

低压等离子体增强化学汽相沉积法 制备立方氮化碳薄膜^{*}

张志宏 郭怀喜 余非为 熊启华 叶明生 范湘军

(武汉大学物理系, 武汉 430072)

(1997 年 9 月 8 日收到)

用低压等离子体增强化学汽相沉积法和氮化硅中间过渡层的方法, 在硅片和玻璃上, 制备了立方氮化碳薄膜. 用光电子能谱测试了其成分和结合能, 薄膜含氮量为 42.96%. C1s 和 N1s 的结合能分别为 285.01 和 398.60 eV. 透射电子显微镜研究表明, 制备的氮化碳属于体心立方结构, 根据衍射花样, 计算的晶格常量 a 为 0.536 nm, 这与理论预言的结果 a 为 0.53973 nm 很接近. 随着沉积的时间增长, 还观测到了氮化碳薄膜的菊池花样. 在玻璃上沉积的氮化碳薄膜在可见光和近红外区域是透明的, 在 400 nm 处有光吸收.

PACC: 8115H; 6865; 7840

1 引 言

近来, 各国研究者都很关注低压缩超硬新型材料氮化碳的理论和实验研究. 在 1990 年, Liu 和 Cohen^[1]用第一性原理研究了与 β -Si₃N₄ 结构相似的 β -C₃N₄ 的电子和结构上的性质, 并认为其硬度可能超过金刚石. 自此, 人们开始了合成 β -C₃N₄ 的尝试^[2-7]. 用射频化学汽相沉积法(RFCVD)^[2]和在氮气中的射频反应溅射方法^[3-6], 得到了非晶氮化碳薄膜. 近来, 才有用激光蒸发石墨及离子辅助沉积^[7]和溅射方法^[8]合成了微晶 β -C₃N₄ 的报道. 1996 年, Yan Chen 等^[9]报道了用热丝化学汽相沉积的方法成功合成 α -, β -C₃N₄ 晶体薄膜. 此结果间接证明了 Teter 等^[10]的存在 α , β , cubic, pseudocubic, graphitic 五种相的 C₃N₄ 的理论预言. 本文采用低压等离子体增强化学汽相沉积法(LP-PECVD)和采用过渡层的技术, 也试图制备理论所预言的这种新型超硬材料. 我们的研究表明, 已合成体心立方的 C₃N₄ 与 Teter 等的理论预言相符合.

2 样品制备

硅片和玻璃是我们使用的衬底材料. 首先将硅片放入稀氢氟酸腐蚀 3 min, 除掉硅表面的二氧化硅层, 再放入丙酮进行超声处理, 用乙醇洗净烘干, 放入真空室. 玻璃衬底只作

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

丙酮超声处理. 首先, 在玻璃和硅片上沉积 15 min 的 Si_3N_4 , 所用反应源为 SiH_4 (15% H_2 稀释) 和 N_2 (99.999%), 沉积温度控制在 420 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 沉积功率在 760 W 左右. SiH_4 和 N_2 流速分别为 1.2 和 3.3 L/min. 然后, 再在此基础上继续沉积氮化碳, 氮化碳的沉积温度及功率与沉积 Si_3N_4 相同. 反应气体 C_2H_4 (大于 99.9%) 和 N_2 (99.999%) 的流量之比为 3/20.

3 测试与结果讨论

3.1 光电子能谱测试与分析

用 KRATO XSAM-800 型光电子能谱仪 (XPS) 测试了薄膜中碳和氮原子的 1s 电子的结合能和成分, 背景真空抽至 3×10^{-7} Pa, $\text{Al K}\alpha$ 148.6 eV 为 X 光源, $\text{Ag 3d}_{5/2}$ 368.27 eV 作为谱的标定能量. 在测试前, 先用 Ar^+ 离子枪轰击样品 3 min, 除去表面吸附的氧. XPS 测试结果表明薄膜含有丰富的 N, N 的含量为 42.96%. 图 1 为 C1s 和 N1s 的结合能谱. C1s 结合能的峰位在 285.01 eV, 此值比类金刚石和石墨中 C1s 的结合能 284.3, 283.8 eV^[11,12] 都高. 而 N 气和 C-N-H 有机物中 N1s 电子的结合能分别为 399.0^[13], 399.5 eV^[14]. 我们所得的氮化碳的 N1s 结合能为 398.60 eV, 这说明 C 与 N 原子之间形成了新的化合价态, 它们之间形成了极性的共价键.

