

CN 薄膜结构特性的研究^{*}

冯嘉猷 龙春平 张芳伟 郑 毅 范玉殿

(清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

(1994年12月9日收到)

利用离子团束(ICB)方法在 Si(111)衬底上生长了 CN 薄膜. X 光衍射(XRD)分析表明薄膜呈 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 晶态结构, X 射线光电子能谱(XPS)测定薄膜含 N 量为 20%, 并且观察到 C 1s 和 N 1s 芯能级谱中存在双峰. 红外吸收光谱呈现 C—N 和 C≡N 的吸收峰. 高能反射式电子衍射(RHEED)也证实薄膜中存在晶态物质. 薄膜的努氏显微硬度值达到 $6200 \text{ kgf}\cdot\text{mm}^{-2}$.

PACC: 8115J; 6855

1 引 言

1989年, Lin 和 Cohen^[1]运用第一性原理赝势法计算出 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 的晶体结构和电子能带, 表明这种共价键化合物具有很大的结合能和大于金刚石的弹性模量. 因此, 可以人工合成这种物质, 其硬度可能超过金刚石, 并具有优异的物理性能. 之后, Chen^[2]等用直流平面磁控溅射方法生长了晶态和非晶态结构的 CN 薄膜. Fujimoto^[3]用离子束辅助混合法制备了非晶态 CN 薄膜, 努氏硬度值达到 $6500 \text{ kgf}\cdot\text{mm}^{-2}$. Niu 等^[4]用激光蒸发和原子束喷射相结合的方法, 获得了 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 晶态薄膜. 总之, CN 薄膜的研究和开发受到人们极大的关注.

ICB 方法是一种非平衡条件下的真空蒸发和离子束方法相结合的薄膜生长工艺^[5], 它具有装置结构简单、工艺参数易控、生长速率高及所需衬底温度低的特点. 本工作用 ICB 方法在 Si(111)衬底上生长了 CN 薄膜, 并研究 CN 薄膜的结构特性.

2 实验方法

制备薄膜样品的 ICB 装置是在 DM-450 真空镀膜机上改制而成^[6]. 生长室本底真空度为 $3.99 \times 10^{-4} \text{ Pa}$. 蒸发源材料是分子量为 900 的聚乙烯颗粒, 置于开口直径为 3 mm 的石英喷射炉中, 喷射炉温度为 300℃ 左右. 源蒸气经绝热膨胀凝聚为原子团, 原子团在离化区受热电子轰击而离化. 同时, 高纯(5N) N_2 气由针阀控制导入生长室, 使工作真空度维持在 $6.65 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 左右. 于是 N_2 气也在离化区离化, 并与聚乙烯分子发生反应, 在衬底负高压的作用下加速和未被离化的中性团粒一起淀积到衬底上形成薄膜.

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

薄膜生长温度为 100—230 $^{\circ}\text{C}$, 生长速率为 $0.08 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$, 薄膜厚度为 $0.5\text{—}1 \mu\text{m}$, 离化电流为 150 mA, 加速电压为 1.2—3 kV.

薄膜样品用 D/max-RB X 光衍射仪, ESCA MKII 光电子能谱仪和 JEM200Cx 电子显微镜等进行结构分析.

3 结果与讨论

3.1 XRD 研究

图 1 为 ICB 方法制备的 CN 薄膜的 XRD 分析结果. 薄膜样品的厚度约 $0.5 \mu\text{m}$, 生长温度为 230 $^{\circ}\text{C}$, 加速电压为 1.2 kV. 由图可见, 在 $2\theta = 28.50^{\circ}$ 出现的最强衍射峰 ($\text{CuK}\alpha$ 辐射, 晶面距 $d = 0.313 \text{ nm}$) 是单晶 Si(111) 衬底的衍射峰. 在 $2\theta = 22^{\circ}$ 附近呈现一小鼓包, d 在 $3.91\text{—}4.09 \text{ nm}$ 之间, 是聚乙烯的衍射峰. $2\theta = 14.4^{\circ}, 26.6^{\circ}, 38.3^{\circ}$ 和 44.5° 的衍射峰对应的晶面距依次为 $0.616, 0.336, 0.234$ 和 0.203 nm . 由于 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 具有相同的晶体结构, 按 Cohen^[1] 计算 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 的点阵常数 $a = 0.644 \text{ nm}$, 查得 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的 $a = 0.761 \text{ nm}$, 把 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的晶面距按比例缩小 ($\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的晶格常数之比), 可以推定上述 4 个衍射峰分别为 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ (100), (110), (101) 和 (210) 晶面.

