

a-C:H(N)薄膜结构的 X 射线 光电子能谱分析

程宇航 吴一平 陈建国 乔学亮 谢长生

(华中理工大学塑性成型模拟及模具技术国家重点实验室, 武汉 430074)

杨业智 莫少波

(武汉大学分析测试中心, 武汉 430072)

(1997 年 3 月 17 日收到; 1997 年 4 月 21 日收到修改稿)

采用直流-射频等离子增强化学汽相沉积技术制备 a-C:H(N)薄膜, 用 X 射线光电子能谱研究了混合气体中 N₂ 含量对薄膜成分与结构的影响. a-C:H(N)薄膜中含氮量可达 9.09%. 对 a-C:H(N)薄膜的 C1s 和 N1s 结合能谱的分析表明 a-C:H(N)薄膜的结构是由 C₃N₄ 相镶嵌在 sp² 键结合的 CN_x 基体中组成. 其中 C₃N₄ 相中 N 和 C 原子比接近 4:3, 不随薄膜中含 N 量改变, 薄膜中 C₃N₄ 相和 sp³ 碳的含量随 N 含量的升高而增加.

PACC: 6855; 6115J; 6170T

1 引 言

Liu 和 Cohen^[1,2]认为, 对于理想固体硬度由体模量决定, 而体模量又依赖于材料的化学键特性, 正是由于化学键的强度和压缩系数在材料的抗变形中起着决定性作用. 对于共价键, Cohen 提出用下式计算体模量,

$$B = \frac{1.971 - 0.220\lambda}{d^{3.5}}$$

式中 B 代表体模量, 单位为 MPa; d 为共价键的键长, 单位为 Å; λ 是化合物的离子性. 上式在实验中已被许多共价键材料所证实.

由此可见, 要想获得大体积模量的材料, 必须寻找离子性较小、共价键键长较短、原子排列致密的共价键材料. 在 β-Si₃N₄ 结构中, 若以 C 代替 Si, 即形成 β-C₃N₄, 由总能量关系计算得到平衡态的 C—N 键长为 0.147 nm, λ < 1, 即可估算 β-C₃N₄ 的体模量为 (4.10—4.40) × 10¹¹ Pa, 金刚石体模量的计算值也在这个范围. 而 β-C₃N₄ 中的 C—N 键长小于金刚石的 C—C 键长, 故 β-C₃N₄ 的硬度有可能比金刚石大. 正是由于 β-C₃N₄ 具有超硬的特点, 激发人们对 CN 薄膜材料进行深入的研究.

对于 CN 膜, 目前已出现多种制备方法, 如射频辉光放电法、离子辅助动态混合法、直流磁控溅射法、离子辅助电弧沉积法、低能离子注入法以及激光反应烧蚀法等^[3]. 一般制备的都是非晶态 CN 薄膜, 关于薄膜的精细结构以及 C, N 原子键合方式等方面还存在许

多疑点.

本文用射频-直流等离子体增强化学汽相沉积法制备 $a\text{-C:H(N)}$ 薄膜, 用 X 射线光电子能谱(XPS)研究混合气体中 N_2 含量对薄膜成分与结构的影响.

2 实验过程及方法

用自制的射频-直流等离子体增强化学汽相沉积装置制备 $a\text{-C:H(N)}$ 薄膜. 采用平行板式电极, 上电极接地, 射频和直流电源接下电极, 衬底位于下电极表面. 为了控制放电区域和沉积过程中衬底温度, 下电极加屏蔽且用水冷却. 射频电源为 JG-C 型 500 W 晶控高频电源, 频率为 13.56 MHz, 输出功率 0—500 W. 直流电源为自制的 0—1200 V 恒流源. 薄膜的具体沉积工艺参数为: 上下极板间距 50 mm, 极板负偏压 650 V, 气体压强 10 Pa, 采用 C_2H_2 和 N_2 气组成的混合气体作为反应气体. 不同浓度的气体通过混合容器配制. 衬底材料为 10 mm × 10 mm 的单晶 Si 片. 沉积前清洗工艺流程为: 王水溶液去除脏物 → 蒸馏水清洗 → 丙酮清洗 → 热酒精脱水 → Ar 离子轰击清洗, Ar 离子轰击电压为 600—1000 V, 压强为 0.1—1 Pa, 清洗时间为 10 min.