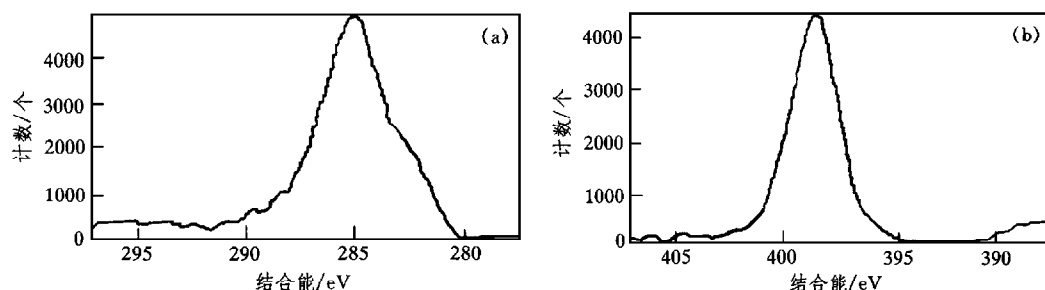
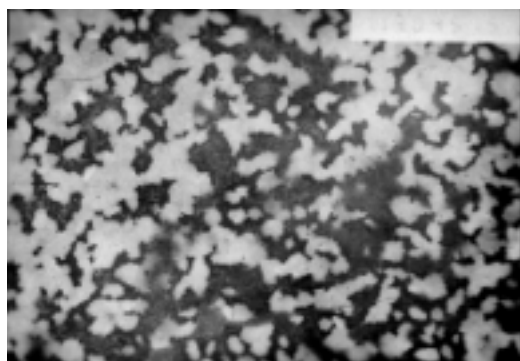


图 1 氮化碳薄膜的结合能谱 (a) C1s ; (b) N1s

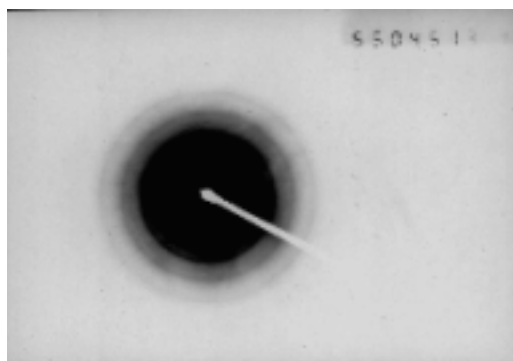
3.2 透射电子显微镜分析与讨论

我们还用 JEM-100CX II 型的透射电子显微镜研究了薄膜的晶体结构. 相机长度为 550 mm, 加速电压为 100 kV. 因为中间过渡层氮化硅能被氢氟酸腐蚀掉, 所以样品首先被浸入氢氟酸足够长时间, 除去过渡层, 氮化碳薄膜就漂浮在液面, 再把薄膜捞到铜网上, 即可进行电子显微镜观察. 我们观察到在玻璃和硅片上沉积的薄膜有多晶成分, 也有尺寸在 0.4—2.0 μm 的小单晶体. 图 2 是在玻璃上沉积 3 h 的薄膜的明场像及其多晶衍射花样. 衍射花样有九个衍射环, 对应的面间距分别为 0.387, 0.271, 0.214, 0.185, 0.169, 0.134, 0.127, 0.114, 0.106 nm, 衍射环半径平方比符合体心立方晶体的衍射规律, 是属于一种体心立方结构, 与金刚石、石墨、氮化硅不符合. 以上各面间距所对应的晶面可以认为是立方

氮化碳的(110), (200), (211), (220), (310), (400), (411)/(330), (332), (431)/(510)晶面. 而用立方氮化晶格常量的理论值 $0.53973 \text{ nm}^{[10]}$ 所计算以上诸晶面所对应的面间距分别为 $0.382, 0.270, 0.220, 0.191, 0.171, 0.135, 0.127, 0.115, 0.106 \text{ nm}$, 我们得到的结果与理论值符合很好, 由此所计算的晶格常量为 $(0.536 \pm 0.04) \text{ nm}$.



