

晶态氮化碳薄膜的低温合成

马志斌* 汪建华 万 军 黄杨风

(武汉化工学院材料科学与工程学院,湖北省等离子体化学与新材料重点实验室,武汉 430073)

关键词: 脉冲电弧放电 氮化碳 甲醇
分类号: O484.1

0 引言

C_3N_4 晶体自从 Liu 和 Cohen 在理论上对其结构和性能进行预言后^[1],由于其卓越的物理性能可以与金刚石相比而引起人们对该晶体的理论计算和实验合成的广泛兴趣^[2-5]。目前合成氮化碳薄膜的实验方法主要有激光烧蚀石墨靶^[6]、反应溅射^[7,8]、等离子体化学气相沉积^[9]和离子注入^[10]等。在这些制备研究中,基片温度在 500~1000 °C 之间,沉积的薄膜多为非晶 CN 薄膜,或由 X 射线衍射(XRD)或透射电镜(TEM)证实其中含有少量的 α - C_3N_4 或 β - C_3N_4 微晶。研究表明在沉积物中存在较高的 N/C 原子比和碳原子较多地以 sp^3 杂化配位是合成 C_3N_4 晶体的必备条件^[11]。提高基片温度虽然有利于 C_3N_4 晶体的形成,但基片温度对薄膜中 N/C 原子比有很大的影响,提高基片温度会显著降低氮在薄膜中的含量,从而在沉积过程中难于形成氮化碳薄膜。在我们的前期研究中,利用脉冲电弧放电技术可在较低的基片温度(200 °C)下合成含金刚石成分的碳膜^[12],即碳原子可在较低的基片温度下以 sp^3 杂化配位。基于此研究结果,在脉冲电弧等离子体中引入氮,有可能在低温下合成晶态氮化碳。

本文在 N_2 气氛下采用脉冲电弧放电电离甲醇溶液在低衬底温度下研究了晶态氮化碳薄膜的合成。

1 实验部分

样品采用脉冲电弧放电电离甲醇溶液的方法制备,装置的原理图见图 1,电极距离为 4 mm。电极间的直流电压可在 0~5 kV 之间连续可调。脉冲电弧由甲醇液滴依次通过电极间隙时诱导产生。两次脉冲之间的时间间隔控制在 1 s 左右。单晶硅基片放在电极下方 10~12 mm 处。基片采用电阻丝加热,温度可在室温~500 °C 左右变化。沉积室由 Φ 120 mm×300 mm 的玻璃管构成,沉积室与大气相通,工作时通入氮气,气压维持在 101.325 kPa。分别在 220 °C 和 300 °C 的基片温度下制备了 1#、2# 两个样品,样品的其他制备条件相同,经优化确定为:甲醇溶液的浓度为 10%,放电电压为 3.5 kV、 N_2 流量为 200 $cm^3 \cdot min^{-1}$,沉积时间 2 h。用 JSM-5510LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察了薄膜样品的表面形貌。在 YB-XRD 型 X 射线衍射(XRD)仪上使用波长 $\lambda =$

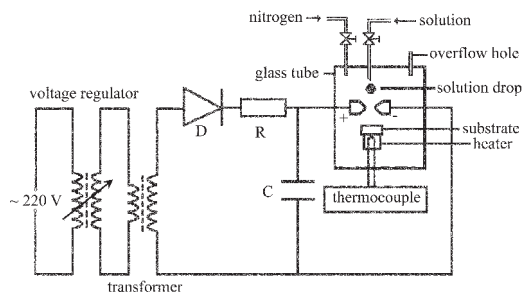


图 1 脉冲电弧放电沉积装置原理图

Fig.1 Schematic diagram of pulsed arc discharge deposition apparatus

收稿日期:2003-09-22。收修改稿日期:2003-12-15。

武汉市青年晨光计划资助项目(No.20025001014)。

* 通讯联系人。E-mail:mazb@mail.whict.edu.cn

第一作者:马志斌,男,35岁,副教授,博士;研究方向:等离子体技术与功能薄膜材料。

0.15418 nm 的 Cu 靶 $K\alpha$ 辐射线对薄膜样品进行了 XRD 测试。采用 Renishaw System RM-1000 型显微激光 Raman 光谱仪进行 Raman 光谱分析, Ar⁺ 激光器发出的波长为 514.5 nm 的激光通过 50 倍物镜聚焦到样品表面, 激光光斑大小约为 2 μm , 激光功率为 2 mW。

