

文章编号: 1000-5773(2003)04-0311-08

氮化碳薄膜的制备及研究现状*

宋 银, 侯明东, 王志光, 赵志明, 段敬来

(中国科学院近代物理研究所, 甘肃兰州 730000)

摘要: 氮化碳具有良好的物理、化学性质和广泛的应用前景。目前主要采用化学气相沉积法、离子束溅射法、激光等离子体沉积和激光烧蚀、离子镀、离子注入法等制备方法。文中对氮化碳的结构、性质、制备、性能表征以及研究现状进行了比较详细的介绍。

关键词: 氮化碳薄膜; 制备; 性能表征

中图分类号: TB43

文献标识码: A

1 引 言

1989 年 Liu 等^[1,2]首次预言,可人工合成自然界不存在的化合物——氮化碳,其类似于氮硅共价化合物,具有较大的聚合能和力学稳定性。Teter 等^[3]计算了 5 种结构的 C_3N_4 , 即 α 相、 β 相、立方相、准立方相和类石墨相。在这 5 种 C_3N_4 相中除了类石墨相外,其它 4 种相的硬度(弹性模量为 427~483 GPa)都接近或超过了金刚石硬度(理论值 435 GPa,实验值 443 GPa)。Cohen^[4]在实验合成 β - C_3N_4 遇到极大困难的情况下,又计算了 8 种碳氮比为 1 的 CN 化合物,以探讨可能存在的其他形式的碳氮化合物。 C_3N_4 具有高弹性、摩擦系数小、抗氧化、耐磨损、防腐蚀等优良性能,其化学惰性和稳定性要高于金刚石,有较大的禁带宽度,可能是一种理想的发蓝光材料或高温半导体材料,也有可能是一种理想的场致发射材料。理论预言的发表,引起了许多科学工作者的关注。经过十多年的努力,理论和实验两方面都取得了较大的进展,并报道合成出了 α - C_3N_4 、 β - C_3N_4 , 石墨相或 CN_x 等。

2 氮化碳薄膜的制备及性能表征

2.1 化学气相沉积合成法(CVD)

CVD 技术主要是利用含有薄膜元素的一种或几种气相化合物或单质、在衬底表面上进行化学反应生成薄膜的方法。其薄膜形成的基本过程包括气体扩散、反应气体在衬底表面的吸附、表面反应、成核和生长以及气体解吸、扩散挥发等步骤。利用该方法可以制备氧化物、氟化物、碳化物等纳米复合薄膜,目前主要有电子回旋共振、热丝辅助、直流辉光放电、射频放电、间接微波等离子体-化学气相沉积法等方式。

2.1.1 电子回旋共振-化学气相沉积法(ECR-CVD)

Chen 等^[5]所用的 ECR-CVD 装置主要有微波源和产生 ECR 等离子体的电磁装置、带有温控衬底支架的真空室,实验获得了包含 Si 的碳氮微晶薄膜,RBS 研究表明,在制备出的薄膜中,氮含量为 57%、硅 38%、碳 4.8%,晶粒大小 20 nm。这些三元的 SiCN 是一种重要的在蓝光特征区内宽带隙材料。通过 ECR-CVD 工艺沉积的微晶 SiCN 薄膜是一个很好的过渡层,对于微波等离子体 CVD 过程它

* 收稿日期: 2002-12-18; 修回日期: 2003-03-12

基金项目: 国家自然科学基金(10125522,10075064); 中国科学院“西部之光”基金资助项目

作者简介: 宋 银(1975—),男,学士,研究实习员。

具有较好的 SiCN 薄膜增长率、大的晶态尺寸和高晶核密度等优点。

2.1.2 热丝辅助、直流辉光放电、射频放电等离子体增强-化学气相沉积法^[6]