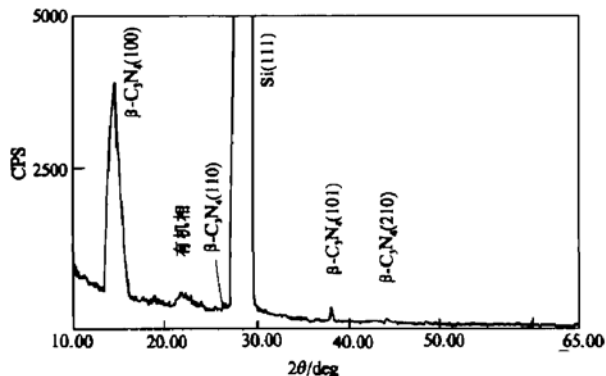


图 1 ICB 生长 CN 薄膜的 XRD 谱

所以, XRD 谱表明, ICB 方法生长的 CN 薄膜中不含石墨、金刚石和其他含 H 碳化物杂质, $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜呈晶态结构. 由于聚乙烯团束的离化反应不尽完善, 在薄膜中尚残存少量的聚乙烯杂质.

3.2 XPS 研究

对若干种工艺参数制备的 CN 薄膜样品进行 XPS 分析, 都得到可重复的结果. 其中样品生长温度为 100—230 $^{\circ}\text{C}$, 薄膜厚度为 $0.1\text{—}1.0 \mu\text{m}$, 加速电压为 1.2—3 kV.

在 XPS 分析前, 先经 800 eV 的 Ar^+ 轰击薄膜样品表面 3 min. 图 2 为 $\text{C } 1_{s1/2}$ 和 $\text{N } 1_{s1/2}$ 的芯能级谱. 从图 2(a) 中可以看到 $\text{C } 1_s$ 谱有两个峰, 结合能分别为 285.5 eV (P_1) 和 284.8 eV (P_2), 其中 P_2 与 Niu^[4] 观察到的 $\text{C } 1_s$ 峰 (结合能为 284.6 eV) 相近, 而且近似等于金刚石 $\text{C } 1_s$ 的结合能. 但是 P_1 的结合能大于金刚石近 1 eV. 对此我们认为, P_1 是由于 $\text{C}\equiv\text{N}$ 结合键引起电荷转移所致, 而 P_2 是 C—N 结合键产生的. 与金刚石中 C—C 键相比较, C—N 键中电荷转移少, 即 C 和 N 形成了非极性共价键, 这与 Cohen^[1] 的预言相一致.

从图 2(b) 同样可见, $\text{N } 1_s$ 也有两个峰, 峰顶的结合能分别为 398.5 eV (P_3) 和 395 eV

(P_4). 显然 P_3 是由于形成了非极性共价键 $C-N$ 而引起的, 而 P_4 的出现则是因为形成了较强的极性共价键 $C\equiv N$.

