b的薄膜在栅极电压 -450 V 生长,出现了四个衍射峰.其中 2θ 为 36.2° ($d=0.2497\text{ nm}$), 60.2° ($d=0.1536\text{ nm}$),是 Ti_2N 的(200)晶面和(002)晶面.相隔很近的 2θ 为 69.1° ($d=0.1358\text{ nm}$)和 70.0° ($d=0.1344\text{ nm}$)两个峰分别为衬底(100)晶面硅片的(400)衍射峰和 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 的(221)晶面衍射峰.随着栅极电压的提高, C_3N_4 被强迫晶化获得成功.

栅极电压提高到 -550 V ,有利于将碳、氮离子激发到更高的能量状态,它们在晶化的过程中,出现了更多的结晶面.在曲线c中,当 $2\theta=36.7^\circ$ ($d=0.2447\text{ nm}$)时出现强峰,它对应于 TiN 的(111)晶面,它对氮化碳的强迫晶化起主要作用.此外,在 $2\theta=61.8^\circ$ ($d=$

图2 C_3N_4 /TiN/Si 薄膜的 XRD 谱

0.1500 nm), 77.9° ($d=0.1225$ nm) 出现了 TiN 的另外两个峰, 它们对应于 TiN 的 (220) 和 (222) 晶面. 氮化碳在氮化钛的强迫晶化作用下出现了七个衍射峰, 其中有四个 $\beta-C_3N_4$ 的衍射峰, 它们是 $2\theta=42.7^\circ$ ($d=0.2116$ nm), 58.6° ($d=0.1574$ nm), 70.2° ($d=0.1340$ nm), 72.4° ($d=0.1304$ nm), 它们分别对应 $\beta-C_3N_4$ 的 (210), (211), (221), (311) 晶面; 另外三个属于 $c-C_3N_4$ 的衍射峰, 它们是 $2\theta=23.4^\circ$ ($d=0.3798$ nm), 64.5° ($d=0.1443$ nm), 69.5° ($d=0.1351$ nm), 分别对应 $c-C_3N_4$ 的 (110), (321), (400) 晶面. $\beta-C_3N_4(221)$ 晶面和 $c-C_3N_4(400)$ 晶面有较强的衍射信号, 这是由于两晶面沿单晶硅衬底进行织构生长的结果, 衬底的晶体结构对沉积薄膜的结晶生长面具有较大的影响作用. 该样品中 β -和

c-C₃N₄ 两相共存.

3.3 C₃N₄ 的 TED 分析

将镀有 C₃N₄/TiN 交替复合膜的硅片,放入浓 HF 酸中浸泡,膜层从硅片上剥离下来,并且其中的 TiN 很快与 HF 发生化学反应而溶解,剩下的 C₃N₄ 膜经去离子水漂洗,然后捞起来进行 TED 分析.本工作对不同栅极电压下生长的 C₃N₄/TiN 薄膜进行 TED 分析,而其他沉积工艺固定不变.

当栅级电压为 -400 V 时,生长的薄膜 TED 衍射图像以非晶相为主,有极少数晶粒散布于非晶之中,电子束对准晶粒作衍射分析时,可见到淡淡的劳厄点图像.这与国内外很多实验的结果相一致^[7].栅级电压为 -450 V 时,获得照片 1 的出现九道多晶衍射环的图像.根据衍射公式 $Rd = L\lambda$ 计算得晶面间距 d 的实验值列于表 1.

表 1 照片 1 的 TED 像, d 实验与 d 计算相比较^[10]

d 实验/nm	0.2188	0.1850	0.1313	0.1124	0.1071	0.0921	0.0848	0.0831	0.0761
hkl	(101)	(300)	(221)	(321)	(411)	(322)	(610)	(332)	(441)
d 计算/nm	0.2206	0.1848	0.1332	0.1124	0.1081	0.0874	0.0846	0.0798	0.0759
相对强度	强	较强	强	中	中	弱	弱	弱	弱

注:薄膜结构(C₃N₄/TiN)/Si; 栅极电压: -450 V.

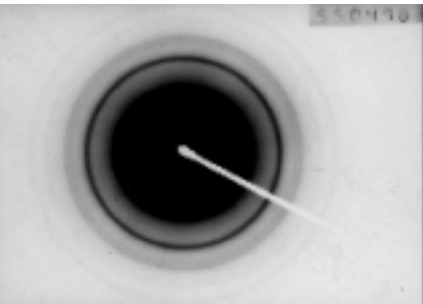
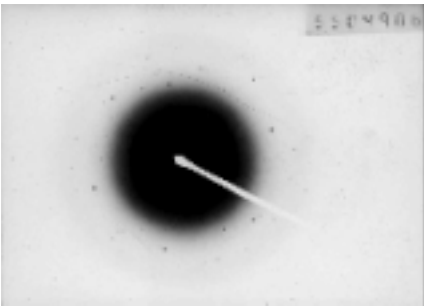


