

MPCVD 合成 β - C_3N_4 晶态薄膜

时东霞 马立平 张秀芳 袁磊

(中科院 物理所凝聚态物理中心北京真空物理实验室)

顾有松 张永平 段振军 常香荣 田中卓

(北京科技大学材料物理系)

Crystalline β - C_3N_4 Synthesized by MPCVD

Shi Dongxia, Ma Liping, Zhang Xiufang, Yuan Lei

*(Beijing Laboratory of Vacuum Physics, Center for Condensed Matter Physics,
Institute of Physics Chinese Academy of Sciences)*Gu Yousong, Zhang Yongping, Duan Zhenjun, Chang Xiangrong, Tian Zhongzuo
(Department of Material Physics, Beijing University of Science and Technology)

Abstract

Carbon nitride films were grown on Si and Pt substrates by microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD) method. Scanning electron microscope (SEM) observations showed that the films deposited on Si substrates consisted of densely populated hexagonal crystalline rods. Scanning tunneling microscope (STM) showed that there were many bunches of tip-like crystals arranged regularly in a certain direction in the films on Pt substrates. Energy dispersive x-ray (EDX) analysis showed that the N/C ratios of the films on Si substrates were in the range of 1.0 to 2.0 depending on the deposited condition, and the N/C ratios of the films on Pt substrates were in the range of 0.8 to 1.3. X-ray diffraction experiments showed that the films consisted of crystalline phase β - C_3N_4 . Temperature dependent growth experiments showed that the amount of Si_3N_4 in the films grown on Si substrates could be significantly reduced to negligible amount by controlling the substrate temperature. The films on Pt substrates showed a high bulk modulus of 349 GPa in nano-indentor hardness tests.

摘要 采用微波等离子体化学气相沉积法(MPCVD),以 N_2 、 CH_4 作为反应气体合成碳氮膜。通过控制反应温度、气体流量、微波功率、反应气压等工艺条件,在Si和Pt基片上,进行 β - C_3N_4 晶态薄膜的合成研究。扫描电镜(SEM)下观察到生长在Si基底上的薄膜具有六角晶棒的密排结构。扫描隧道显微镜(STM)下观察到在Pt基底上生长的碳氮薄膜由针状晶粒组成。EDX分析表明,随沉积条件的不同,Si基底上的氮碳薄膜中N/C在1.0到2.0之间;Pt基底上生长的碳氮薄膜N/C在0.8~1.3之间。X射线衍射分析(XRD)发现薄膜中含有 β - C_3N_4 和 α - C_3N_4 。

关键词: MPCVD β - C_3N_4 碳氮薄膜

一、引言

β - C_3N_4 是由M. L. Cohen和A. Y. Liu从第一性原理计算出的一种超硬材料^[1~3]。世界上有许多实验室都在致力于 β - C_3N_4 的研究工作,所采用的实验方法也很多,例如离子注入、离子束辅助溅射、电子回旋共振微波等离子体沉积法(ECR-MPCVD)、物理或化学气相沉积法、

脉冲激光融蚀和 RF 放电等等。经过近十年的艰苦努力, 在理论计算和实验合成两方面都取得了比较大的进展^[4~11]。但是到目前为止, 仍然没有足够的证据证明合成了晶态 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜。

我们采用微波等离子体化学气相沉积法(M PCVD), 在 Si 和 Pt 基底上进行了碳氮薄膜的合成。对薄膜的表面形貌、化学成分、晶体结构等作了分析。结果表明, 实验合成了晶态碳氮薄膜。

二、实验方法

合成实验在(M PCVD)系统中进行, 反应气体由高纯氮气(N_2)和甲烷(CH_4)组成。本底真空度达到 10^{-4} Pa, 反应腔中的气压由机械泵和调节阀控制, 工作气压设定在 3000 Pa。反应温度由红外测温仪测定, 反应温度控制在 800~ 1000 之间。 CH_4 流量在 1 sccm 左右, N_2 流量在 100 sccm 左右。

