

C_3N_4 薄膜的结构与性能研究^{*}

吴大维 何孟兵 郭怀喜 罗海林 张志宏 傅德君 范湘军

(武汉大学物理系, 武汉 430072)

(1996 年 6 月 17 日收到)

用射频等离子体增强化学汽相沉积技术合成 C_3N_4 薄膜, 并采用强迫晶化技术, 经透射电子衍射观测, 薄膜具有多晶结构. 用 X 射线光电子能谱测试了 C, N 原子结合能及含氮量. 傅里叶变换红外光谱曲线表明薄膜中不含石墨相. 测得薄膜的维氏硬度为 29.2—50.0 GPa.

PACC: 6220M; 7780B; 8115H

1 引 言

C_3N_4 具有可能超过金刚石的硬度, 在材料科学领域和工程应用方面都有很大的研究价值, 成为当今材料科学工作者十分热门的研究课题.

Liu 和 Cohen 采用第一性原理赝势带带算法^[1,2]计算了类似于 β - Si_3N_4 结构的化合物 β - C_3N_4 的体模量 $B=427$ GPa, 具有接近金刚石的体模量(理论值为 435 GPa, 实验值为 443 GPa). 研究工作者相继开展了 β - C_3N_4 的研究. 直到 1993 年 Niu 等^[3]采用高纯石墨的激光蒸发和氮离子束轰击合成了 β - C_3N_4 . 此外, 研究工作者还采用了各种反应磁控溅射法^[4,5]、离子束法^[6]、电子—旋共振-化学汽相沉积(ECR-CVD)^[7]和热丝 CVD 法^[8]等合成 C_3N_4 薄膜. 上述实验结果, 都获得了非晶态的 C_3N_4 , 少数实验得到纳米级尺寸的 β - C_3N_4 晶粒散布于非晶中, 结晶相比率不足 5%. 另外, 得到的 C_3N_4 薄膜都富 C, 符合 C_3N_4 化学式量的含氮量的薄膜很难得到. 直到目前为止, 尚未得到足够数量的符合体模量计算值和硬度的结晶态 C_3N_4 的样品.

Liu 采用可变晶格模型分子动力学从头算法^[9]进一步研究认为, C_3N_4 可能存在三种相: 六角晶系的 β 相, 立方晶系的闪锌矿结构和三角晶系(rhombohedral)的类石墨相, 它们分属于 $P6_3/m$, $P4_3m$ 和 $R3m$ 空间群. 它们的体模量分别为 437, 425 和 51 GPa. 三角晶系 C_3N_4 具有最高的结合能, β 相与它接近, 并略高于立方相. 同时, 这三种结构 C_3N_4 的能量体系与金刚石和石墨相比, 也十分接近. 这样在合成 C_3N_4 的化学反应中上述 5 种结构(包括石墨相和类金刚石相)晶粒竞相生长, 晶粒很难长大, 很容易生成长程无序的非晶态. 由于石墨和金刚石的能量状态略低于 C_3N_4 , 非晶碳的生长速率将超过 C_3N_4 .

对于 C_3N_4 的刀具硬质镀层应用, 石墨相和三角晶系 C_3N_4 这两种软质相是影响镀层硬度十分有害的杂质. 在制备硬质镀层时, 如何避免石墨相和三角晶系 C_3N_4 析出, 是开

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

发 C_3N_4 刀具硬质镀层的关键技术. 本工作用射频等离子体增强化学汽相沉积 (RF-PECVD) 技术合成 C_3N_4 薄膜, 并采用强迫晶化技术, 获得了不含石墨相的大面积晶体 C_3N_4 薄膜, 并用透射电子衍射 (TED) 测试了 C_3N_4 的结构, X 射线光电子谱 (XPS) 测试了薄膜中 C, N 原子的结合能和薄膜的含氮量, 还测试了 C_3N_4 薄膜的红外吸收光谱 (FTIR) 和维氏硬度 (H_V).

2 样品制备

抛光硅片经化学溶液和去离子水清洗干净后, 采用反应磁控溅射法在硅片上沉积一层 TiN 或 ZrN, 厚度为 $0.3\text{--}0.5\text{ }\mu\text{m}$, 然后放入 RF-PECVD 炉中, 控制衬底温度在 $400\text{--}600^\circ\text{C}$, 通入反应气体乙烯和氮气, 调节射频电源电压, 在衬底上生长 C_3N_4 薄膜, 厚度视测试要求而定.

