

文章编号: 0258-7025(2003)Supplement-0105-02

碳氮膜的一种新的拉曼光谱结构

张兰^{1,3}, 马会中¹, 李会军², 杨仕娥², 姚宁², 胡欢陵³, 张兵临^{2*}

(郑州大学¹工程力学系²物理工程学院, 河南 郑州 450052

³中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031)

摘要 报道了一种碳氮薄膜材料的拉曼光谱, 该光谱明显具有两个特征拉曼峰, 和已有的碳基薄膜及碳氮薄膜相区别, 其峰值位置分别位于 1400 cm^{-1} 及 1370 cm^{-1} 。根据 X 射线衍射(XRD)分析和扫描电子显微镜(SEM)对该薄膜的形貌观察, 初步认定该薄膜是由纳米级含氮弯曲层状石墨结构组成。拉曼峰 1400 cm^{-1} 对应与弯曲面内 C-C 振动, 拉曼峰 1370 cm^{-1} 对应于长程无序而形成的 D-线。该碳氮薄膜样品是采用微波等离子体化学气相沉积方法(MPCVD)制备而成。

关键词 光谱学; 拉曼光谱; 碳氮薄膜; 碳基薄膜; 化学气相沉积

中图分类号 O433; O484

文献标识码 A

A New Structure of Raman Spectrum from Nitrogen Containing Carbon Thin Film

ZHANG Lan^{1,3}, MA Hui-zhong¹, LI Hui-jun², YANG Shi-e², YAO Ning²,

HU Huan-ling³, ZHANG Bing-lin²

(¹Department of Engineering Mechanics, ²Physics Department, Zhengzhou University, Zhengzhou, Henan 450052, China

³Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China)

Abstract A Raman spectrum of carbon nitride thin film is reported in this paper. There are two Raman peaks of 1400 cm^{-1} and 1370 cm^{-1} existed in the Raman spectrum, which is different structure comparing with Raman spectra of all known carbon based materials and carbon nitride. According to X-ray diffraction analysis (XRD) and surface morphology of the film taken by scanning electron microscopy (SEM), the nitrogen containing carbon thin film could be considered to have nano-scale graphite structure with buckling of the basal planes. The Raman peak of 1400 cm^{-1} corresponds to C-C vibration in the basal planes. The other peak of 1370 cm^{-1} is attributed to disordered structure in long range. The sample of carbon nitride thin film was prepared by using macro wave plasma chemical vapor deposition (MPCVD) system.

Key words spectroscopy; Raman spectrum; carbon nitride thin film; carbon based thin film; chemical vapor deposition

1989年 Liu 和 Cohen 从理论上预言了一种新的超硬材料 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 的存在, 其体弹性模量理论估算值约 461~483 GPa, 大于金刚石的体弹性模量, 而其带隙为 6.3 eV, 也大于金刚石的带隙。这就预示着 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 可能是一种高硬度、高稳定性、高热导率和优异的光学特性和电子特性的新型材料, 因而倍受重

视。从此开始了一系列制备这种新材料的探索性研究工作。人们采用了脉冲激光沉积技术、磁控溅射、化学气相沉积等多种方法企图获得 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 新型晶体材料^[1-4]。然而, 绝大多数获得的是非晶态碳氮膜。

利用微波等离子体化学气相沉积方法, 以甲烷 (CH_4)、氮气、氢气的混合气体为反应气体制备了一

基金项目: 国家 863 计划(编号: 715-002-0042)及河南省自然科学基金(编号: 004042000)资助课题。

作者简介: 张兰(1971.5-), 女, 河北邯郸人, 郑州大学工程力学系讲师, 中国科学院安徽光学精密机械研究所博士生, 主要从事激光技术与材料科学的研究工作。

* 通讯联系人。E-mail: blzhang@zzu.edu.cn

种碳氮薄膜。沉积条件为: $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{H}_2$ 流量分别为 8 sccm/50 sccm/50 sccm, 气压为 4 kPa, 衬底温度约 900 $^\circ\text{C}$ 。

利用拉曼光谱、X 射线衍射(XRD)及扫描电子显微镜(SEM)对于所制备碳氮薄膜的微结构及表面形貌进行了测试分析。拉曼光谱的测试结果表示于图 1。拉曼光谱分析表明, 该材料明显具有两个特征拉曼峰, 分别位于 1400 cm^{-1} 及 1370 cm^{-1} 。