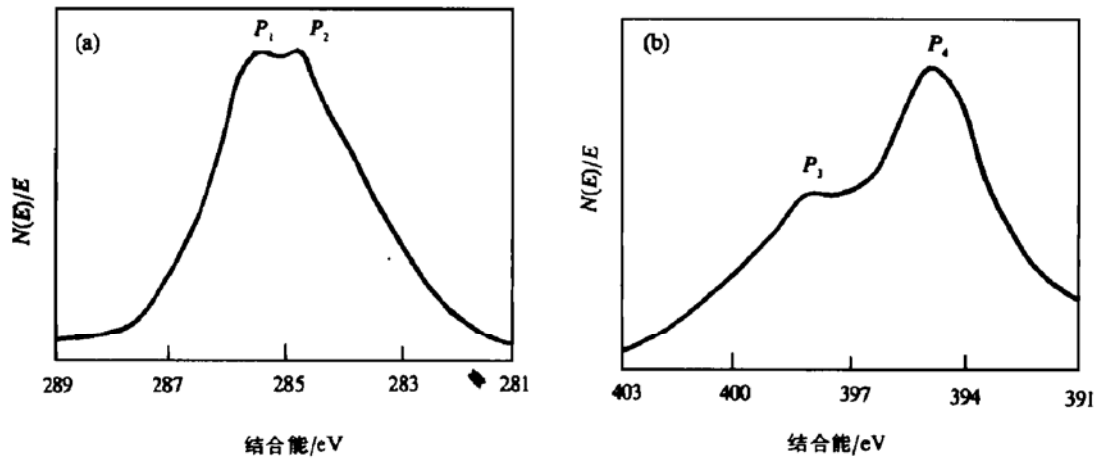


图2 ICB生长CN薄膜的XPS谱 (a)C $1s_{1/2}$ 芯能级谱; (b)N $1s_{1/2}$ 芯能级谱

由XPS谱中C $1s$ 和N $1s$ 峰的面积比及相应的C和N的灵敏因子, 可以定量确定CN薄膜中N的含量为20%左右, 且沿深度方向分布均匀.

3.3 IR 和 RHEED 研究

图3为ICB方法生长CN薄膜样品的红外吸收光谱. 样品生长温度为230℃, 薄膜厚度为0.6 μm , 加速电压为1.2 kV.

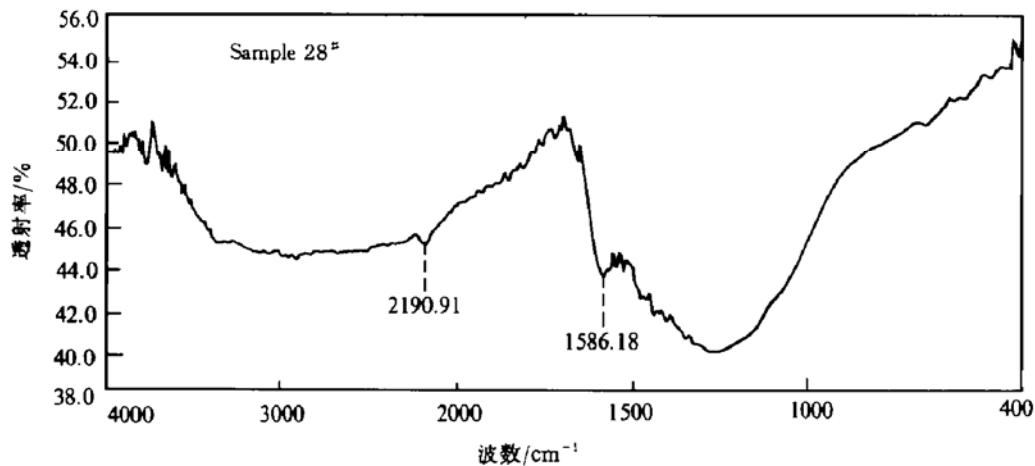


图3 ICB生长CN薄膜的IR谱

IR谱中呈现两条特征吸收峰. 其中波数为2190 cm^{-1} 吸收峰对应于CN叁键($C\equiv N$), 波数为1586 cm^{-1} 吸收峰对应于CN单键($C-N$). 据国外有关文献^[7], 在非晶态CN化合物 $\alpha-C:N$ 中, C和N是以叁键形式结合成一种多环的聚合物结构. 所以ICB方法制

备的 CN 薄膜含有非晶态 α -C:N 结构. 此外, 按照 Cohen^[1] 的模型, β -C₃N₄ 中 C 和 N 分别是以 sp^3 杂化和 sp^2 杂化结合形成单键结构, 而 IR 谱中呈现 C—N 键的吸收峰证实样品中存在晶态的 β -C₃N₄.

对此样品在努氏硬度计上, 施加 5 g 载荷重量, 测得努氏硬度值为 $6200 \text{ kgf} \cdot \text{mm}^{-2}$.