3 实验结果与分析

3.1 C_3N_4 的 TED 观测

C_3N_4 薄膜从硅片上剥离下来后, 经 HF 酸漂洗, 除去 TiN 或 ZrN, 然后再作 TEM 观测. 由于强迫晶化的作用, C_3N_4 沿 TiN 或 ZrN 层的晶面生长, 长出了多晶结构的 C_3N_4 薄膜. 图 1 和图 2 分别为它们的电子衍射图.

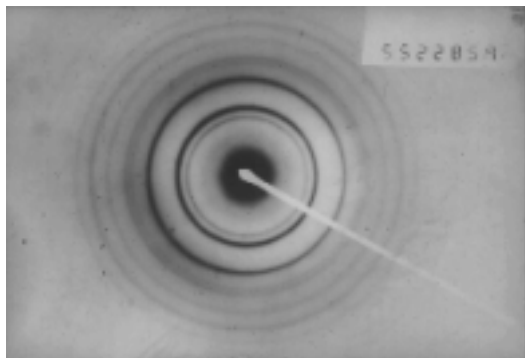


图 1 C_3N_4 /TiN/Si 薄膜的电子衍射图

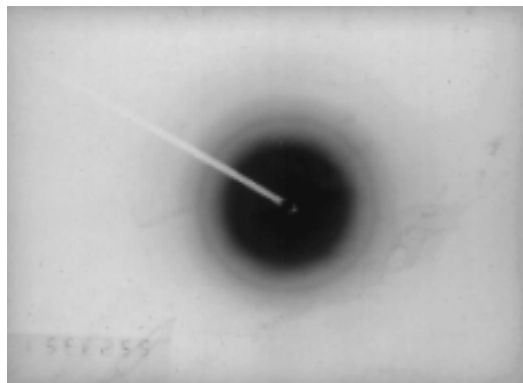


图 2 C_3N_4 /ZrN/Si 薄膜的电子衍射图

计算所得结晶学参数列于表 1. 由表 1 可见, C_3N_4 /ZrN 薄膜中 C_3N_4 与 $\beta\text{-}C_3N_4$ 的结构很接近, C_3N_4 /ZrN/Si 薄膜生长的晶粒较大. 图 3 为观测到的劳厄斑点电子衍射图.

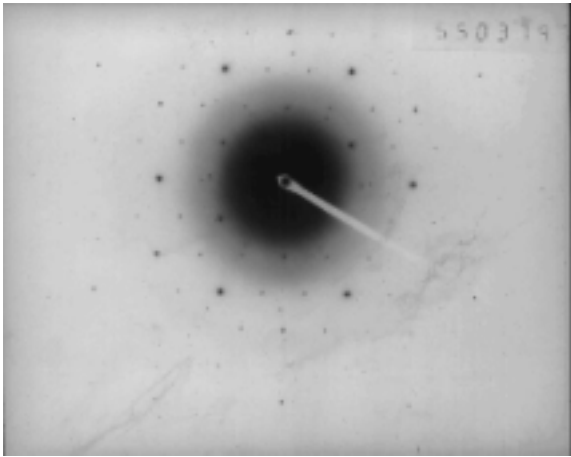


图 3 C₃N₄/ZrN/Si 薄膜大晶粒的电子衍射图

表 1 β-C₃N₄ 的结晶学参数

计算值/nm		实 验 值/nm		计算值/nm		实 验 值/nm	
(<i>hkl</i>)	<i>d</i>	C ₃ N ₄ /TiN/Si	C ₃ N ₄ /ZrN/Si	(<i>hkl</i>)	<i>d</i>	C ₃ N ₄ /TiN/Si	C ₃ N ₄ /ZrN/Si
110	0.3213	0.348	0.325	321	0.1133		0.113
200	0.2783	0.256		500	0.1106	0.111	
101	0.2259	0.221		330	0.1071	0.100	
111	0.1953		0.195			0.090	
211	0.1598	0.157	0.157			0.085	
221	0.1345	0.135		611	0.080	0.079	
320	0.1277	0.127	0.127			0.075	

3.2 C₃N₄ 的 XPS 测试

测量了 C₃N₄ 薄膜的 XPS, C(1s)和 N(1s)电子结合能的谱峰, 经计算机拟合, 出现了两组谱峰: $E(C^1) = 286.2\text{—}287.1\text{ eV}$, $E(C^2) = 284.6\text{—}284.8\text{ eV}$; $E(N^1) = 398.5\text{—}398.7\text{ eV}$, $E(N^2) = 400.3\text{—}400.9\text{ eV}$, 具体数值列于表 2. 薄膜对应的含氮量和反应气体氮气流量也列于表 2.