2 结果与讨论

图 2(a)、(b) 是 1#、2# 样品的 Raman 光谱图。520 cm^{-1} 处的强峰为硅的 Raman 特征峰外。图 2(a) 中在 274 cm^{-1} 、431 cm^{-1} 、693 cm^{-1} 、803 cm^{-1} 和 961 cm^{-1} 处出现 $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ 的特征峰^[13,14], Raman 谱中未出现与碳相关的特征峰, 无定形碳引起的荧光背底也很低。该结果说明薄膜样品中的氮、碳主要以氮化合物存在。提高基片温度后制得的 2# 样品的 Raman 光谱中没有出现与氮化碳有关的特征峰, 除了硅基体的特征峰外, 主要是无序石墨的特征峰和无定形碳形成的荧光背底。Raman 谱中出现强的 1590 cm^{-1} 特

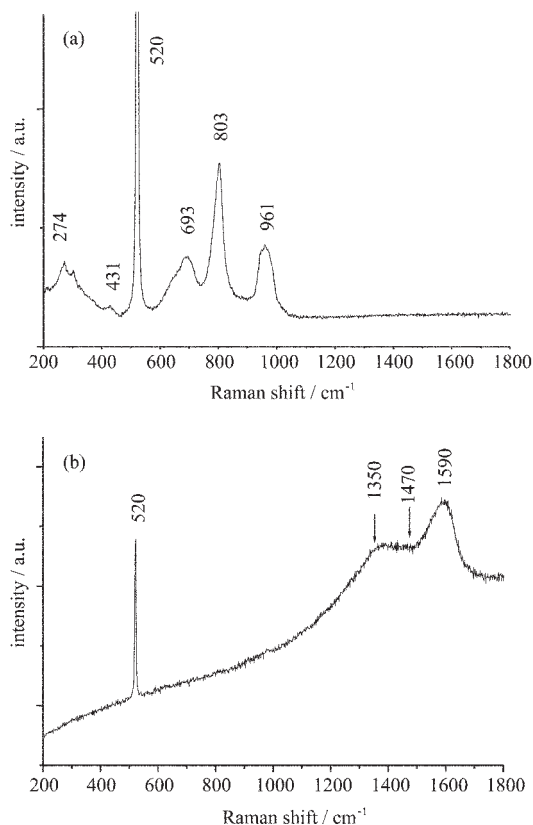


图2 样品的 Raman 光谱

Fig.2 Raman spectra of the specimens deposited at substrate temperature
(a): 220 °C; (b): 300 °C

征峰, 与细微的石墨晶体对应; 同时在 1350~1470 cm^{-1} 处出现展宽带, 其中中心位于 1350 cm^{-1} 的展宽带与无序石墨相对应。Raman 分析表明: 基片温度对薄膜的结构影响很大, 其主要原因在于提高基片温度会显著降低薄膜中的氮含量^[11], 导致薄膜从氮化碳薄膜结构向碳膜转变。基片温度较低时薄膜中氮的含量较高, 有利于形成氮化碳晶体; 但过低的基片温度 (150 °C) 对氮化碳结晶不利, 且有机物不能及时挥发, 从而在沉积过程中形成大颗粒的非晶态物质。尽管从结晶学角度来看提高基片温度有利于氮化碳晶体的形成, 但由于基片温度升高后薄膜中氮含量急剧下降, 而薄膜中高氮碳原子比是生成氮化碳晶态薄膜的必备条件之一, 因此在本实验中基片温度提高后反而难于形成氮化碳晶态薄膜, 得到的主要为石墨碳。

图 3 是 1# 样品用 15% 的硝酸腐蚀 30 min 后的 XRD 谱图。表 1 给出了样品的 XRD 测试结果与理论计算值的对比表。除 2θ 值为 30.54° 的衍射峰不与任何已知的与 C、N 有关的晶相符合外, 其他衍射峰结果与 $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ 晶体的理论计算值符合较好, XRD 测试分析进一步证实了在低基片温度下制备的 1# 样品为具有晶体结构的 C_3N_4 薄膜。2# 样品的 XRD 测试中没有出现明显的衍射峰, 尽管 2# 样品的 Raman 分析表明薄膜中含有石墨, 但 XRD 谱图中没有观察到石墨晶体的衍射峰, 主要原因在于基片温度提高后样品的沉积速率显著降低, 薄膜样品较薄, 石墨衍射峰不明显; 而 Raman 散射对石墨结构非常灵敏, 较低的石墨含量也能产生较强的 Raman 特征峰。因此可以认为本实验研究中样品的 Raman 光谱分析和 XRD 测试结果是符合得较好的。由于提高基片温度有利于氮化碳晶体的形成, 因此如何在提高基片温度的情况下保证薄膜中氮的含量是进一步