热丝的作用是作为一个高温活化热源,给到达衬底表面的反应基团提供更高能量、增强反应基团的离化程度和化学活性,并进一步提高原子氮的浓度,因此有利于 CN_x 结晶相的生长。高温热丝还会产生更多的 H 原子,从而抑制 CN_x 薄膜中石墨相的产生。图 1 为 Yokomichi 等^[7]使用的热丝 CVD 设备示意图。当衬底温度为 410 C 时有淡黄色薄膜沉积,温度再高时不会有膜沉积,经过 XPS 分析,薄膜成分为 $\alpha-C_{1-x}N_x : H$ 。

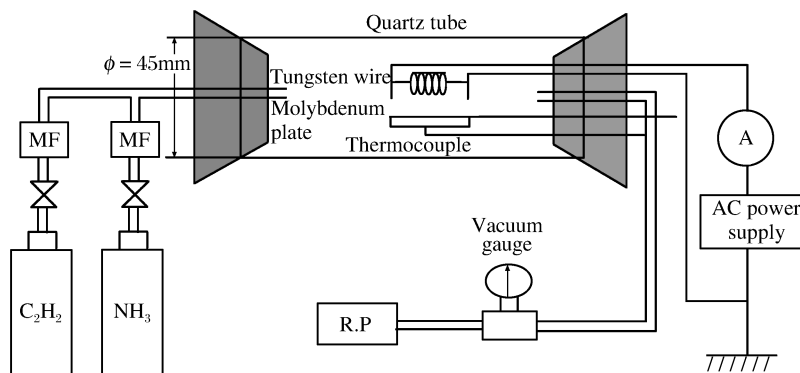


图 1 HWCVD 设备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of HWCVD set-up

射频放电等离子体化学气相沉积是利用射频电源,使原料气体成为等离子体,以促进 CN_x 薄膜的形成。装置又有电感耦合和电容耦合之分。电容耦合装置的最大优点是可以获得大面积均匀的电场分布,适于大面积纳米复合薄膜的制备。Popov 等^[8]改进了等离子体 CVD 系统,一个网状碳源增加了相互作用的面积,能够在相当低射频功率下使 CN_x 薄膜的沉积率达到 2~10 nm/min,并通过 FTIR 能够看到碳氮单键、双键、三键的形成。陈光华等^[9]采用射频 PECVD+负偏压热丝法在 Si 衬底上生长了多晶薄膜。图 2 是沉积薄膜的 XRD 测试结果,谱线对应的晶面间距 d_{exp} 及相对强度列于表 1,同时给出了可能匹配的 C_3N_4 晶面间距的理论计算值 d_{cal} ,和根据透射电子衍射(TED)测试结果推导出的 $\beta-C_3N_4$ 粉末衍射数据 d 。所有获得的 XRD 数据与理论计算值都符合较好,薄膜同时含有 $\alpha-C_3N_4$ 晶相以及未知结构,没有观察到石墨衍射峰。利用 SEM 观测到线度为 2 μm 、横截面为六边形的晶粒。纳米压痕法测得薄膜的硬度达 72.66 GPa,是目前报道硬度最大的薄膜。

2.1.3 间接微波等离子体-化学气相沉积法(MW-PECVD)

与电子回旋共振、热丝、直流辉光放电、射频 PECVD 相比,MW-PECVD 具有较高的电子密度和能量,并易得到均匀的阳极光柱,而不会产生射频法和直流辉光放电不均匀的现象。张永平等^[10]、顾有松等^[11]利用此法,在实验上得到了较好的 CN 薄膜(如图 3 所示)。由图 3 的 SEM 照片可知,薄膜由六棱晶棒组成,宏观上是连续光滑的,可以观察到大部分薄膜明显由晶粒组成,并比较致密。XRD 和 TEM 结果表明,薄膜的结构主要有 $\alpha-C_3N_4$ 和 $\beta-C_3N_4$ 相,成分接近理论值,N、C 原子比接近 4 : 3。FTIR 谱也表明,薄膜中有 C—N 单键存在。

