

氮化碳晶体的热生长*

Thermal Growth of Carbon Nitride Crystal

何孟兵 彭友贵 叶明生 范湘军 吴大维 (武汉大学物理系)

He Mengbing Peng Yougui Ye Mingsheng Fan Xiangjun Wu Dawei
(Physics Department of Wuhan University)

[摘要] 研究了真空热处理对非晶 C_3N_4 薄膜的晶化作用, X 射线衍射 (XRD) 谱和透射电镜选区电子衍射 (TED) 图象表明, 真空热处理有利于 β - C_3N_4 晶体结构的生成。

关键词 氮化碳薄膜 真空热处理 晶体结构

[Abstract] The action of thermal post-treatment in vacuum on the crystallizing of amorphous carbon nitride thin film has been studied. As X-ray diffraction (XRD) spectrums and the transmission electron deffraction (TED) patterns indicated that the thermal post-treatment in vacuum does great benefit to the synthesis of β - C_3N_4 crystal structure.

Keywords carbon nitride thin films thermal post-treatment in vacuum crystal structure

1 前言

当今材料科学领域的一大热点研究课题是 β - C_3N_4 化合物的制备。其主要原因是 Liu 和 Cohen^[1] 的理论计算表明, β - C_3N_4 有可能高于金刚石的硬度。许多科学家都纷纷采用不同方法试图合成这种新型材料, 但是都未获得理想的结果^[2,3]。后来, Niu 等人^[4] 用激光脉冲蒸发及离子束辅助沉积法获得 C_3N_4 化合物薄膜, 在某些局部区域 C/N 原子比符合 C_3N_4 的化学计量比。Niu 等人的成功无疑是 C_3N_4 固体材料研究历史的一个巨大成功, 但是随后的结果并不乐观。各种方法制备的 C_3N_4 膜一般都是非晶结构, 有的膜中虽然存在着微晶结构, 但制备纯净的晶态 C_3N_4 化合物仍未获得突破性进展。

退火热处理能够加速 C_3N_4 分子的运动, 提高 C_3N_4 分子的迁移能力, 使 C_3N_4 分子发生重新排列, 有利于 C_3N_4 的晶化。为此, 进行了氮化碳薄膜热处理的研究。透射电镜选区电子衍射图象 (TED) 和 X 射线衍射谱 (XRD) 表明, 热处理提高了 C_3N_4 的结晶程度, 获得了结晶含量较高的 C_3N_4 薄膜。制备的薄膜 N_{1s} 和 C_{1s} 的 XPS 峰, 经计算机拟合, 出现了两组谱峰: $E_C = 286.2\text{eV}$, $E_N = 398.5\text{eV}$, XPS 的测试结果, 证实了 C_3N_4 薄膜中 C、N 原子的成键方式, 与文献 [5] 报道的结果一致, 有关 XPS 的实验结果已另文发表^[8]。

2 实验方法

抛光硅片经 1[#] 溶液 (NH_4OH H_2O_2 $H_2O = 1:1:8$) 煮沸, 保持 3min, 再经 2[#] 溶液 (HCl H_2O_2 $H_2O = 1:1:8$) 煮沸, 保持 6min, 然后用大量去离子水冲洗干净, 放入烤箱中烘干。处理好的硅片样片放入射频等离子体化学气相沉积 (RF-CVD) 炉中, 控制衬底温度在 $400 \sim 600$ 之间。通入 C_2H_4 和 N_2 , 控制气压 $(1.5 \sim 6.0) \times 10^2 \text{Pa}$ 。 $C_2H_4/N_2 = 1:8 \sim 110$ 。调节 RF 电源功率 900W 左右, 在衬底上生长氮化碳薄膜 $1\mu\text{m}$ 以上。将所得样品在不同条件下进行真空热退火。

3 结果与讨论

3.1 β - C_3N_4 的 X 射线衍射谱 (XRD)