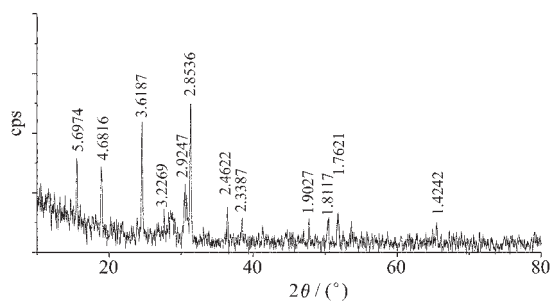


图3 样品的 XRD 图

Fig.3 XRD pattern of the specimen with substrate temperature of 220 °C

表 1 薄膜样品的 XRD 测试结果及相关数据

Table 1 XRD Results of the Specimen and Related Data

observed XRD pattern (1#)		predicated α -C ₃ N ₄ pattern	
		$a=0.64665\text{nm}$	$c=0.47097\text{nm}$
$2\theta / (^{\circ})$	d / nm	hkl	d / nm
15.54	0.569 74	100	0.554 40
18.94	0.468 16	001	0.470 97
24.58	0.361 87	101	0.360 45
27.62	0.322 69	110	0.323 33
30.54	0.292 47		
31.32	0.285 36	200	0.280 01
36.46	0.246 22	111	0.266 56
37.44	0.240 20	201	0.240 68
38.46	0.233 87	002	0.235 49
47.76	0.190 27	112	0.190 35
50.32	0.181 17	202	0.180 22
51.84	0.176 21	301	0.173 54
65.48	0.142 42	113	0.141 22

提高氮化碳薄膜质量的关键。

由于单纯采用氮气保护无法对电弧等离子体中的 N/C 原子比进行有效的调整,我们利用甲醇/氨水混合溶液诱导脉冲放电进行了初步的实验研究。采用分析纯的甲醇、25 %的氨水溶液和蒸馏水按 3:4:3 的体积比配置,放电电压为 3.5 kV。结果表明,在基片温度为 450 ℃时可得到结晶氮化碳薄膜,Raman 和 XRD 分析表明薄膜中同时含有 α -C₃N₄ 和 β -C₃N₄ 两种结构的晶体,且 Raman 特征峰较低基片温度的样品的 Raman 特征峰尖锐。当基片温度提高到 550 ℃时,薄膜样品转变为以石墨结构为主的碳膜。这方面深入的研究工作正在进行中。

图 4 为在 1#、2# 样品经 15 %的硝酸腐蚀 30 min 后的表面形貌 SEM 照片。从图中可以看到虽然两样品均由粒径在 0.2 μm 左右的小颗粒组成,但薄膜结构和形貌有明显差别:在 300 ℃的基片温度下制得的 2# 样品表面致密均匀,样品腐蚀前后形貌结构差别不大;而在 220 ℃的基片温度下制得的 1# 样品表面成团簇状,表面粗糙,因腐蚀在团簇间出现细小的裂缝。值得指出的是,未经稀硝酸腐蚀处理的 1# 样品的 XRD 谱中在低角区出现衍射峰,相应的面间距较大,样品经酸腐蚀后这些衍射峰明显减弱甚至消失,由此推断在低温下制得的薄膜样品中不仅存在着氮化碳晶体,而且可能存在着有机晶体。该有机晶体的结构有待于进一步研究。