2.1.4 化学气相沉积法制备薄膜的特点

综合各种 PECVD 制膜法,可以看出它有很多优点。首先,在反应气体中, NH_3 中 N 的化学活性比溅射中 N_2 的 N 原子活性要高得多,从而提高了 CN 化合物的形成率。其次,反应气压高使得反应气氛中 N 的分压提高,可提高 CN 膜中 N 的含量。选择合适的衬底温度可使晶核的形成和晶体的生长更容

易。还有气氛中的 H^+ 抑制了 CN_x 薄膜中石墨相的产生,从而增加了碳氮化合物的含量,提高了膜的硬度。另外,PECVD 制膜可通过精确控制反应温度和反应时间来控制晶粒的大小。

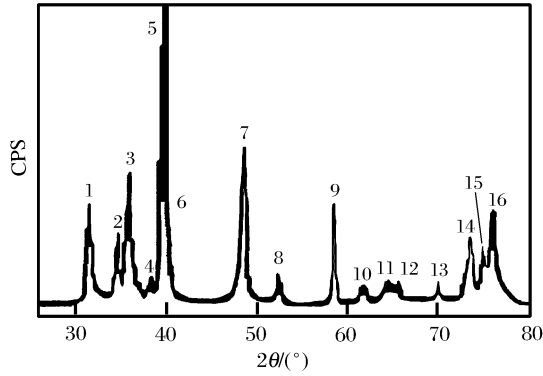


图 2 氮化碳薄膜 XRD 谱

Fig.2 XRD pattern for the C_3N_4 films

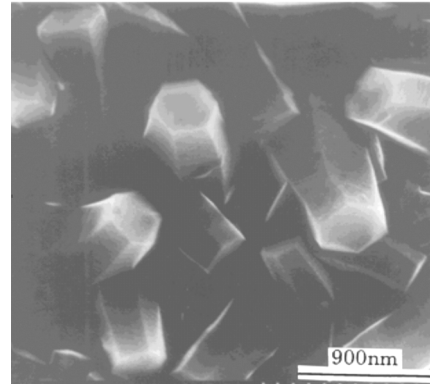


图 3 SEM 下碳氮薄膜的表面形貌

Fig.3 SEM photograph of carbon nitride

表 1 多晶碳氮薄膜的 XRD 测试结果及相关数据

Table 1 XRD results of the films comparing with the data of the supposed materials

Peak No.	d_{exp} /(nm)	Intensity	α - β - C_3N_4 d_{cal} /(nm)	β - C_3N_4 d /(nm)	β - C_3N_4 (hkl)	α - C_3N_4 (hkl)
			0.5565	0.546	100	
1	0.2833	13	0.280			200
2	0.2592	9				
3	0.2505	6				
4	0.2349	2	0.236			002
5	0.2271	100	0.2259		101	
6	0.2227	5		0.218	101	
7	0.1877	21	0.1855		300	
8	0.1743	5				301
9	0.1576	20		0.156	211	
10	0.1504	3	0.1543	0.151	310	
11	0.1450	2	0.1481	0.145	301	
12	0.1421	2	0.1391		400	
13	0.1344	3	0.1345		221	
14	0.1288	9		0.128	311	
15	0.1265	6	0.1277		320	
16	0.1253	13	0.126	0.125	320	213

2.2 离子束溅射法

溅射法是通过直流或高频电场使惰性气体发生电离,产生等离子体,电离的正离子和电子高速轰击靶材,使靶材原子或分子溅射出来,然后沉积到基板上形成薄膜。其包括 ECR 等离子体直流磁控溅射、电离、射频反应磁控溅射、反应离子束溅射等。