图 1 为 $\langle 100 \rangle$ 晶面单晶硅淀积氮化碳薄膜工艺不同阶段的 XRD 谱。图 1a 为退火前的 C_3N_4 的 XRD 谱, 在 $2\theta = 69$ 附近有一矮而宽的衍射峰, 它对应于硅 $\{400\}$ 晶面, 生成的非晶结构对硅衬底的衍射信号产生了散射。没有见到氮化碳的衍射峰, 说明生成了 C_3N_4 非晶结构。图 1b 为将样品进行 800°C 真空热退火 2h 后的 XRD 谱。由二个相距很近的衍射峰组成, 2θ 分别为 69.1° 和 69.8° 。曲线中出现了一个尖锐的衍射峰, 2θ 为 69.8° ; 对应衍射面间距为 0.135nm , 属于 β - C_3N_4 的 $\langle 221 \rangle$ 晶面^[9]。说明经过热处理, 非晶氮化碳转化为晶态。图中还有一个 $2\theta = 69.1^\circ$ 的衍射峰, 它对应于硅衬底的 $\{400\}$ 晶面, 是 $\{100\}$ 晶面硅的衍射峰。

图 2 为 $\langle 111 \rangle$ 晶面单晶硅沉积氮化碳薄膜工艺不

同阶段的XRD谱。图2a为退火前的 C_3N_4 的XRD谱, 仅在 $2\theta=28$ 附近有一矮而宽的衍射峰, 这是由于初生成的氮化碳薄膜对硅衬底的衍射信号产生了散射而形成的。没有见到氮化碳的衍射峰, 说明生成了 C_3N_4 非晶结构。图2b为将样品进行800 真空热退火2h后的XRD谱。出现了三个衍射峰, 2θ 分别为28.4和58.8和94.9°; 对应衍射面间距为0.314nm, 0.157nm和0.106nm。它们分别属于 $\beta-C_3N_4$ 的 $\langle 110 \rangle$, $\langle 221 \rangle$ 和 $\langle 330 \rangle$ 晶面, 衍射峰与M. L. Cohen等在文献[6]中公布的二套计算值中一套的数据十分接近。说明经过热处理, 非晶氮化碳转化为晶态。

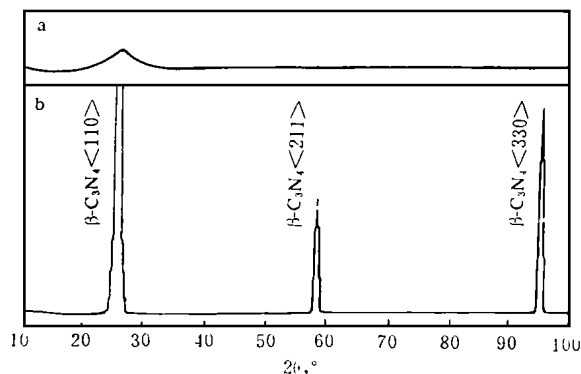


图1 $\langle 100 \rangle$ 晶面单晶硅淀积氮化碳薄膜不同阶段的XRD谱

(a) 退火前; (b) 900 真空热退火后

Fig. 1 The XRD spectra of the deposited carbon nitride

film on Si $\langle 100 \rangle$ substrate at different stage

(a) the carbon nitride film before heat-treatment

(b) the carbon nitride film after

heat-treatment in vacuum at 900

3.2 C_3N_4 的透射电镜选区电子衍射 (TED) 图象

将镀有 C_3N_4 薄膜的硅片样品放入 $HF-HNO_3=2$

1的混和酸中, 硅片很快与混和酸发生剧烈化学反应而消失。由于 C_3N_4 可以经受 $HF+HNO_3$ 的腐蚀^[7]从硅片上剥离下来, 然后用镊子将 C_3N_4 捞出, 作为TED的样品。图3a为850 真空热处理2h后得到的电子衍射图, 图象为非晶环和劳厄斑点组成, 说明经过热处理, C_3N_4 薄膜生成了单晶结构, 非晶环的存在, 说明还有一部分 C_3N_4 薄膜没有转化为结晶态。图3b为900 真空热处理2h后得到的电子衍射图象, 此时观测到十分明显的劳厄斑点, 说明经过900 真空热处理后, 得到较大的 $\beta-C_3N_4$ 单晶。图3a, b对比说明在900 下真空热处理比850 下更有利于 $\beta-C_3N_4$ 的晶化。