英国 KRATOS 公司的 XSAM-800 型 XPS 谱仪研究 $a\text{-C:H(N)}$ 的成分与结构, 以 Mg K α X 射线作为激发源, 能量为 1253.6 eV, 分辨率为 0.91 eV, 测试时分析室压力小于 4×10^{-7} Pa. 用能谱仪配备的微机进行数据的采集和处理.

3 实验结果

3.1 $a\text{-C:H(N)}$ 薄膜的成分

图 1 所示的是 N_2 含量为 50% 的混合气体制备的 $a\text{-C:H(N)}$ 薄膜的 XPS 全谱. 由于 XPS 检测不到薄膜中的 H 元素, 所以从图中看到 $a\text{-C:H(N)}$ 薄膜主要由 C 和 N 两种元素

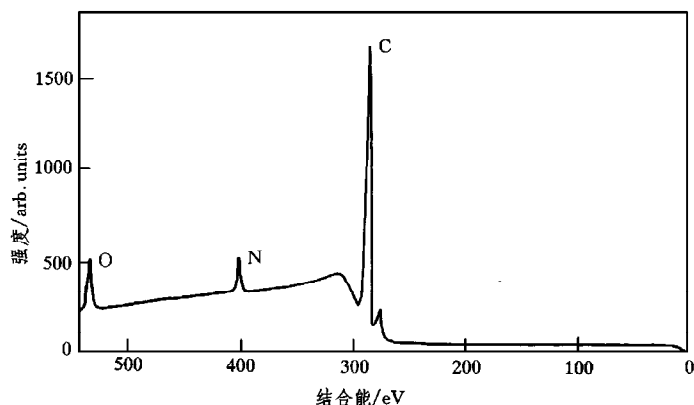


图 1 $a\text{-C:H(N)}$ 薄膜的 XPS 全谱

组成,同时薄膜中含有一定量的 O,这是极限真空度不高或 C_2H_2 气体中含有水分所致.薄膜中 N 含量可以根据全谱中 $N1s$ 和 $C1s$ 峰的积分面积比来得到.经计算机分析,对应混合气体浓度与 a-C:H(N)薄膜含氮量的关系如图 2 所示.从图 2 中可看出,薄膜的含氮量随混合气体中 N_2 气含量的升高而增加.当混合气体中 N_2 气含量达 75% 时,薄膜中含氮量为 9.09%.这与 Amir 等^[4]用 C_6H_6 与 Ar 的混合气体制备 a-C:H(N)薄膜时所得的结果相似.

3.2 a-C:H(N)薄膜的 $C1s$ 结合能谱

图 3 所示的是含氮 4.97% (a) 和 9.09% (b) 的 a-C:H(N)薄膜的 $C1s$ 结合能谱.从图中可以看出,随着薄膜中 N 含量的升高, $C1s$ 峰向高结合能方向移动,半峰宽增大,且峰的形状更具有对称性.