表 2 不同批号样品的 C(1s), N(1s)电子结合能

样品号	1-31-2	1-25-4	2-7-2	2-2-4	12-9-4
C ¹ /eV	287.1	286.9	286.8	286.5	286.2
N ¹ /eV	398.6	398.5	398.7	398.7	398.5
C ² /eV	284.7	284.8	284.7	284.7	284.6
N ² /eV	400.8	400.5	400.8	400.9	400.3
N ₂ 流量 /L·min ⁻¹	5.0	4.5	4.0	3.5	2.5
N/%	53.7	47.6	46.7	44.4	12.0

在 β 相和立方相 C_3N_4 中, C 原子以 sp^3 杂化轨道与 4 个 N 原子以 σ 键结合, 因为 N 比 C 具有更强的电负性, 使 C—N 共价键的电子云密度向 N 原子迁移. 核外电荷转移使 C(1s) 电子的结合能增大, N(1s) 电子的结合能减小(与 N 相比). 在三角晶系的 C_3N_4 中, 每个 C 原子以 sp^2 杂化轨道与三个 N 原子以 σ 键结合, 并组成六边形环状结构. 在生成的平面网络结构中, 每个 C 原子和 N 原子上都有一个孤电子, 它们之间形成 π 键, 使六边形环状结构形成像有机化合物中苯环那样的稳定结构. 由于形成了 C=N 双键, 这种结构在三种 C_3N_4 中具有最强的键能和最稳定的化学性能. 成键形式和参数都有较大改变, 因而使 C, N 原子的结合能也有较大的变化. 本工作的 XPS 测试结果, 证实了在 C_3N_4 中存在 C 原子的 sp^3 杂化轨道和 sp^2 杂化轨道两种成键形式, 与文献报道的结果^[10]一致.

3.3 C_3N_4 的 FTIR

C_3N_4 的 FTIR 是研究 C_3N_4 重要的测试数据, 根据它的 FTIR 谱峰(峰值频率)可判断薄膜中含有的特征基团或存在的化学键, 从而知道薄膜的组成. 由谱峰的相对强度, 可对各种基团的含量进行定量分析. 图 4 为直接沉积在硅片上的 C_3N_4 薄膜的 FTIR 曲线. 峰值波数 1260 cm^{-1} 为 C—N 键的伸缩振动吸收峰, 因为薄膜中还存在一些其他频率振动较高的键, 由邻位基团的影响, C—N 键的振动频率向高频方向移动. 1436 cm^{-1} 峰是由薄膜中非晶 sp^3 C—C 键引起. 位于 1576 cm^{-1} 处的强峰是石墨相的吸收峰. 1687 cm^{-1} 处的峰是 C=N 键的吸收峰, 这种键存在于类石墨的三角晶系 C_3N_4 中. 峰值波数为 2054 cm^{-1} 的较宽吸收带, 是由 C=C 键引起.

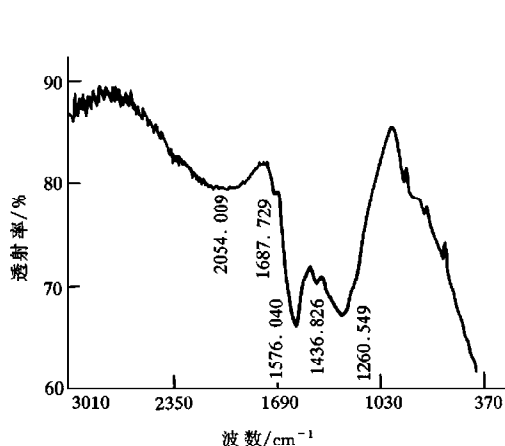


图 4 5-10-4 样品的 FTIR 曲线

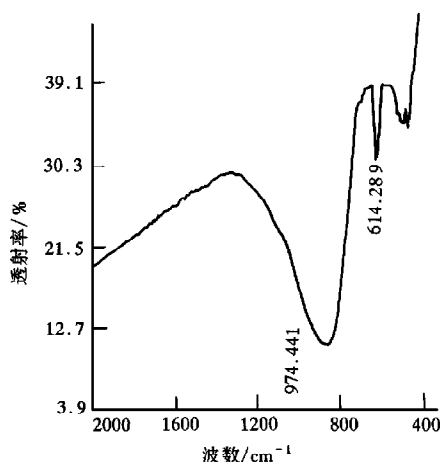


图 5 2-4-2 样品的 FTIR 曲线

本工作采用强迫晶化技术, C_3N_4 在某些方向择优生长, 避免了石墨相析出, 生成了较纯的 C_3N_4 薄膜, 典型的曲线示于图 5. 其他杂相的吸收峰全部消失, 只剩下峰值波数 974 cm^{-1} 的 C—N 键宽而强的吸收带. 图 5 中 614 cm^{-1} 峰是衬底硅的晶格振动吸收峰. 按

此方法沉积的不同批号 C₃N₄ 薄膜, C—N 键的峰值波数分布于 912—1062 cm⁻¹ 范围内.