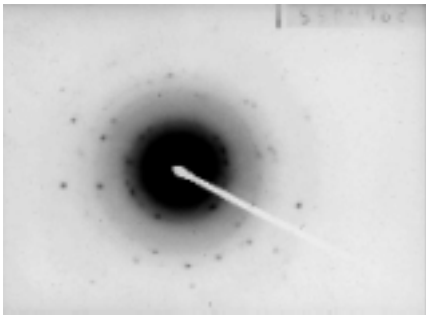
图 3 栅压 -450 V, C₃N₄ 的 TED 像(照片 1)

该样品的结晶属 β -C₃N₄, 晶面间距的实验值与计算值符合得很好. TED 衍射图像中相对强度最大的(221)晶面,在该样品的 XRD 谱中也出现了.两种测试方法的分析结果也是一致的.

栅级电压为 -550 V 时,获得照片 2 和照片 3 的 TED 衍射图像.照片 2 显示出劳厄点 TED 像,照片 3 则是劳厄点和多晶衍射环相叠加的 TED 图像.它们的计算结果分别列于表 2 和表 3.



栅压 -550 V, C₃N₄ 的 TED 像(照片 2)



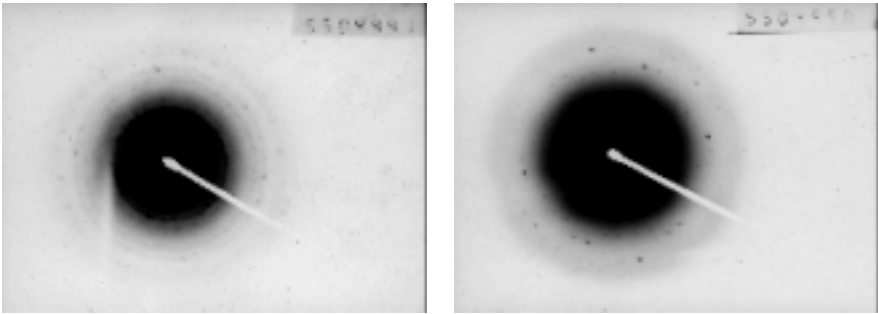
栅压 -550 V, C₃N₄ 的多晶衍射像(照片 3)

图 4

表 5 照片 5 的 TED 像 d 实验和 d 计算相比较^[10]

d 实验/nm	0.3840	0.2236	0.1536	0.1321	0.1137	0.1100	0.0993	0.0857	0.0792	0.0662
hkl	(110)	(211)	(310)	(221)	(321)	(411)	(501)	(610)	(530)	(554)
d 计算/nm	0.3816	0.2203	0.1538	0.1332	0.1124	0.1081	0.1007	0.0846	0.0792	0.0664
相对强度	弱	强	弱	强	中	中	弱	中	弱	弱
结晶相	立方	立方	β	β	β	β	β	β	β	β

由于衬底表面 Si_3N_4 薄膜的结晶,对氮化碳的晶面生长方向也起影响作用,该薄膜的氮化碳主要以 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 的形式存在,各衍射面的实验值与计算值符合得较好,与过去的实验结果^[11]也是一致的.



(a) $(\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiN})/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ 样品, C_3N_4 的多晶衍射像(照片 4)

(b) $(\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiN})/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ 样品, C_3N_4 的 TED 像(照片 5)

图 5

$\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 的(221)晶面,根据文献[10]的计算,其衍射相对强度是一个中等偏弱的峰.在本实验中,却多次成为最强的衍射峰,这是由于氮化碳的生长晶面根据衬底进行织构生长的结果.实验中观察到的 $\text{c-C}_3\text{N}_4$ (211)晶面,面间距 $d=0.2188\text{ nm}$,与 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 的(101)晶面十分接近,但另一衍射晶面 $\text{c-C}_3\text{N}_4$ (110), $d=0.3840\text{ nm}$,在本实验中多次观察到,它不属于 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$,而是立方相氮化碳的衍射晶面.由于 $\text{c-C}_3\text{N}_4$ (211)晶面是强衍射峰^[10],根据本实验观察到的数据判断,薄膜中存在氮化碳的立方相.

根据本工作的实验数据计算得晶格常数及其与文献[8]数值的偏差,均列于表 6.

表 6 实测晶格常数及其与文献[8]的值偏差

样品号	栅级电压/V	TED 分析	$\text{c-C}_3\text{N}_4$		$\beta\text{-C}_3\text{N}_4$			
			a_0/nm	偏差	a_0/nm	偏差	c_0/nm	偏差
8-1-1	-450	照片 1			0.64085	+0.11%	0.23808	-0.97%
8-5-1	-550	照片 2	0.54477	+0.93%	0.64095	+0.12%	0.24431	+1.6%
8-5-1	-550	照片 3	0.53797	-0.33%	0.64435	+0.65%	0.24210	+0.70%

上述表中计算 d 采用的晶格常数: $\text{c-C}_3\text{N}_4$, $a_0=0.53973\text{ nm}$; $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, $a_0=0.64017\text{ nm}$, $c_0=0.24041\text{ nm}$,取自文献[8].