图 4 为 ICB 方法生长 CN 薄膜的 RHEED 结果. 薄膜样品生长温度为 230°C , 膜厚为 $1 \mu\text{m}$, 加速电压为 3 kV. 由图 4(a) 可见, RHEED 图像呈连续环斑, 说明薄膜是多晶结构. 但在同一样品的个别区域, RHEED 图像呈漫散环(见图 4(b)), 说明该处薄膜具有非晶态结构. 对此现象有两种可能, 一种可能是薄膜中残存有聚乙烯杂质, 另一种可能是薄膜中存在 α -CN 化合物. 实验表明, RHEED 分析和 XRD, XPS, IR 分析结果是一致的.

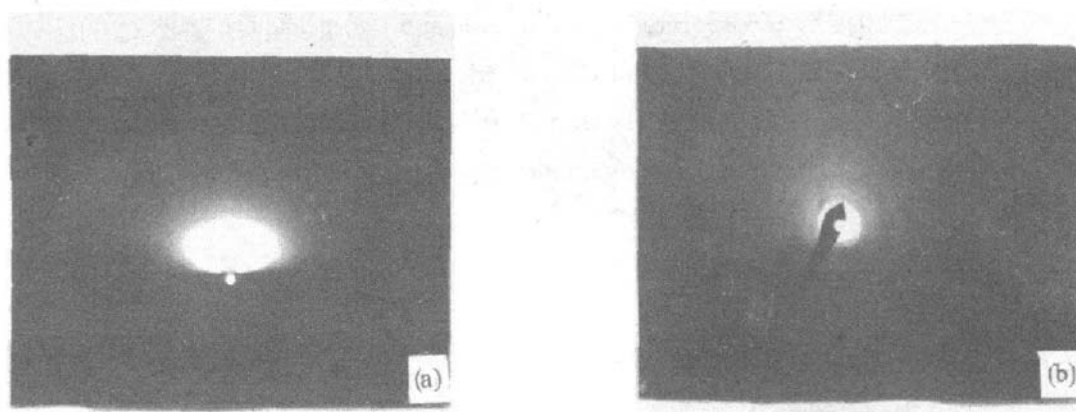


图 4 ICB 生长 CN 薄膜的 RHEED 照片 (a) 晶态结构; (b) 非晶态结构

4 结 论

本文利用 ICB 方法在 Si(100) 衬底上成功地生长了 CN 薄膜. XRD, XPS, IR 和 RHEED 对薄膜结构分析表明, 薄膜具有 β -C₃N₄ 晶体相和 α -CN 相. 薄膜含 N 量为 20%. 努氏显微硬度值达到 $6200 \text{ kgf} \cdot \text{mm}^{-2}$.

- [1] Y. Liu and L. Cohen, *Science*, **245**(1989), 841.
- [2] Y. Chen, X. Lin, V. P. Dravid and Y. W. Chung, *Surf. Coating Technol.*, **54/55** (1992), 360.
- [3] F. Fujimoto and K. Ogata, *Jap. J. Appl. Phys.*, **32** (1993), 420.
- [4] C. Niu, Y. Z. Lu and C. M. Lieber, *Science*, **260** (1993), 334.
- [5] 冯嘉猷、和志刚, 稀有金属, **4**(1987), 292.
- [6] 冯嘉猷、汤海鹏、朱洪林、范玉殿、李恒德, 半导体学报, **5**(1991), 294.
- [7] H. X. Han and B. J. Feldman, *Solid State Commun*, **65**(1988), 921.

STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF THE CN FILMS

FENG JIA-YOU LONG CHUN-PING ZHANG FANG-WEI ZHENG YI FAN YU-DIAN

(*Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

(Received 9 December 1994)

ABSTRACT

Growth of CN films on Si (111) is realized by ionized cluster beam (ICB) deposition. X-ray diffraction (XRD) shows the occurrence of β -C₃N₄ crystal structure in the films. X-ray photoelectron spectra (XPS) shows 20% N incorporated into the films and two peaks are observed in C 1s and N 1s core level spectra respectively. Single bonded CN and triple bonded CN were identified by infrared absorption spectra. Reflection high-energy electron diffraction (RHEED) demonstrated the coexistence of amorphous and crystalline CN compounds. The Knoop hardness of CN films reaches 6200 kgf/mm².

PACC: 8115J; 6855