3.3 C_3N_4 薄膜的显微硬度 HV

C_3N_4 薄膜的硬度是极其重要的性能参数, C_3N_4 薄

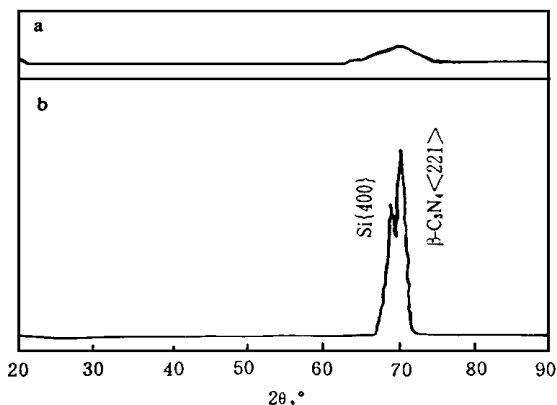


图2 $\langle 111 \rangle$ 晶面单晶硅淀积氮化碳薄膜工艺不同阶段的XRD谱

(a) 退火前; (b) 800 真空热退火后

Fig. 2 The XRD spectra of carbon nitride film at different

stage on Si $\langle 111 \rangle$ substrate

(a) the carbon nitride film before heat-treatment

(b) the carbon nitride film before heat-treatment

in vacuum at 800

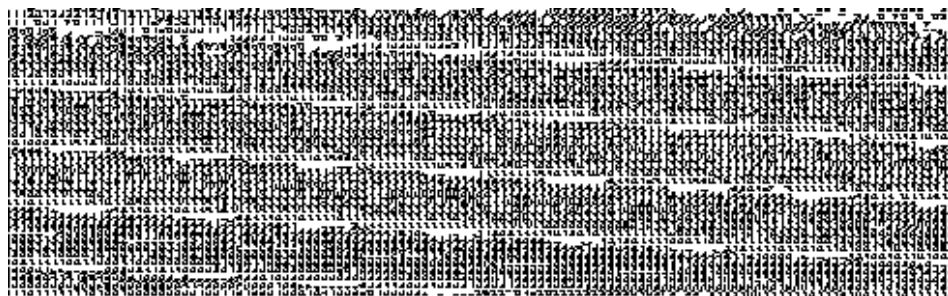


图3 C_3N_4 的透射电镜选区电子衍射 (TED) 图象

(a) 850 真空热处理2h; (b) 900 真空热处理2h

Fig. 3 The ETD pattern of carbon nitride film

(a) the film after heat-treatment for 2h in vacuum at 850 ;

(b) the film after hent-treatment for 2h in vacumm at 900 (下转第16页)

(2) 随着梯度层厚度的增加, 残余热应力逐渐降低。

(3) 当成分梯度指数 $p=0.75$ 时, 各残余热应力分量均降至最低点。成分曲线由上凸 ($p<1$) 转变为下凹 ($p>1$) 过程中, 纯 Al_2O_3 层中的径向应力由压应力转变为拉应力; 径向边界处的轴向应力也由压应力转变为拉应力。因此, 最佳成分梯度指数 $p=0.75$ 。

(4) FGM 在很大程度上缓和了 NFGM 的 Al_2O_3 -Ti 界面附近的应力集中, 应力分布均匀; 各应力分量最大值均明显降低, 应力缓和效果显著。

参考文献

1 川崎亮, 渡边龙三. 倾斜组成制御した多层中间层をもつ金属/ 珪 氧 接合体における热应力の有限要素解析. 日本金属学会志. 1987, 51 (6): 525~529

