

对向靶溅射制备 CN 膜的键态

王 怡 姜恩永 白海力 吴 萍

(天津大学)

摘 要 使用对向靶溅射系统制备 CN 膜. 研究了膜的结构和 C 与 N 之间的键态. 膜为非晶结构, N/C 随 N_2 分压增大而增大, N 与 C 的键合优先形成 N-sp²C, N-sp³C 的含量随 N/C 上升而增大. N 含量进一步增大时, 出现新的键态, N-sp³C 含量下降.

关键词 对向靶溅射 CN 膜 键态

分类号 TQ127

BINDING STATE IN THE CN FILM SYNTHESIZED BY FACING TARGETS SPUTTERING

WANG Yi* JIANG Enyong BAI Haili WU Ping

(Department of Applied Physics, Tianjin University, Tianjin 300072)

ABSTRACT CN films were made by facing targets sputtering(FTS) system. XRD, XPS and FTIR were measured to investigate the structure and the binding state of the film. The films are amorphous and the N/C increases with the N_2 partial pressure increasing and reaches 0.46 when the N_2 presure is 100%. The N incorporated C forms N-sp²C preferentially and then N-sp³C ratio increases with the N/C increasing. However, the N-sp³C ratio reduces when N/C reaches 0.46 due to arising of a new bind state.

KEY WORDS CN film, facing targets sputtering, binding state

Liu 与 Cohen^[1] 预言存在一种与 β -Si₃N₄ 结构类似的, 其体模量可与金刚石相比拟甚至可能大于金刚石的新型 CN 化合物 β -C₃N₄, 各个研究小组尝试用各种方法来合成这种新材料^[2~5], 制备出的薄膜大多数是非晶的或在非晶中含少量纳米 β -C₃N₄ 晶粒, 且 N/C 较小. 但非晶 CN 膜也表现出其巨大的应用前景^[6]. 本文用对向靶溅射 (FTS) 系统制备了 CN 膜, 用 X 射线衍射 (XRD)、X 光电子谱 (XPS) 和红外谱 (FTIR) 研究膜结构和 N 与 C 的键合.

实 验 用对向靶溅射系统制备样品, 靶材为相对放置的两个直径为 10cm 的 C 靶, 纯度为 99.999%. 基底真空优于 1.33×10^{-4} Pa. 沉积过程中, Ar 与 N_2 总气压保持在 0.53 Pa, 制备样品 a、b、c、d、e 时的 N_2 分压分别为 0.106, 0.212, 0.318, 0.424, 0.53 Pa. 基片用抛光的 Si(100) 片, 沉积前未对自然氧化层进行处理. 沉积过程中, 真空室温度低于 100 °C, 未采用任何手段控制基底温度.

1998 年 6 月 15 日收到初稿; 1999 年 6 月 21 日收到修改稿.

本文联系人: 王 怡, 天津市 300072, 天津大学应用物理系

* To whom correspondence should be addressed

X 射线衍射用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射线, 波长为 0.1545nm .

XPS 用装有球形分析器的 Perkin Elmen PHI 5300 谱仪记录, 使用 $\text{MgK}\alpha$ 辐射 (1253.6eV), 分析室中真空度为 $3.06 \times 10^{-8}\text{Pa}$, 工作气压低于 $2.0 \times 10^{-7}\text{Pa}$.

红外谱用 EQUINOX55 型红外谱仪, 分辨率为 4 个波数, 扫描次数为 20 次.

结果与讨论 X 射线衍射结果表明, 五个样品均为非晶结构.

做样品的宽程扫描, 未对样品进行 Ar^+ 轰击, 以防止 N 的优先溅射损失. 发现样品含 C、N、O, 为排除 O 的影响, 以 N/C 做为样品含 N 量的参数. 图 1 给出 N/C 与其 N_2 分压的关系 (未考虑表面吸附的 C). N/C 从 0.25 上升到 0.46.

图 2 给出样品的 N(1s) 谱图, 可以看出 N(1s) 谱线具有明显的非对称性, 用高斯拟合法对五条谱线分别进行拟合, 样品 b、c、d 拟合三个峰, 分别位于 398.4eV 、 400.2eV 和 402.1eV . 而样品 a 的三个峰分别为 399.1eV 、 400.0eV 和 402eV , 样品 e 拟合为四个峰, 分别为 397.8eV 、 398.4eV 、 400.0eV 和 402.1eV . 402.10eV