2.2.1 ECR 等离子体直流磁溅射

Xu 等^[12]用两台对放的、有可变磁场围绕的微波 ECR 放电室,在放电室中生成高电离等离子体,通过分歧的磁场区到达处理室。使用这个系统的优点在于能够将不需要的微粒过滤,使合成薄膜的氮碳比率更接近 C_3N_4 ,主要有 C-N 单键形成。美国 AFRL^[13~15]主要设备由电子回旋共振微波等离子源、直流磁溅射源和石墨靶等组成。实验表明, CN_x 薄膜厚度为 60~500 nm。从 SEM 可观测到,当 ECR 源在低压时,在光滑、无特色的、连续划痕的抛光底层上有明显的 0.06~0.25 μm 大小的粒子。

2.2.2 电离、射频反应磁溅射、反应离子束溅射

Kusano 等^[16]为了增加薄膜的形成,在衬底上加 -200V 的偏压,并在 2.0 Pa Ar 气中盘绕 100 W 射频器处理 20 min。结果薄膜包含了 sp 和 sp^2 杂化的碳氮键,高电离的磁等离子体和诱导装置的存在增强了薄膜的沉积率。Kaltofen^[17,18]等人研究了低能离子轰击对射频磁溅射合成碳氮薄膜的影响,结果表明,氮离子取代碳离子,在强烈的离子轰击中沉积了 CN_x 薄膜。轰击离子流激活了氮原子的解吸附作用,并在增长的薄膜表面产生水的致污物和增长的薄膜中不引起强壮碳键的聚集。Kobayashi 等^[19]运用反应离子束溅射技术,当离子能量在 0.6~1.0 keV 辐射到靶上时,有无定型的 C-N 膜产生。

2.2.3 溅射制备氮化碳的特点

通过氮溅射石墨靶沉积的 CN_x 薄膜,大多数是无定型的,射频溅射获得的 CN_x 微晶和无定型的 CN_x 有明显的分界线,附着在衬底上。溅射沉积氮化碳薄膜时,基体温度是一个重要的工艺参数,若基片温度较低或过高都不利于膜的沉积。在直流溅射中,一般要在基片上加一定的偏压,负偏压也不能过高,否则将无法得到工艺参数与 CN_x 膜特征的关系。实验得到直径 0.5 μm 的 CN_x 微晶,从 XRD 和 TED 可看出,真空热处理有利于 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 晶体的生成。有人认为他们所获得的就是 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$,然而在一些空间上不能完全与预言的 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 相匹配。图 4 为成长在 Si 上的氮化碳($\beta\text{-C}_3\text{N}_4$)的 TEM 照片和 TED 图形。图 5 是碳氮硼纳米管的 TEM 照片。周振君等^[20]研究了 cBN 掺杂对金刚石基质密实化和显微结构的影响。结果表明,细晶致密的金刚石聚晶有优异的力学性能。

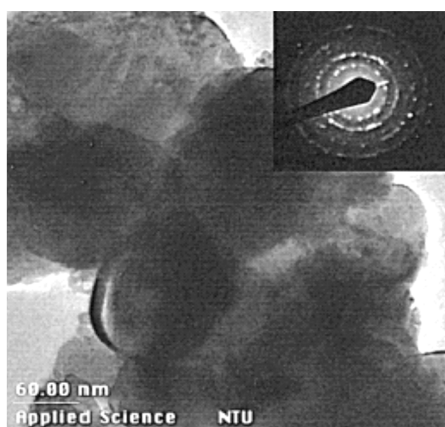


图 4 氮化碳($\beta\text{-C}_3\text{N}_4$)的 TEM 和 TED 图
Fig. 4 TEM micrograph of $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ film
and TED pattern

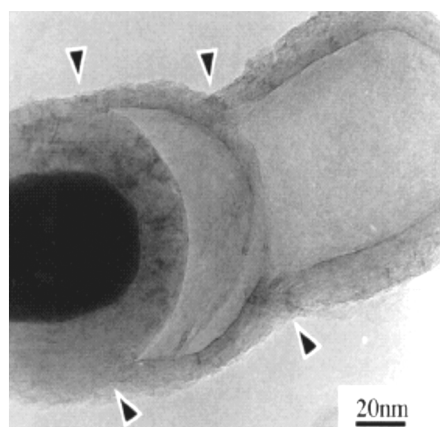


图 5 B-C-N 纳米管的 TEM 照片
Fig. 5 TEM micrograph of successive cups
in a starting material