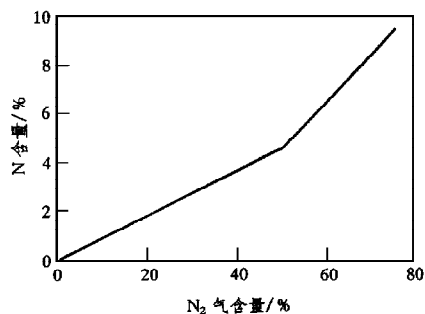


图 2 N_2 气含量对薄膜成分的影响

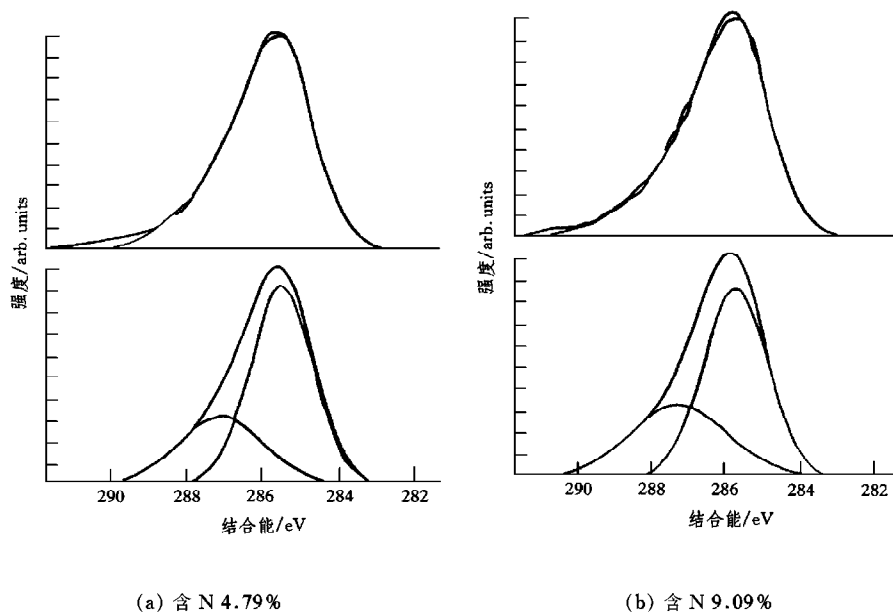


图 3 a-C:H(N)薄膜的 $C1s$ 谱

a-C:H(N)薄膜的 $C1s$ 峰的形状和半高宽随 N 含量变化,说明薄膜中至少存在两相.经 Gaussian 拟合, $C1s$ 信号可以分解成两个峰,峰值位置在 285 和 287 eV 附近.Boyd 等^[5]通过比较 C_3H_3N (sp^2 键, 285.5 eV)和 $C_6H_{12}N$ (sp^3 键, 286.9 eV)的 $C1s$ 结合能,认为结合能较低的峰对应 sp^2 键(简称 C^2 键),结合能较高的峰对应 sp^3 键(简称 C^1 键).不同含氮量的薄膜所对应 C^1 和 C^2 键的结合能位置、半峰宽、峰面积以及两键的比值如表 1 所示.

从表 1 可以看出,随薄膜中 N 含量由 0% 增加到 9.09%, C^1 键结合能增大 0.2 eV, C^2

键的结合能则由 285.4 eV 增大到 285.7 eV, 薄膜中 C^1/C^2 比值由 0.294 增大到 0.561, 说明薄膜中 sp^3 键含量随 N 含量的升高而增大, 这是结合进薄膜中的 N 对 sp^3 键起稳定作用的结果^[6].

表 1 a-C:H(N)薄膜中 C1s 峰的分峰结果

N 含量/%	结合能 /eV		峰的强度 /arb. units		半峰宽 /rel. units		峰的面积 /rel. units		C^1/C^2
	C^1	C^2	C^1	C^2	C^1	C^2	C^1	C^2	
0	287.0	285.4	16.7	91.3	2.9	1.8	22.7	77.1	0.294
4.79	287.1	285.5	31.9	91.0	2.5	1.9	30.4	67.0	0.454
9.09	287.2	285.7	32.2	85.8	3.0	2.0	35.5	63.3	0.561

3.3 a-C:H(N)薄膜的 N1s 结合能谱

图 4 所示的是含氮 4.79% (a), 9.09% (b) a-C:H(N)薄膜的 N1s 结合能谱. 从图 4 可以看出, a-C:H(N)薄膜 N1s 峰的结合能和半峰宽不随含氮量变化.