关于有序碳基材料的拉曼散射特征峰已为人们所熟悉^[5,6], 并成为碳基材料结构分析的有力判据。如金刚石是复式面心立方结构, 具有 O_h 点群对称

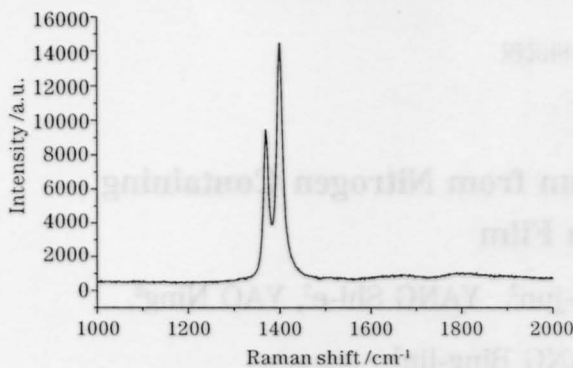


图 1 碳氮薄膜的拉曼光谱

Fig.1 Raman spectrum of nitrogen containing carbon thin film

性, 拉曼活性的光学声子模频率在 1332 cm^{-1} 。石墨是六角密排的层状结构, 具有 D_{6h} 点群对称性, 拉曼活性的频率在 1580 cm^{-1} 。纳米碳管的拉曼光谱和石墨非常相似, 拉曼主峰约在 1570~1580 cm^{-1} 处。富勒烯(C_{60})具有 I_h 点群对称性, 有 10 个拉曼活性模, 以波数 (cm^{-1}) 表示分别为: 270, 429, 498, 716, 785, 1128, 1426, 1470, 1580, 1692, 最强在 1470 cm^{-1} 。关于 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 的拉曼频移的估算值分别为^[7]: 206, 266, 300, 327, 645, 885, 1047, 1237, 1327, 1343, 1497 cm^{-1} 。将图 1 中的拉曼光谱峰和上述提到的已知碳基材料的特征拉曼峰及 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 拉曼峰理论值相比较, 可以看出, 并无与其相对应的拉曼特征峰存在。

利用 SEM 观察了该碳氮膜的表面型貌, 其照片示于图 2。从图 2 中可以看出, 该薄膜存在有约 30 nm 大小的颗粒状结构。

XRD 显示出位于 $2\Theta=26.5$ 处有一宽带衍射峰, 说明该薄膜是一种多晶结构, 对应晶面间距为 0.336 nm。衍射峰位及晶面间距均与石墨材料的衍射峰位及晶面间距相当。根据衍射峰宽度估算了晶粒大小, 约 34 nm。这与图 2 扫描电子显微镜显示的

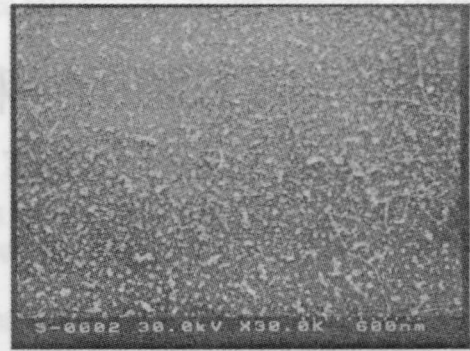


图 2 碳氮薄膜的扫描电镜照片

Fig.2 SEM micrograph of nitrogen containing carbon thin film

结果基本一致。根据拉曼光谱、扫描电子显微镜与 X 射线衍射分析, 初步认定该薄膜是由纳米弯曲层状石墨结构组成, 或称为层状类富勒烯结构。而呈现石墨基平面弯曲的原因是由于氮原子替代石墨环中碳原子的结果。Hellgren 的研究工作也确认了当氮原子替代石墨环中的碳原子可造成石墨基平面的弯曲这一基本事实^[8]。拉曼峰 1400 cm^{-1} 对应于弯曲面内 C-C 振动, 该拉曼峰位之所以区别于平面层状石墨结构的拉曼峰位, 是由于该纳米层状石墨的弯曲变形导致 C-C 振动频率的变化所致。拉曼峰 1370 cm^{-1} 对应于长程无序而形成的 D-线。

参 考 文 献

- 1 E. Riedo, F. Comin, J. Chevrier *et al.* Composition and chemical bonding of pulsed laser deposited carbon nitride thin films[J]. *J. Appl. Phys.*, 2000, **88**(7):4365-4370
- 2 M. Jelinek, J. Zemek, M. Trchova *et al.* CN_x films created by combined laser deposition and r.f. discharge: XPS, FTIR and Raman analysis [J]. *Thin Solid Films*, 2000, **366**:69-76
- 3 Hae-Suk Jung, Huyng-ho Park. Studies on the structure and bonding atate of nitric amorphous carbon (1- CN_x) films by reactive magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2000, **377-378**:320-325
- 4 M. Jelinek, W. Kulich, M. P. Delplancke-Ogletree *et al.* Mechanical and optical properties of CN_x films with high N/C ratio[J]. *Appl. Phys. (A)*, 2001, **73**:167-170
- 5 汪兆平, 韩和相, 李国华 碳纳米管的拉曼散射研究[J]. 光散射学报, 1999, **11**(1):28-35
- 6 王建模, 高长连, 刘正东 等. 由拉曼谱线强度变化研究 C_{60} 分子的内模振动[J]. 光散射学报, 1997, **9**(2-3):169-171
- 7 顾有松, 张永平, 常香荣 等. C_3N_4 硬膜的人工合成和鉴定 [J]. 中国科学(A 辑), 1999, **29**(8):757-768
- 8 N. Hellgren, M. P. Johansson, E. Broiman *et al.* Role of nitrogen in the formation of hard and elastic CN_x thin films by reactive magnetron sputtering [J]. *Phys. Rev. (B)*, 1999, **59**(7):5162-5169