2.3 激光等离子体沉积和激光烧蚀

激光(诱导)等离子体沉积是用激光束的光子能量,激发和促进化学反应而使薄膜沉积的方法。在光子作用下,气相中的分子发生分解,原子被激活,在衬底上形成薄膜。由于给定的分子只吸收特定波长的光子,因此,光子能量的选择决定了什么样的化学键被打断,就能很好地控制薄膜的纯度和结构。激光烧蚀通过激光与固体物质的相互作用的热效应,使材料表面快速熔化、凝固和形成新的物质,其突出优点是在瞬态过程及区域可扫描选择性。

Acquaviva 等^[21]用小于 1 ps 的脉冲激光烧蚀物。结果表明 0.5 ps 激光对 CN_x 薄膜的合成没有多大的帮助。Ramsey 等^[22]采用连结诱导装置的 RF 等离子增强脉冲激光进行了实验。结果表明,在薄膜中仅有 C-N 单键存在。近年刘秋香等^[23]用脉冲激光诱导液-固界面反应,制备了立方相纳米晶;于威等^[24]用激光熔蚀固体靶制备纳米晶,并且首次在氮气等离子体中,激光熔蚀石墨靶制备出氮化碳纳米晶。透射电镜和高分辨分析表明,制备出的纳米晶由 $\alpha-C_3N_4$ 、 $\beta-C_3N_4$ 和石墨相 C_3N_4 晶粒组成,是目前报道合成相最多的。

2.4 离子镀

离子镀是利用气体放电等离子体使气相组元电离,并在离子轰击作用的同时把蒸发物或其反应物沉积在基片上形成镀层的技术,是一种等离子体增强的物理气相沉积。

2.4.1 真空阴极弧离子,脉冲、中空的阴极弧离子电镀

Takai 等^[25]在真空中装配了高纯度石墨靶,靶表面用等离子体加热并蒸发,碳原子被部分电离,并与有活性的氮原子反应,氮化碳薄膜被沉积,同时没有电离的和没有充分反应的碳微粒也将沉积在薄膜中。为了阻碍 C 颗粒的沉积,在靶和底层之间装了一个不锈钢的屏蔽板。生成膜的特征经过分析,在 -300 V 偏压时沉积率最低,偏压低于 -100 V 时, N:C 的比率开始增加,这是由于离子轰击底层温度的增加使氮原子从碳氮薄膜中释放出来的原因,并有三维的碳氮单键生成,薄膜硬度达到 4 GPa。Stanishevsky 等^[26]采用了脉冲阴极放电方法。实验表明,在沉积的薄膜中, sp^3 的份额能够达到 80%。在氮压力为 1~2 Pa 时 N/C 率上升到 0.65,并且能够精确控制碳和碳氮薄膜的结构和特征。Chen 等人^[27]采用了中空阴极弧法,实验结果是在更高的压力和更低的偏压条件下,许多氮原子跟 sp^2 杂化的碳原子成键,随着压力降低和偏压增大,氮原子跟 sp^3 杂化的碳原子接合,除高压力和低偏压外,在 AFM 下碳氮膜的表面非常光滑。

2.4.2 磁过滤等离子体电镀

Wei 等^[28]用磁过滤等离子流注系统, N_2 和 Ar 混合气溅射石墨阴极靶,形成等离子体,并经过滤除中性原子和微颗粒后到达 Si(100)衬底,由于过滤束是 100% 离子化的,所以通过衬底偏压可控制离子的能量。在溅射电压 1.6 kV、压强 7 Pa 的条件下,膜的沉积率为 1.5 nm/min。通过红外谱可以发现,有碳氮单键、双键、三键生成,并且碳氮单键的比例超过 50%。XPS 结果表明,薄膜有三种组成相,分别是 $\beta-C_3N_4$ 、 CN_x 和 ta-C(四面体非晶碳)。