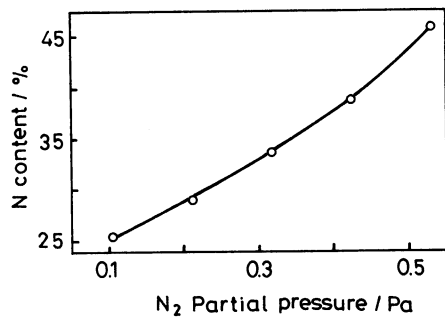


图 1 样品 N 含量随 N_2 分压的变化

Fig.1 N content dependence on N_2 partial pressure

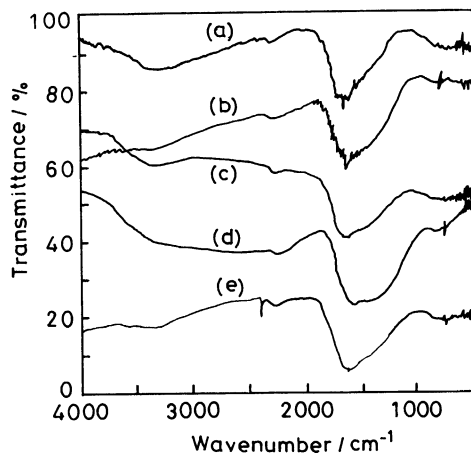


图 3 样品的红外吸收谱

Fig.3 FTIR spectra for the sample

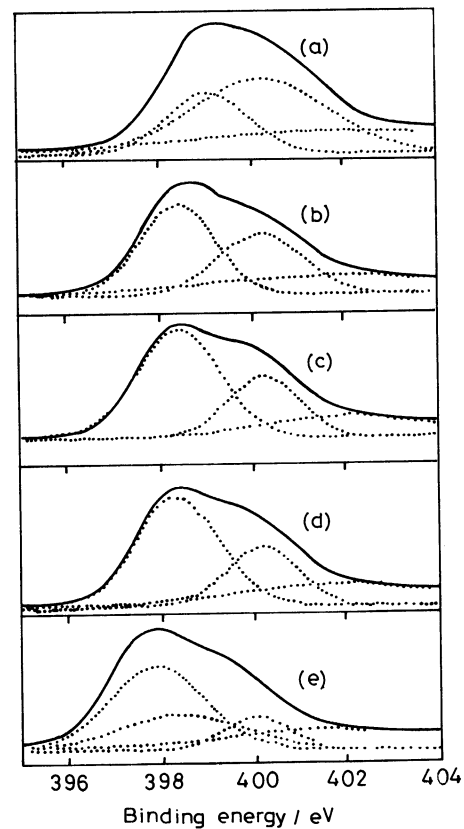


图 2 样品的 N(1s)XPS 谱及其高斯拟合

Fig.2 N(1s) spectra for the sample

的峰位为 N-O 键合 [7]. 398.4eV 与 400.0eV 的峰分别来自 N-sp³C 和 N-sp²C [7] 记为 N¹ 与 N², 而 399.1eV 峰为 N≡N. 从图 2a 可以看出, 在 N/C 较低时, 不存在 N-sp³C 键合, 说明在 N 与 C 的键合中优先形成 N-sp²C 键合. 图 2b~d, N¹ 峰与 N² 峰面积比分别为 1.67, 2.05 和 2.22, 即随着 N 含量的增加, N¹ 态的比率也在上升. 说明在一定范围内, N 结合进 C, 对 sp³ 杂化起稳定作用. 图 2e 除了 N¹、N² 及 N-O 外, 还在 397.9eV 处多出一个键态, 它的 N¹/N² 下降到 2.07, 可能是未知的新键态的产生而造成的. 对于 N 掺入对 C 的 sp³ 杂化的影响有两种相反的观点, 一种认为 N 的掺入抑制了 sp³ 杂化 [8]; 另一种认为 N 的掺入对 sp³ 杂化起稳定作用 [9]. 但本文的实验结果表明, N 与 C 的结合首先形成 N-sp²C, 随着 N 含量的增加, N-sp³C 比例上升, 但到达一定值时, 由于新的键态的出现, N-sp³C 比例反而下降.

从图 3 可见, 在 2200cm⁻¹ 附近有一个小的吸收峰, 为 C≡N [10,11]; 3300cm⁻¹ 为 N-H; 在 1050~1750cm⁻¹ 之间有一很宽的强吸收带, 此吸收带由位于 1555 与 1350cm⁻¹ 处的两个带组成分别对应 N-sp²C 与 N-sp³C 键的伸缩振动 [12]. 虽然从红外谱可以看到 C≡N 的振动模式, 但因其含量较少, 从 XPS 谱中未能探测到位于 399.6eV [13] C≡N 的存在. 另外, 谱线 e 在 2335cm⁻¹ 处有一吸收峰, 为 CO₂ 的吸收.

结 论 用对向靶溅射在不同 N₂ 分压下制备出非晶 CN 膜, 膜中 N/C 随 N₂ 分压增大而增大, N 优先与 sp² 杂化的 C 键合, 随着 N 含量的增加, N 与 sp³ 杂化的 C 结合形成 C-N, 且 N-sp³C 比例随 N 含量的进一步增大而增大, 直到出现新的键态, 使其比例有所下降.

参 考 文 献

- 1 A.Y.Liu, M.L.Cohen, Science, **245**, 841(1989)
- 2 C.M.Niu, Y.Z.Lu, C.M.Lieber, Science, **261**(1993)
- 3 Z.J.Zang, S.S.Fan, C.M.Lieber, Appl.Phys.Lett., **66**, 3582(1995)
- 4 X.Wang, P.J.Martin, T.J.Kinder, Thin Solid Film, **256**, 148(1995)
- 5 Stoshi Kobayashi, Shinji Nozaki, Hiroshi Morisaki, Susumu Masaki, Jpn. J. Appl., **36**, 5187(1997)
- 6 H.L.Bai, E.Y.Jiang, J.Phy.Condens.Matter, **10**, 3433(1998)
- 7 D.Marton, K.J.Boyd, A.H.Al-Bayati, S.S.Todorov, J.W.Rabalais, Phys. Rev. Lett., **73**, 13053(1994)
- 8 G.L.Doll, J.P.Heremans, T.A.Perry, J.V.Mantese, J. Mater. Res., **9**, 85(1994)
- 9 C.J.Torng, J.M.Sivertsen, J.H.Judy, C.Chung, J. Mater. Res., **5**, 2490(1990)
- 10 H.X.Han, B.J.Feldman, Solid State Commun., **65**, 921(1988)
- 11 H.Kaufman, S.Metin, D.D.Saperstein, Phys. Rev. B., **39**, 13053(1989)
- 12 J.Kouvetakis, A.Bandari, M.Todd, B.Wilkens, N.Cave, Chem.Mater., **6**, 811(1994)
- 13 M.Kohzaki, A.Matsumuro, T.Hayashi, M.Muramatsu, K.Yamaguchi, Thin Solid Film, **308~309**, 239(1997)