三、实验结果和讨论

1. 表面形貌

图 1 所示是用 Hitachi S-4200 扫描电子显微镜(SEM)得到的在 Si 基底上沉积的碳氮薄膜的表面形貌象。可以发现, 薄膜表面有许多六角晶棒组成, 长 2~ 3 nm, 直径 0.7 nm 左右。这些晶棒紧密地排列在基底上。图 2(1)是 Pt 上沉积的碳氮薄膜的 SEM 表面形貌象, 薄膜基本上是连续的, 但没有规则的外形。为了进一步研究它的形貌, 利用 STM 在更大放大倍数下进行观察, 如图 2(2)所示, 沉积在 Pt 基底上的碳氮薄膜是由沿一定方向排列的针状晶粒组成的。STM 实验所用仪器是国产 CSTM 9300a。

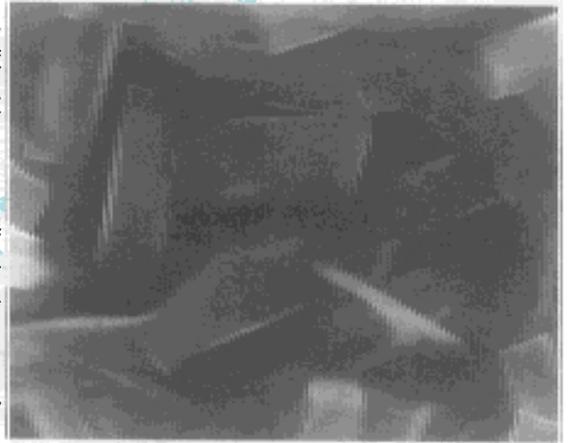


图 1 Si 基底上碳氮薄膜的 SEM 形貌象

Fig. 1. SEM image of carbon nitride film s on Si substrates

2. 化学成分

采用能量散射 X 射线(EDX)测定碳氮薄

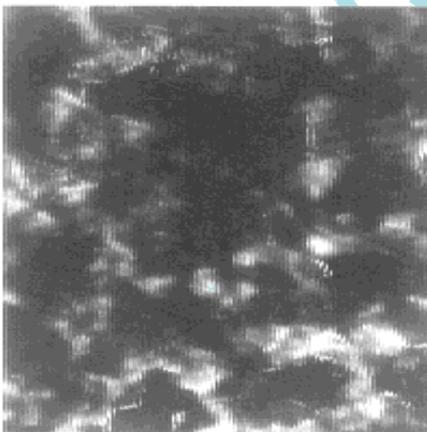


图 2(1) SEM 形貌象

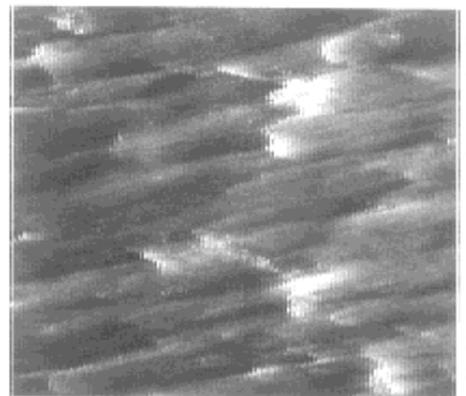


图 2(2) STM 形貌象

图 2 Pt 基底上碳氮薄膜的形貌象

Fig. 2. Images of carbon nitride film s on Pt substrates

膜的化学成分。所使用的仪器是 Hitachi S-4200 扫描电子显微镜 (SEM) 上带有超薄窗口的 Oxford 6566 探测器。这种超薄窗口在轻元素的低能量 x-ray 通过时, 能量损失很小, 因此, 它可以测定轻元素, 可以用作碳氮薄膜的成分分析。分析表明, 随着沉积条件的不同, Si 基底上薄膜的氮碳原子比 N/C 在 1.0~2.0 之间。同时还发现, 薄膜表面规则排列的六角晶棒上 N/C 接近于 4/3。如图 3 所示为 Si 基底上沉积的碳氮薄膜上六角晶棒的 EDX 谱线, 计算出 C、N、Si 的原子百分比分别为 31%、42%、27%, N/C 约为 4/3, 接近于 C_3N_4 的理论值, 而随着沉积条件的不同, Pt 基底上薄膜中的氮碳原子比 N/C 在 0.8~1.3 之间。