2.4.3 爆炸性喷射真空弧离子二极管沉积法

Korenev 等^[29]用爆炸性喷射真空弧离子二极管方法合成了碳氮薄膜,主要设备有脉冲高压发生器、高压绝缘器、等离子产生器、二极管、高真空系统和测试系统等。在高压绝缘器和样品仓系统中,装备了两种类型的氮气低温冷却器,爆炸等离子体喷射阳极材料和脉冲电子束阴极产生器用石墨材料做成,薄膜的沉积速率约 0.2 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。通过脉冲离子或电子束,碳氮快速相互混合,形成晶态 $\beta-C_3N_4$ 。

2.5 离子注入法

离子注入是将含薄膜元素的离子加速到一定能量后,直接轰击含其它一种或几种薄膜元素的物质,而在其表面形成一定深度的膜。与上述的其他方法相比,其特点是:(1) 原子沉积和离子注入各参数可以精确地独立调节;(2) 可在较低的轰击能量下连续生长几微米厚的、 CN_x 组分一致的薄膜;(3) 可在室温下生长各种薄膜,避免高温处理对材料及精密零部件尺寸的影响;(4) 在膜和衬底界面形成连续的

混合层,以及在适当时可采用强迫晶化技术帮助其晶化,在衬底上形成具有特定性能表面覆盖的技术。

目前所利用的离子注入法制备 CN_x 膜的基本思路主要有两种。其一,先利用离子轰击碳靶,在基片上得到一层表面光滑致密、与衬底具有良好结合力的 C 膜,然后将高能 N^+ 注入 C 膜,从而得到高 N 含量的膜。辛火平等^[30]用 100 keV 高剂量 N^+ 在不同的温度下注入 C 膜,成功地合成了 CN_x ,但这种膜也只含少量的氮化碳晶粒。其二,先用 N^+ 注入高碳靶,从而得到高 N 含量的膜,再利用高能离子轰击含 N 石墨靶,使注入的氮和碳能够在外来能量的作用下生成碳氮单键,在基片上得到氮化碳薄膜。最近,我们用高能重离子辐照 N^+ 金刚石薄膜,得到了含 $\alpha-C_3N_4$ 和 $\beta-C_3N_4$ 的 CN_x ^[31] 薄膜(如图 6 所示)。

3 研究目标与应用前景

现有的实验结果表明了碳氮物质存在的可能性,但到目前为止,仍未能给出在合成氮化碳的结构成分、C—N 键状态以及性能上完全与理论相符的结果。存在的主要问题有:(1) 含氮量偏低,只有少数研究小组报道了合成出的氮化碳的氮碳比达到了 4:3;(2) 成键状态不明,氮碳不完全是单键,而大多数都有双键、三键成分;(3) 晶体结构数据不够完整和存在不明结构;(4) 硬度偏低;(5) CN 膜的形成过程复杂,许多实验数据存在差异。纵观氮化碳制备的研究概况,我们认为制备氮化碳的主要研究方向为:重点将集中在氮化碳薄膜的合成技术的研究;N 含量的提高达到预期计量比;性能的研究以及获得高含量的微晶相和提供一个可理解的合成结构的特征等方面;以及通过氮化碳各种谱学方面的研究,探讨和揭示氮化碳结构上的特点,如不连续能带结构、杂质能级等,建立模型,从理论上探讨其光学特性产生的根源,能够在一定高温高压条件下,合成具有特殊性能和用途的氮化碳材料。