3.4 C₃N₄ 薄膜的显微硬度 H_V

C₃N₄ 薄膜的硬度在应用中是极其重要的性能参数. 提高 C₃N₄ 薄膜的硬度使其接近或超过金刚石, 是研究工作者为之奋斗的目标. 目前的实验值相距这一目标还有一段距离. 本工作采用强迫晶化技术生长 C₃N₄ 薄膜, 避免石墨相的析出, 对于提高薄膜的显微硬度, 显示出初步成效, 具体情况见表 3.

表 3 C₃N₄ 薄膜的显微硬度

样品批号	薄膜结构	H _V /GPa	荷载/g
12-9-3	C ₃ N ₄ /TiN/Si	47.3	5
		50.0	
1-25-1	C ₃ N ₄ /TiN/Si	29.2	5
		32.0	
2-7-2	C ₃ N ₄ /TiN/Si	39.4	10
		30.4	
3-7-1	C ₃ N ₄ /TiN/金属	45.6	10
	(石油管道合金钢)	41.6	

4 结 论

- 1. 用 RF-PECVD 技术合成 C₃N₄ 薄膜, 采用强迫晶化技术, 在单晶硅片上沉积的 TiN 或 ZrN 晶面上生长出大面积结晶态 C₃N₄ 薄膜, 用 TED 测量分别获得 13 条和 5 条多晶衍射环. 其中 C₃N₄/ZrN/Si 薄膜的结构更接近于 β-C₃N₄ 结构, 选择它的较大晶粒观测到劳厄斑点衍射像.
- 2. 经 XPS 测试, 获 C₃N₄ 中两组 C(1 s) 和 N(1 s) 结合能数值: E(C¹) = 286.2—287.1 eV, E(C²) = 284.6—284.8 eV; E(N¹) = 398.5—398.7 eV, E(N²) = 400.3—400.9 eV. 证实了 C₃N₄ 中存在 sp³ 杂化轨道和 sp² 杂化轨道两种成键形式. C₃N₄ 薄膜的含氮量为 (12.0—53.7) %.
- 3. 经 FTIR 测试, 在 974 cm⁻¹ 处获得了 C—N 键的伸缩振动吸收峰的强信号, 在石墨相析出的吸收峰位置 1550 cm⁻¹ 处未见吸收峰, 对抑制石墨相的析出有显著效果.
- 4. 本工作获得的 C₃N₄ 薄膜, 测得维氏硬度为 29.2—50.0 GPa.

衷心感谢大连理工大学三束材料改性国家重点实验室史维东教授对样品的维氏硬度的测量给予的帮助.

[1] A. Y. Liu and M. L. Cohen, *Science*, **245**(1989), 841.
[2] A. Y. Liu and M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 10727.
[3] C. Niu, Y. Z. Lu, C. M. Lieber, *Science*, **261**(1993), 334.
[4] C. J. Toring, J. M. Sivertsen *et al.*, *J. Mater. Res.*, **5**(1990), 2490.
[5] M. Y. Chen, D. Li *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A11**(1993), 521.

- [6] F. Fujimoto and K. Ogata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**(1993), L420.
- [7] A. Bouseta, M. Lu and A. Bensaoula, *Appl. Phys. Lett.*, **65**(1994), 686.
- [8] Y. F. Zhang, Z. H. Zhou *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(1996), 1.
- [9] A. M. Liu and R. M. Wentzcovitch, *Phys. Rev.*, **B50**(1994), 10362.
- [10] K. J. Boyd, D. Marton *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A13**(1995), 2110.

STRUCTURE AND CHARACTERISTICS OF C₃N₄ THIN FILMS

WU DA-WEI HE MENG-BING GUO HUI-XI LUO HAI-LIN

ZHANG ZHI-HONG FU DE-JUN FAN XIANG-JUN

(*Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072*)

(Received 17 June 1996)

ABSTRACT

Nitride carbon thin films have been deposited by plasma-enhanced chemical vapor phase deposition. The results of transmission electron diffraction indicated that films have polycrystal structures. Carbon and nitrogen atoms binding energies and the nitrogen content of the films are measured out by X-ray photoelectron spectroscopy. The Fourier transform infrared spectrum show that there is no graphite phase in the films, and the Vickers hardness of the films vary from 29.2 to 50.0 GPa.

PACC: 6220M; 7780B; 8115H