3. 晶体结构

X 射线衍射是在 Rigaku D/M ax II rotating anode x-ray diffractometer (12kW, Cu K α Radiation) 仪器上进行的。表 1 是 Si 基底上碳氮薄膜 XRD 图谱对应的衍射峰 d 值, α - C_3N_4 、 β - C_3N_4 的理论计算值以及 β - Si_3N_4 和 Si 的 JCPDS 卡片值也列在其中。可以看出碳氮薄膜中包括 α - C_3N_4 、 β - C_3N_4 、 β - Si_3N_4 、 β - C_3N_4 的低晶面指数, 高强度峰几乎都出现在图谱中, 例如 (110)、(200)、(101)、(210)、(111) 和 (300)。另外 α - C_3N_4 的 (110)、(102)、(210)、(112)、(300) 和 β - C_3N_4 的 (110)、(101)、(210)、(111)、(300) 是叠在一起的。值得说明的是 α - C_3N_4 和 β - C_3N_4 的一些峰叠在一起, 不能分开, 也没有必要分开。表 2 是 Pt 基底上碳氮薄膜 XRD 图谱对应的衍射峰 d 值。可见在 Pt 基底上同样也得到了 β - C_3N_4 的低晶面指数, 高强度峰的 d 值。同时也发现, α - C_3N_4 和 β - C_3N_4 的一些峰叠在一起。但是在 Pt 基底上沉积碳氮薄膜时, Pt 不与 C 或 N 发生反应, 这一点优于 Si 基底。

4. 生长条件

在 Si 基底上生长碳氮薄膜时, 由于 Si 容易与 N 反应形成 β - Si_3N_4 , 给薄膜成分分析带来影响, 因此总是希望 β - Si_3N_4 的含量尽可能少。实验中对相同生长条件的碳氮薄膜分析表明, 随着反应时间的增加, 薄膜中的 β - Si_3N_4 相对含量逐渐减少。可见, 在薄膜生长初期, β - Si_3N_4 比较容易生长。随着碳氮薄膜加厚, β - Si_3N_4 生长速度减慢, 而 β - C_3N_4 生长速度加快。 β - Si_3N_4 主要处在基底上, 而 β - C_3N_4 主要处在薄膜表面。

同时, 反应温度也是影响薄膜中 β - Si_3N_4 含量的一个重要因素。图 4 是在不同反应温度下的一组 XRD 衍射曲线, 反应温度分别是 805、830、870。表 3 是对应的衍射峰 d 值与理论计算值的比较。可见, 随着反应温度的增加, β - Si_3N_4 生长很快。反应温度是影响碳氮薄膜质量的一个重要因素, 合适的反应温度可以大大降低 β - Si_3N_4 的含量, 而大大提高 β - C_3N_4 的含量。

5. 薄膜硬度

在 Nano indenter (Nano II) 上进行薄膜硬度测试。测试结果表明: Si 上的 C_3N_4 体弹性模量为 177GPa。Pt 上的 C_3N_4 体弹性模量为 349GPa, 距理论计算值 (427GPa) 不远, 低于金刚石 (443GPa) 的体弹性模量, 接近 c-BN (367GPa) 的体弹性模量。图 5 是 Pt 基底上碳氮薄膜的体弹性模量测试结果。

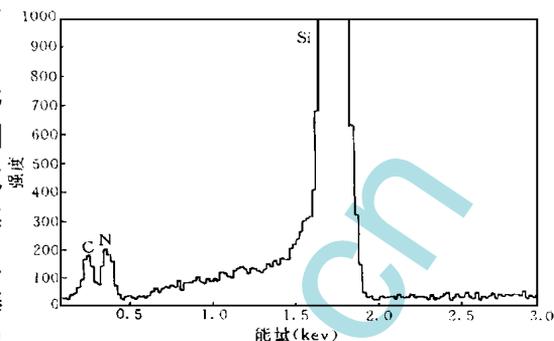
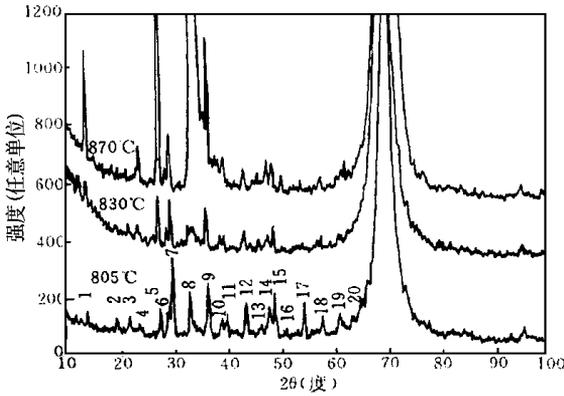