2 R L Williamson, B H Rabin, J T Drake. Finite Element Anal-

ysis of Thermal Residual Stresses at Graded Ceramic-Metal Interfaces. Part I: Model Description and Geometrical Effects. J. Appl. Phys. 1993, 74: 1310~1320

3 J T Drake, R L Williamson, B H Rabin. Finite Element Analysis of Thermal Residual Stresses at Graded Ceramic-Metal Interfaces. Part II: Interface Optimization for Residual Stress Reduction. J. Appl. Phys. 1993, 74: 1321~1326

4 Y S Touloukian et al. Thermophysical Properties of Mater, IFI/Plenum Press, New York-Washington, 1977

5 I TAMURA et al. Proc. Third Int. Conf. Strength of Metals and Alloy. Institute of Metals, Cambridge, 1973

收稿日期: 1996 年 10 月 25 日

李臻熙, 男, 1968 年 4 月生, 讲师。联系地址: 武汉华中理工大学西七舍 26# 信箱, 430074

(上接第 10 页)

膜的最初就是以具有可能超过金刚石的硬度而引起人们的注意的。提高 C_3N_4 薄膜的硬度使其接近或超过金刚石的硬度是科研工作者奋斗的目标。目前的实验结果距这一目标还有一段距离。我们测量了所得薄膜的硬度, 得到较好的结果(表 1)。测定设备为美国 DMH-2LS 超微载荷显微硬度计, 测试条件为加载 30s

表 1 C_3N_4 薄膜的硬度

Table 1 The hardness of C_3N_4 film

样品批号	HV, GPa	荷载, g
12-9-3	47.3/50.0	5
12-25-1	29.2/32.0	5
2-7-2	39.4/30.4	10
3-7-1	45.6/41.6	10

4 结论

(1) 真空热处理有利于 $\beta-C_3N_4$ 薄膜的晶化, 在 900 条件下退火比 850 条件下更有利于 $\beta-C_3N_4$ 的晶化。

(2) $\langle 111 \rangle$ 晶向单晶硅片上生长的 $\beta-C_3N_4$ 薄膜的 XRD 谱, 只出现三个 $\beta-C_3N_4$ 的衍射峰。而在 $\langle 100 \rangle$ 晶向单晶硅片上生长的 $\beta-C_3N_4$ 薄膜的 XRD 谱, 只出现一个 $\beta-C_3N_4$ 的 $\langle 221 \rangle$ 晶向衍射峰。

(3) TED 图象出现了明显的劳厄斑点, 表明生成了大晶粒的 $\beta-C_3N_4$ 。

(4) 所制得的 C_3N_4 薄膜具有较高的硬度。

参考文献

1 A. Y. Liu, M. L. Cohen. Science, 1989, 245

2 L. Maya, D. R. Cole, E. W. Hagman. J. Am. Ceram. Soc. 1991, 74: 1681

3 M. R. Wixom. Ibid., 1990, 73: 1973

4 C. Niu, et al. Science, 1993, 261: 334

5 K. J. Boyd et al., J. Vac. Sci. Technol., 1995, A13: 2110

6 K. M. Yu et al. Phys. Rev. B. 1994, 1349: 5034

7 吴大维等. 氮化碳薄膜的耐腐蚀性和热稳定性研究. 材料科学与工程, 待出版

8 吴大维等. C_3N_4 薄膜的结构与性能研究. 物理学报, 1997, 46 (3)

收稿日期: 1997. 7. 10

* 国家自然科学基金资助项目

何孟兵, 男, 生于 1971 年 9 月, 现主要从事超硬材料氮化碳薄膜的研制工作。联系地址: 武汉大学物理系 95 级研究生 (430072)。