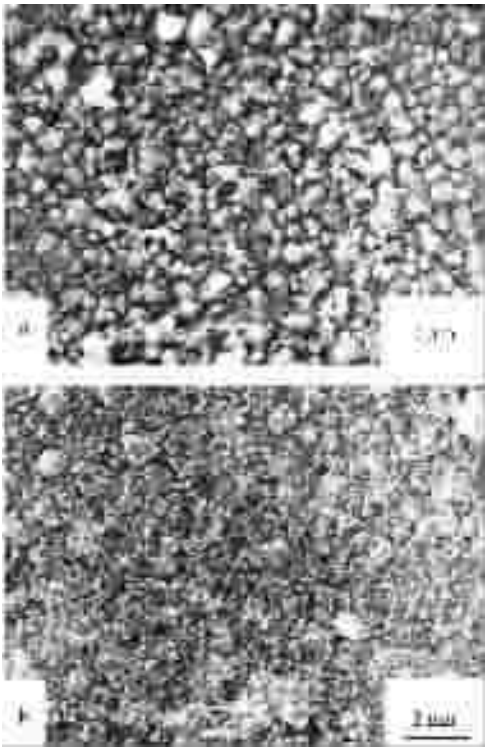


图 4 样品的扫描电镜照片

Fig.4 SEM images of the specimens deposited with different substrate temperature
(a): 220 ℃; (b): 300 ℃

3 结 论

在氮气环境下利用脉冲电弧放电电离甲醇溶液可在较低的基片温度下(220 ℃)合成了氮化碳多晶薄膜。氮化碳薄膜的 XRD 测试和 Raman 分析结果与理论预测值符合得较好。研究表明基片温度对薄膜中氮的含量和薄膜的结构有很大的影响,基片温度提高后薄膜中氮的含量降低,薄膜结构由氮化碳多晶薄膜转变为石墨为主的碳膜。

参 考 文 献

[1] Liu A. Y., Cohen M. L. *Science*, **1989**,**245**,841.
[2] Teter D. M., Hemley R. J. *Science*, **1996**,**271**,53.
[3] Niu C. M., Lu Y. Z., Lieber C. M. *Science*, **1993**,**261**,334.
[4] Trusso S., Vasi C., Neri F. *Thin Solid Films*, **1999**,**355~356**, 219.
[5] Cohen M. L. *Science*, **1993**,**261**,307.
[6] Barucca G., Majni G., Mengucci P. *J. Appl. Phys.*, **1999**,**84**, 2 014.

- [7] YANG Bing-Chu (杨兵初), HUANG Pei-Yun (黄培云), CHEN Zhen-Hua (陈振华) *Zhongnan Gongye Daxue Xuebao (J. Cent. South Univ. Technol.)*, **1999**, **30**(5), 522.
- [8] Lacerda M. M., Franceschini D. F., Freire F. L., Jr., Achete C.A. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1997**, **17**, 1 970.
- [9] CHEN Guang-Hua (陈光华), WU Xian-Cheng (吴现成), HE De-Yan (贺德衍) *Wuji Cailiao Xuebao (Journal of Inorganic Materials)*, **2001**, **16**, 377.
- [10] XIE Er-Qing (谢二庆), JIN Yun-Fan (金运范), WANG Zhi-Guang (王志光), HE De-Yan (贺德衍) *Yuanzihe Wuli Pinglun (Nuclear Physics Review)*, **2000**, **17**, 172.
- [11] Muhl S., Mendez J. M. *Diamond and Related Mater.*, **1999**, **8**, 1 809.
- [12] MA Zhi-Bin (马志斌), WAN Jun (万 军), ZHANG Wen-Wen (张文文), WANG Jian-Hua (汪建华), WANG Sheng-Gao (王升高) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2003**, **19**, 848.
- [13] ZHANG Yong-Ping (张永平), GU You-Song (顾有松), GAO Hong-Jun (高鸿钧), ZHANG Xiu-Fang (张秀芳) *Wuli Xuebao (Acta Physica Sinica)*, **2001**, **50**, 1 397.
- [14] Yen T. Y., Chou C. P. *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, **67**, 2 801.

Synthesis of Crystalline Carbon Nitride Films at Low Temperature

MA Zhi-Bin* WANG Jian-Hua WAN Jun HUANG Yang-Feng

(School of Material Science and Technology, Key Laboratory of Plasma Chemistry and
Advanced Materials of Hubei Province, Wuhan 430073)

The synthesis of carbon nitride films at low temperature has been investigated using pulsed arc discharge from methanol solution with nitrogen atmosphere. Raman spectra and X-ray diffraction (XRD) analysis suggest that crystalline carbon nitride films may be prepared at low substrate temperature (220 °C). At same time, the substrate temperature has a significantly effect on the nitrogen content and structure of the films. Increasing substrate temperature (300 °C) would decrease the content of nitrogen in the films and result in a formation of carbon films.

Keywords: pulsed arc discharge carbon nitride methanol