图 3 Si 基底上碳氮薄膜的 EDX 图谱
Fig 3 A typical EDX spectrum of carbon nitride films deposited on Si substrates



1, 4, 5, 10, 14, 16, 17, 19— $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ 5, 8, 11, 12, 14, 16, 18, 19, 20— $\beta\text{C}_3\text{N}_4$

图 4 不同反应温度下的碳氮薄膜 XRD 曲线

Fig 4 X-ray diffraction patterns of carbon nitride films deposited at different temperatures

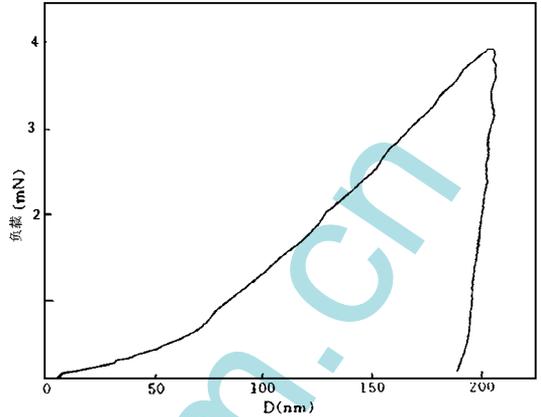


图 5 Pt 基底上碳氮薄膜的体弹性模量测试曲线

Fig 5 A typical loading curve of an indentation test on carbon nitride film on Pt substrates

四 结 论

在 Si, Pt 等基底上初步合成了晶态 C_3N_4 薄膜, 在 Si 上得到的是六棱形晶棒, 在 Pt 上为一束束的针状晶体。

薄膜成分: Si 基底上主要由 C、N、Si 等物质组成。N/C 原子比在 1.0~2.0 之间, 合适的生成条件可以降低薄膜表面 $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ 的含量; Pt 基底上由 C、N 组成, N/C 原子比在 0.8~1.3 之间。

XRD 分析表明薄膜主要由 $\alpha\text{C}_3\text{N}_4$ 及 $\beta\text{C}_3\text{N}_4$ 组成的 C_3N_4 混合相, 但难以将两者分开。

Pt 上 C_3N_4 体弹性模量达到 349GPa, 低于理论计算值(427GPa)。

表 1 Si 基底上的碳氮薄膜 XRD 结果与理论计算值的对照

Table 1 The observed X-ray spectrum from a film deposited on Si substrates, and the calculated spectrum

| 实验值 | | | | 计算值 | | | | $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ JCPDS1983 33-1160 | | 单晶硅 5-0565 | |
|-----|-------|-------|------------------|--|--------|---|--------|--|--------|---------------|-------|
| No | 2θ | d(Å) | I/I ₀ | $\alpha\text{C}_3\text{N}_4$ a=6.4665(Å) c=4.7097 | | $\beta\text{C}_3\text{N}_4$ a=6.4017(Å) c=2.4041 | | hkl | d(Å) | hkl | d(Å) |
| | | | | hkl | d(Å) | hkl | d(Å) | | | | |
| 1 | 13.76 | 6.430 | 7 | | | | | 100 | 6.583 | | |
| 2 | 23.52 | 3.779 | 5 | 101 | 3.6045 | | | 110 | 3.800 | | |
| 3 | 27.36 | 3.257 | 8 | 110 | 3.2333 | 110 | 3.2009 | 200 | 3.293 | | |
| 4 | 33.00 | 2.712 | 9 | | | 200 | 2.7720 | | | | |
| 5 | 33.48 | 2.674 | 5 | | | | | 101 | 2.660 | | |
| 6 | 36.24 | 2.477 | 12 | 201 | 2.4068 | | | 210 | 2.489 | | |
| 7 | 38.72 | 2.324 | 6 | 002 | 2.3549 | | | 111 | 2.310 | | |
| 8 | 39.72 | 2.267 | 7 | 102 | 2.1717 | 101 | 2.2057 | 300 | 2.1939 | | |
| 9 | 43.36 | 2.085 | 9 | 210 | 2.1167 | 210 | 2.0954 | | | | |
| 10 | 46.12 | 1.996 | 5 | 211 | 2.9306 | | | | | | |
| 11 | 47.64 | 1.907 | 8 | 112 | 1.9035 | 111 | 1.9223 | | | | |
| 12 | 48.72 | 1.867 | 10 | 300 | 1.8667 | 300 | 1.848 | 310 | 1.8275 | | |
| 13 | 54.20 | 1.691 | 8 | 301 | 1.7354 | | | | | | |
| 14 | 57.64 | 1.598 | 6 | 220 | 1.6166 | 220 | 1.6004 | | | | |
| 15 | 60.92 | 1.519 | 7 | 103 | 1.5116 | 310 | 1.5376 | | | | |
| 16 | 66.80 | 1.399 | 15 | 400 | 1.4000 | | | | | | |
| 17 | 67.80 | 1.381 | 26 | | | 400 | 1.3860 | | | | |
| 18 | 68.60 | 1.367 | 44 | 203 | 1.3694 | | | | | | |
| 19 | 69.28 | 1.355 | 60 | 401 | 1.3420 | | | | | | |
| 20 | 70.08 | 1.342 | 100 | | | 221 | 1.3322 | | | 400 | 1.357 |
| 21 | 73.08 | 1.294 | 11 | | | 311 | 1.2954 | | | | |
| 22 | 74.76 | 1.269 | 7 | | | 320 | 1.2719 | | | | |