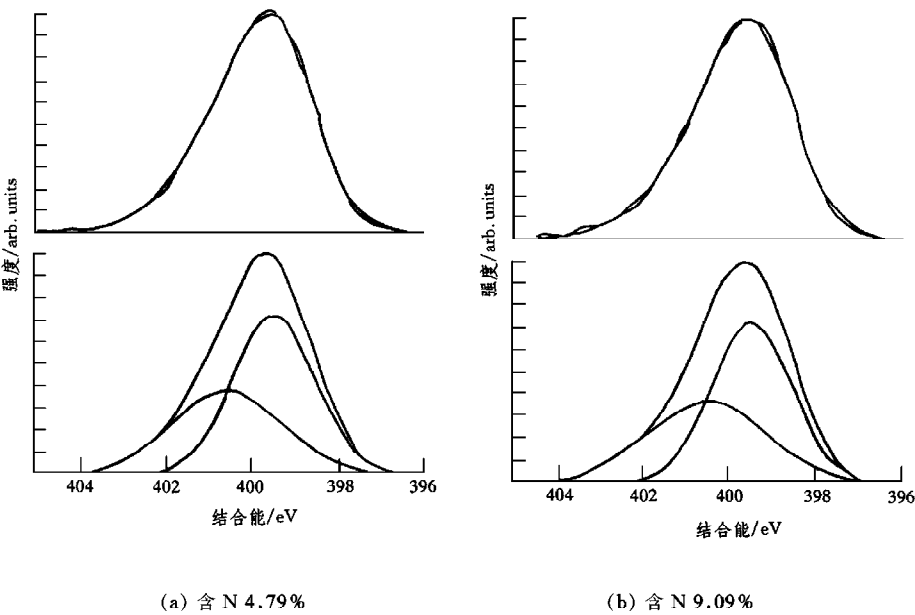


图 4 a-C:H(N)薄膜的 N1s 谱

经计算机用 Gaussian 分布拟合, a-C:H(N)薄膜的 N1s 结合能谱可分为两个峰, 结合能分别为 399.6 和 400.6 eV. 比较 C_5H_5N (sp^2 N—C 键, 399.8 eV) 和 $C_6H_{12}N_4$ (sp^3 N—C 键, 399.4 eV) 的 N1s 结合能, 可以认为^[7] 结合能较低的峰对应 N—C sp^3 键 (称为 N^2 键), 而结合能较高的峰对应 N—C sp^2 键 (称为 N^1 键). 不同含氮量对应 N^1 和 N^2 键结合能位置, 半峰宽以及峰面积如表 2 所示.

从表 2 可以看出, N^1 与 N^2 键结合能和 N^2 键半峰宽不随含氮量变化, 但 N^1 键的半

峰宽和峰面积随薄膜中含氮量的增加而增大。

表 2 a-C:H(N)薄膜 N1s 峰的分峰结果

N 含量/%	结合能 /eV		峰的强度 /arb. units		半峰宽 /rel. units		峰的面积 /rel. units		N ¹ /N ²
	N ¹	N ²	N ¹	N ²	N ¹	N ²	N ¹	N ²	
4.79	400.6	399.5	38.1	73.2	2.9	2.2	40.6	59.1	0.687
9.09	400.5	399.5	37.2	72.2	3.3	2.2	42.7	57.2	0.747

4 讨 论

根据 Liu 的模型^[1], 在 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 晶体结构中, 每个 sp^3 杂化 C 原子在一个变形的四面体中与四个 N 原子结合, 每个 sp^2 杂化 N 原子在三角平面内与三个 C 原子键合, 并且 C—N 键是无极性的. 比较表 1 和表 2 可以发现, 对于两种不同含氮量的薄膜, 其 sp^2 杂化的 N 原子和 sp^3 杂化的 C 原子的原子百分比(即 $[\text{N}^1]:[\text{C}^1]$ 比值)保持不变, 并且接近 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 晶体的理想化学配比 4:3, 其最大偏差为 0.13. 而 sp^3 杂化 N 原子与 sp^2 杂化 C 原子的原子百分比(即 $[\text{N}^2]:[\text{C}^2]$)为 0.882 到 0.904. 这说明 a-C:H(N)薄膜由两相组成: N^1 原子和 C^1 原子组成的 C_3N_4 相, 以及 N^2 原子和 C^2 原子组成的 CN_x 基体. 且随着薄膜中 N 含量由 4.79% 升高到 9.09%, C_3N_4 相含量从 40.7% 升高到 42.8%.

a-C:H(N)薄膜的 N 原子的 1s 结合能不随 N 含量的变化而改变(图 4 所示), 表明 a-C:H(N)薄膜中 C 与 N 原子之间不存在电荷转移, C 与 N 原子之间形成无极性的共价键, 与 Liu 的上述模型相符, 进一步证明了薄膜中含有 C_3N_4 相^[8].