制备 $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ 交替复合膜,利用 TiN 使 C_3N_4 强迫晶化,并避免石墨相析出,都具有

很好的效果. 立方晶系的 TiN 存在, 有利于 C_3N_4 按立方相结晶, 栅级电压起着调控碳、氮离子的离化率和它们的激发态能量的作用. 栅极电压 -550 V 生成的 C_3N_4 主要是 $c\text{-}C_3N_4$, 在硅片表面存在 Si_3N_4 过渡层时, 主要生成六角晶系的 $\beta\text{-}C_3N_4$. -450 V 时主要是 $\beta\text{-}C_3N_4$, 而 -400 V 以下时, 薄膜主要是非晶结构, XRD 和 TED 分析结果都显示出这种规律.

Liu^[7]和 Teter^[8]都从理论上计算出氮化碳存在立方相, 但未见实验数据的报道. 本工作观察到的 $c\text{-}C_3N_4$ 的晶格常数, 符合 Teter 的理论计算结果. $c\text{-}C_3N_4$ 和 $\beta\text{-}C_3N_4$ 的晶格常数, 本工作的实验值与文献值的偏差分别为 -0.33% — $+0.93\%$, -0.97% — $+1.6\%$.

4 结 论

1. 采用封闭型非平衡磁场反应磁控溅射离子镀膜方法制备 C_3N_4 /TiN 交替复合膜, 使 C_3N_4 晶化和避免石墨相的析出都十分有效.

2. 用 TiN 使 C_3N_4 强迫晶化, 可以生成 $\beta\text{-}C_3N_4$, 也可以生成 $c\text{-}C_3N_4$, 但 $c\text{-}C_3N_4$ 只有在碳、氮离子被激发到较高能量状态下才能生成, 在存在 Si_3N_4 过渡层时, 强迫晶化主要生成 $\beta\text{-}C_3N_4$. 本工作采用 XRD 和 TED 法同时测出薄膜中存在 $c\text{-}C_3N_4$.

3. 钛靶在上述工艺中, 反应溅射生成 TiN, 此外, 还生成 Ti_2N , Ti_2N 对氮化碳的晶化也起作用.

- [1] H. Sjostrom, L. Hultman, J. E. Sundgren, *J. Vac. Technol.* **A14**(1996), 56.
- [2] D. Li, Y. W. Chung, S. T. Yang *et al.*, *J. Vac. Technol.*, **A12**(1994), 1470.
- [3] W. D. Sproul, P. J. Rudnik, M. E. Grahan *et al.*, *Surf. Coat. Technol.*, **56**(1990), 270.
- [4] D. P. Monaghan, D. G. Tees, K. C. Laing, *Surf. Coat. Technol.*, **59**(1993), 21.
- [5] X. Chu and S. A. Barnett, *Surf. Coat. Technol.*, **57**(1993), 13.
- [6] J. Cawley, J. M. Titchmarsh, L. A. Dononue, *Surf. Coat. Technol.*, **86—87**(1996), 357.
- [7] A. Y. Liu and R. M. Wentzcovitch, *Phys. Rev.*, **B50**(14)(1994), 10362.
- [8] D. M. Teter and R. J. Hemley, *Science*, **271**(1996), 53.
- [9] K. M. Yu, M. L. Cohen, E. E. Haller *et al.*, *Phys. Rev.*, **B49**(7)(1994), 5034.
- [10] J. B. Wang, J. L. Lei, R. H. Wang, *Phys. Rev.*, **B58**(1998), 11890.
- [11] Wu Dawei, Fu Dejun, Guo Huaixi *et al.*, *Phys. Rev.*, **B56**(8)(1997), 4949.

STUDY OF THE MICROSTRUCTURE OF ALTERNATING C_3N_4 IN CN_x /TiN COMPOSITE FILMS PREPARED *

WU DA-WEI FU DE-JUN MAO XIAN-WEI

YIE MIN-SHENG PENG YOU-GUI FAN XIANG-JUN

(The Accelerator Laboratory, Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072)

(Received 22 June 1998; revised manuscript received 13 November 1998)

ABSTRACT

We prepared alternating CN_x /TiN composite films using a dc magnetron sputtering system in which a closed unbalanced magnetic field was adopted and a negatively biased grating was placed in front of each substrate. The composition of the thin film was analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). X-ray diffraction (XRD) and transmission electron diffraction (TED) revealed that the CN_x films deposited at grating voltages lower than 400V are amorphous. β - C_3N_4 and cubic- C_3N_4 (c- C_3N_4) were formed at higher voltages. A high grating voltage is indispensable for synthesis of c- C_3N_4 . The lattice constants of C_3N_4 evaluated from the experimental data agree well with reported theoretical values.

PACC: 6220M; 7780B; 8115H

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.95571047).