表 2 Pt 基底上的碳氮薄膜 XRD 结果与理论计算值的对照

Table 2 The observed X-ray spectrum from a film deposited on Pt substrates, and the calculated spectrum

| No | 实验值 | | | 计算值 | | | | 铂多晶体 | |
|----|-----------|-----------------|---------|--|-----------------|---|-----------------|-------|-----------------|
| | 2θ | $d(\text{\AA})$ | I/I_0 | $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ $a=6.4665(\text{\AA})$ $c=4.7097$ | | $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ $a=6.4017(\text{\AA})$ $c=2.4041$ | | 4-802 | |
| | | | | hkl | $d(\text{\AA})$ | hkl | $d(\text{\AA})$ | hkl | $d(\text{\AA})$ |
| 1 | 23.60 | 3.767 | 13 | 101 | 3.605 | | | | |
| 2 | 26.04 | 3.419 | 13 | | | | | | |
| 3 | 28.40 | 3.140 | 20 | 110 | 3.233 | 110 | 3.201 | | |
| 4 | 29.14 | 3.064 | 40 | | | | | | |
| 5 | 32.48 | 2.754 | 12 | 200 | 2.800 | 200 | 2.772 | | |
| 6 | 35.76 | 2.509 | 18 | 201 | 2.407 | | | | |
| 7 | 39.16 | 2.298 | 22 | 102 | 2.171 | 101 | 2.095 | | |
| 8 | 39.88 | 2.259 | 100 | 210 | 2.117 | 201 | | 111 | 2.265 |
| 9 | 46.36 | 1.957 | 2580 | | | | 1.922 | 200 | 1.962 |
| 10 | 47.12 | 1.927 | 33 | 211 | 1.931 | 111 | 1.844 | | |
| 11 | 48.24 | 1.885 | 26 | 300 | 1.867 | 300 | | | |
| 12 | 52.20 | 1.751 | 14 | 301 | 1.735 | | | | |
| 13 | 55.92 | 1.643 | 13 | | | | 1.600 | | |
| 14 | 57.16 | 1.610 | 15 | 220 | 1.617 | 220 | 1.580 | | |
| 15 | 58.04 | 1.588 | 13 | 212 | 1.574 | 210 | 1.538 | | |
| 16 | 60.56 | 1.528 | 13 | 103 | 1.512 | 310 | 1.465 | | |
| 17 | 64.44 | 1.445 | 14 | | | 301 | | | |
| 18 | 67.60 | 1.385 | 57 | | | | 1.272 | 220 | 1.387 |
| 19 | 73.04 | 1.294 | 17 | 320 | 1.285 | 320 | | | |
| 20 | 81.40 | 1.181 | 6852 | | | | | 311 | 1.1825 |
| 21 | 85.84 | 1.131 | 19 | | | | | 222 | 1.1325 |

表 3 在不同沉积温度下得到的碳氮薄膜的 XRD 衍射值比较(Si 基底)