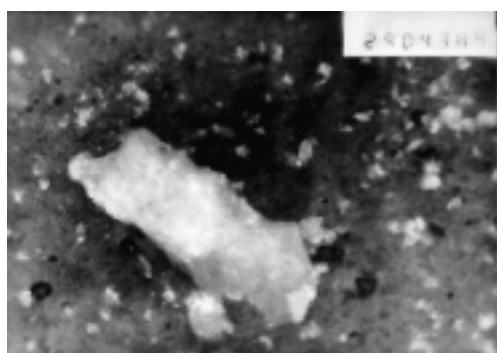
(a)



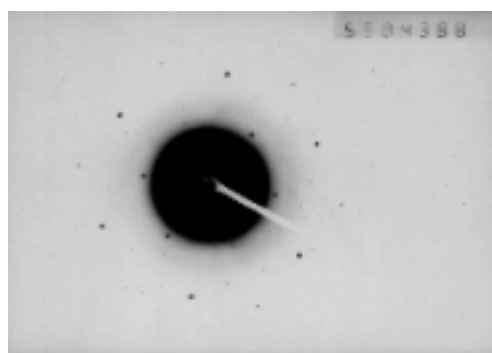
(b)

图2 在玻璃上沉积 1 h 氮化碳薄膜的形貌(a)及衍射花样(b)

图 3 和图 4 为生长在玻璃和硅衬底上的立方氮化碳薄膜的单晶衍射花样及其对应的明场像. 衍射花样的对称轴为三次轴, 如果此单晶衍射花样为金刚石、石墨、氮化硅的三次轴的花样, 则基于此花样所计算得到的晶格常量与已知的金刚石、石墨、氮化硅的晶格常量相差太远. 由此我们确证此衍射花样为立方氮化碳的三次轴($\bar{1}11$)的衍射花样, 并且由此所算得的晶格常量为 0.536 nm 左右. 随着沉积时间的增长, 还观察到了菊池线, 图 5 为在硅片上沉积 6 h 的薄膜的菊池花样. 当薄膜晶体的厚度在 100 nm 左右, 才出现菊池线, 这说明薄膜的厚度为 100 nm 左右, 也说明了薄膜的沉积速率很低.



(a)



(b)

图3 在玻璃上沉积 3 h 氮化碳薄膜的形貌(a)及单晶衍射花样(b)

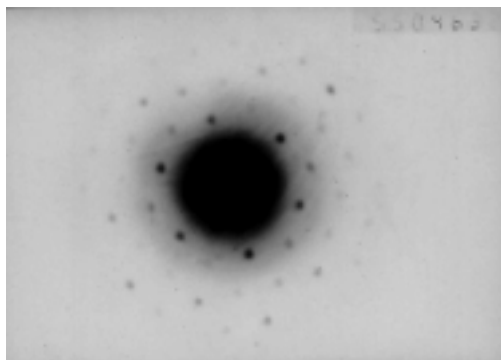
3.3 薄膜的透射光谱

图 6 为沉积在玻璃衬底上的薄膜的透射光谱, 所用的测试仪器为 U-3400 型光谱仪.

在可见光范围内,在 400 nm 左右有一强吸收峰,这是因为氮化碳的能隙为 $2.9\text{ eV}^{[10]}$,所以在此处有因电子的能级跃迁而引起的吸收,我们的实验结果也说明了氮化碳有可能用作蓝色发光半导体材料.在近红外范围内,其透射率超过了 90% .由此可知,氮化碳可能是一种很好的红外窗口材料,它有着广阔的用途,因为它的高强度会使它优于一般的红外材料.



(a)



(b)

图 4 在硅片上沉积 3 h 氮化碳薄膜的形貌(a)及单晶衍射花样(b)

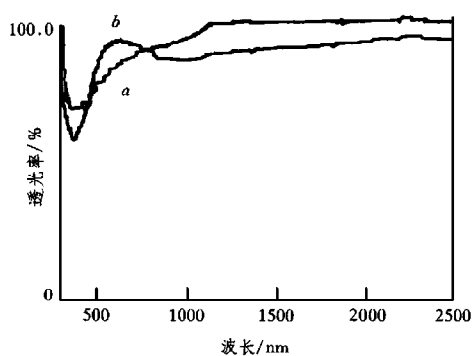
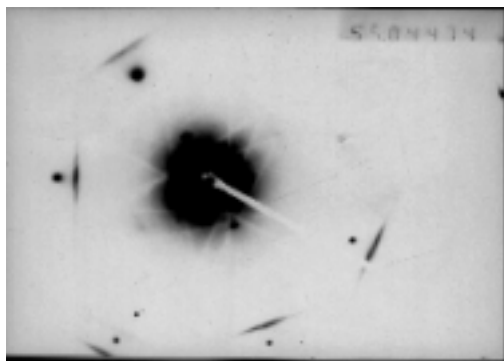