表 1 的数据表明, a-C:H(N)薄膜的 $\text{C}1\text{s}$ 结合能随 N 含量变化主要是 C^2 碳的 1s 结合能改变的结果, 而 C^1 碳的 1s 结合能基本不随含氮量的改变而改变. 由于 C^1 原子与 N^1 原子结合形成无极性键, 形成 C_3N_4 相, 所以其 1s 结合能没有发生改变, 而 N^2 原子与 C^2 碳原子结合时, 取代类金刚石薄膜中的 sp^2 碳束中的碳原子, 引起电荷从电负性较小的 C^2 (2.5)原子向电负性较大的 N^2 (3)原子转移, 降低 C^2 原子周围的电子密度. 当更多的单极 C—C 键被异极 C—N 键取代时, 导致 C 的内层电子能级向高结合能方向移动. Mansour 等^[9]发现当将 N 原子替换 C_6H_6 中的 C 原子而成为 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 时, 其 $\text{C}1\text{s}$ 结合能提高 1.8 eV, 其半高宽提高 40%, 这可以说明 N 原子对 sp^2 碳原子 1s 结合能的影响.

5 结 论

1. 本文成功地用射频-直流等离子体增强化学汽相沉积技术制备出 a-C:H(N)薄膜. 薄膜的含氮量随混合气体中 N_2 含量的升高而增加, 当混合气体中 N_2 含量达 75% 时, 薄膜中含氮量为 9.09%.

2. XPS 结果表明, a-C:H(N)薄膜的结构是由 C_3N_4 相镶嵌在 sp^2 键结合的 CN_x 基体中组成. 其中 C_3N_4 相中 C 和 N 原子比接近 3:4, 并且不随薄膜中 N 含量改变.

3. a-C:H(N) 薄膜中的 N 含量有利于提高 C_3N_4 相和 sp^3 碳的含量. 随着薄膜中 N 含量由 4.79% 升高到 9.09%, C_3N_4 相含量从 40.7% 升高到 42.8%.

- [1] A. Y. Liu, M. L. Cohen, *Science*, **245**(1989), 841.
- [2] A. Y. Liu, M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 10727.
- [3] 程宇航、吴一平、陈建国等, 材料导报, **6**(10)(1996), 40.
- [4] O. Amir, R. Kalish, *J. Appl. Phys.*, **70**(1991), 4958.
- [5] K. J. Boyd, D. Marton, S. S. Todorov, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A13**(1995), 2110.
- [6] T. A. Yeh, C. L. Lin, J. M. Sivertsen, *IEEE Trans. Magn.*, **27**(1991), 5163.
- [7] D. Marton, K. J. Boyd, A. L. Bayati, *Phys. Rev. Lett.*, **73**(1994), 118.
- [8] C. Liu, Y. Z. Lu, C. M. Lieber, *Science*, **261**(1993), 334.
- [9] A. Mansour, D. Ugolini, *Phys. Rev.*, **B47**(1993), 10201.

STUDY ON THE STRUCTURE OF a-C:H(N) FILMS BY XPS

CHENG YU-HANG WU YI-PING CHEN JIAN-GUO QIAO XUE-LIANG XIE CHANG-SHENG

(State Key Laboratory of Plastic Forming Simulation and Model Technology,
Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

YANG YE-ZHI MUO SHAO-BO

(The Center of Research and Analysis, Wuhan University, Wuhan 430072)

(Received 17 March 1997; revised manuscript received 21 April 1997)

ABSTRACT

The a-C:H(N) films was deposited from the mixture of C_2H_2 and N_2 by rf-dc plasma enhanced chemical vapor deposition. The influence of N_2 percentage in the mixture on the composition and structure of a-C:H(N) films was studied by XPS. As the N_2 percentage in the feed gas was increased from 0% to 75%, up to 9.09% N was incorporated in the film. The results of analysing C1s and N1s core level indicated that a-C:H(N) films are consisted of stoichiometry C_3N_4 phase and CH_x matrix which is identified as predominantly sp^2 bonded structure. The N/C ratio of C_3N_4 phase is near 4/3. The N atoms incorporated in the films is useful to increase the content of C_3N_4 phase and sp^3/sp^2 ratio.

PACC: 6855; 6115J; 6170T