Table 3 The observed X-ray spectrum from film deposited on Si substrates at different temperature, and the calculated spectrum

| No. | 805 | | 830 | | 870 | | $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ | | $\beta\text{C}_3\text{N}_4$ | | | |
|-----|-----------------|-----|-----------------|-----|-----------------|-----|------------------------------|-----|-----------------------------|-------|-----------------|-----|
| | $d(\text{\AA})$ | I | $d(\text{\AA})$ | I | $d(\text{\AA})$ | I | (hkl) | I | $d(\text{\AA})$ | (hkl) | $d(\text{\AA})$ | I |
| 1 | 6.430 | 51 | 6.632 | 74 | 6.544 | 353 | (100) | 34 | 6.580 | | | |
| 2 | 4.619 | 50 | 4.609 | 20 | 4.544 | 23 | | | | | | |
| 3 | 4.111 | 55 | 4.133 | 41 | 4.211 | 20 | | | | | | |
| 4 | 3.811 | 30 | 3.824 | 45 | 3.792 | 109 | (110) | 35 | 3.800 | | | |
| 5 | 3.257 | 100 | 3.290 | 158 | 3.280 | 983 | (200) | 100 | 3.293 | (110) | 3.20 | 36 |
| 6 | 3.081 | 95 | 3.118 | 50 | 3.140 | 50 | | | | | | |
| 7 | 3.007 | 280 | 3.039 | 135 | 3.064 | 172 | | | | | | |
| 8 | 2.712 | 104 | 2.738 | 45 | 2.703 | 268 | | | | (200) | 2.77 | 100 |
| 9 | 2.477 | 183 | 2.490 | 121 | 2.482 | 386 | | | | | | |
| | | | | | 2.393 | 37 | | | | | | |
| 10 | 2.319 | 60 | 2.333 | 37 | 2.361 | 35 | (111) | 9 | 2.310 | | | |
| 11 | 2.267 | 77 | 2.287 | 46 | 2.298 | 69 | | | | (101) | 2.21 | 63 |
| 12 | 2.089 | 113 | 2.096 | 58 | 2.105 | 69 | | | | (210) | 2.095 | 41 |
| 13 | 1.966 | 37 | 1.978 | 38 | 1.991 | 28 | | | | | | |
| 14 | 1.907 | 70 | 1.916 | 43 | 1.919 | 85 | (220) | 8 | 1.900 | (111) | 1.922 | 59 |
| 15 | 1.867 | 123 | 1.876 | 72 | 1.886 | 76 | | | | | | |
| 16 | 1.806 | 20 | 1.821 | 17 | 1.821 | 56 | (310) | 12 | 1.830 | (300) | 1.848 | 42 |
| 17 | 1.691 | 112 | 1.699 | 19 | 1.710 | 45 | (301) | 37 | 1.750 | | | |
| 18 | 1.589 | 47 | 1.605 | 41 | 1.604 | 39 | | | | (220) | 1.600 | 2 |
| 19 | 1.519 | 57 | 1.527 | 32 | 1.508 | 26 | (320) | 15 | 1.511 | (310) | 1.538 | 10 |
| 20 | 1.468 | 26 | 1.512 | 27 | 1.478 | 87 | | | | (301) | 1.465 | 12 |

参 考 文 献

- 1 M. L. Cohen, Phys Rev. B, 1985, 32: 7988
- 2 A. Y. Liu and M. L. Cohen, Science, 1989, 245: 841
- 3 M. L. Cohen, Science, 1993, 261: 307
- 4 J. Ortega and O. F. Sankey, Phys Rev. B, 1995, 51: 2624
- 5 D. M. Teter and R. J. Hemley, Science, 1996, 271: 53
- 6 M. Cote and M. L. Cohen, Phys Rev. B, 1997, 55: 5684
- 7 Ogata, J. F. D. Chubaci and F. Fujimoto, J. Appl Phys, 1994, 76: 3791
- 8 A. Hoffman H. Geller, I Gouzman, et al, Surf. Coatings Technol, 1994, 68/69
- 9 Y. S. Cu, L. Q. Pan, X. R. Chang and Z. Z. Tian, J. Mater. Sci. Lett. 1996, (15): 1355
- 10 Y. S. Cu, L. Q. Pan, et al, Prog. Natural Sci, 1996, 6: 248
- 11 L. C. Chen, C. Y. Yang et al, Diamond and Related Materials, 1996, 5: 514