图 5 在硅片上沉积 6 h 氮化碳薄膜的菊池花样

图 6 在玻璃上沉积氮化碳薄膜的透射光谱 a 为沉积 3 h 氮化碳; b 为沉积 6 h 氮化碳

4 结 论

由以上讨论可知,我们用 LP-PECVD 法和氮化硅过渡层的方法,在玻璃和硅片上制备了立方氮化碳晶体薄膜.此薄膜在可见光和近红外是透明的,可能是一种很优越的红外窗口材料,在 400 nm 处有光吸收现象,这也说明立方氮化碳有用作蓝色发光材料的可能.另外,我们还认为低生长速率和氮化硅过渡层有利于立方氮化碳的合成.

感谢钟桂荣教授在透射电子显微镜分析测试中给予的方便及有益的讨论.

- [1] A. Y. Liu, M. L. Cohen, *Science*, **245**(1989), 841; *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 10727.
- [2] H. Han, B. J. Feldman, *Solid State Commun.*, **65**(1988), 921.
- [3] J. J. Cuomo, P. A. Leary, D. Yu, W. Reuter, M. Frisch, *J. Vac. Sci. Technol.*, **6**(1989), 299.
- [4] C. S. Torny, J. M. Sivertsen, J. H. Jundy, C. Chang, *J. Mater. Res.*, **5**(1990), 2490.
- [5] Dong Li, Y. U. Chung, W. D. Sproul, *J. Appl. Phys.*, **74**(1993), 219.
- [6] M. Y. Chen, Li Dong, Lin X., V. P. Dravid, Y. W. Cheng, M. S. Wong, W. D. Sproul, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A11**(1993), 521.
- [7] C. Niu, Y. Z. Lu, C. M. Lieber, *Science*, **261**(1993), 334.
- [8] K. M. Yu, M. L. Cohen, E. E. Haller, W. L. Hansen, A. Y. Liu, I. C. Wu, *Phys. Rev.*, **B49**(1994), 5034.
- [9] Chen Yan, P. G. Li, F. Chen, E. G. Wang, *J. Phys. : Condens. Matter*, **8**(1996), 685.
- [10] D. M. Teter, R. J. Hemley, *Science*, **271**(1996), 53.
- [11] D. N. Belton, S. J. Harris, S. J. Schmieg, A. M. Weiner, T. A. Perry, *Appl. Phys. Lett.*, **54**(1989), 416.
- [12] T. Mori, Y. Namba, *J. Appl. Phys.*, **55**(1984), 3276.
- [13] T. A. Carlson, *Photoelectron and Auger Spectroscopy* (Plenum Press, New York, 1975), p. 349.
- [14] A. Mansour, D. Ugolini, *Phys. Rev.*, **B47**(1993), 10201.

PREPARATION OF CUBIC C₃N₄ THIN FILMS BY LOW-PRESSURE PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION *

ZHANG ZHI-HONG GUO HUAI-XI YU FEI-WEI XIONG QI-HUA

YE MING-SHENG FAN XIANG-JUN

(Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072)

(Received 8 September 1997)

ABSTRACT

Cubic C₃N₄ was synthesized on glass and silicon wafers by using low-pressure plasma enhanced chemical vapor deposition and silicon nitride interlayer technology. The crystalline structure was investigated by transmission electron microscopy (TEM), and this material has body centered cubic symmetrical structure. The lattice parameter $a = 0.536$ nm determined by TEM is comparable to theoretical data 0.53973 nm. The C1s and N1s binding energies are 285.01 and 398.60 eV respectively, and the nitrogen content of the film is up to 42.96%, determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The thin films on glass are transparent to light in the visible and near infrared region, and at 400 nm there appears strong light absorption.

PACC: 8115H; 6865; 7840

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China.