目前广泛使用的硬质材料有氮化钛、金刚石等。金刚石虽然有极高的硬度,但其制备工艺复杂,且易与铁基合金发生反应,热稳定性极差。它不仅价格昂贵,而且不能用来切削钢铁。同时金刚石在空气中使用时,温度超过 700 °C,会生成二氧化碳。因而,在工业部门,尤其在加工汽车轮胎的滚齿刀、插齿刀等高精度非重磨刀具方面,已普遍采用高速钢镀氮化钛工艺。氮化钛镀膜工艺简单,化学稳定性和热稳定性都超过金刚石,但其硬度只有金刚石的四分之一,耐磨性较差。而共价氮化碳薄膜是一种最新型的、具备氮化钛的化学和热稳定性等一切优点的理想超硬材料,其硬度已接近金刚石,将成为取代金刚石和氮化钛最理想的材料。氮化碳的研制成功将会开辟新领域,推广使用氮化碳刀具有很大的吸引力和广阔的市场前景。氮化碳尽管问世时间不久,但应用领域却在一天天扩展。它可以作为各种工业产品和特种机件的表面抗磨损涂层和抗高温高压层,使产品经久耐用,延长使用寿命。由于其热导性能好,可以在制作超大规模集成电路中发挥特殊作用,促进微电子技术和计算机技术的发展。氮化碳还可以用于开发各种新型的高热导率器件。此外,氮化碳的结构对称性等特点使其具有很大的非线性光学系数,能够实现光频变换,因此,在激光技术的发展中将起到十分重要的作用。它的推广应用必能推动许多工业的蓬勃发展。正如美、德科学家预言:“下世纪氮化碳材料将取代金刚石成为最理想的超硬材料”。

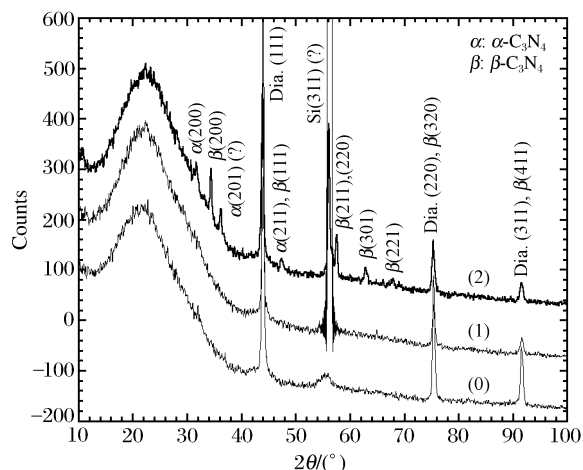


图 6 高能重离子辐照注 N^+ 金刚石薄膜的典型 XRD 谱
Fig. 6 Typical XRD spectra. (0) Diamond, (1) and (2) are $5 \times 10^{17} \text{ N/cm}^2$ doped diamond without and with 10^{12} Xe/cm^2 irradiation

References:

- [1] Liu A Y, Cohen M L. Prediction of New Low Compressibility Solid [J]. *Science*, 1989, 245: 841—842.
- [2] Liu A Y, Cohen M L. Structural Properties and Electronic Structure of Low-Compressibility Material β - Si_3N_4 and β - C_3N_4 [J]. *Phys Rev*, 1990, B41: 10727—10734.
- [3] Teter D M, Hemley R J. Low-Compressibility Carbon Nitrides [J]. *Science*, 1996, 271: 53—55.
- [4] Cohen M L. Observation of Crystalline C_3N_4 [J]. *Mater Sci & Eng A*, 1996, 209: 1—4.
- [5] Chen K H, Wu J J, Wen C Y, et al. Wide Band Gap Silicon Nitride Films Deposited by Electron Cyclotron Resonance Plasma Chemical Vapor Deposition [J]. *Thin Solid Films*, 1999, 355-356: 205—209.
- [6] Sun Y, Meng C M, Wu G D, et al. Study on the Shock Compression Properties of Mixed Liquid N_2 and CO [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2002, 16(3): 217—223. (in Chinese)
孙 悦, 孟川民, 吴国栋, 等. 液氮与液态一氧化碳混合物的冲击压缩特性研究 [J]. *高压物理学报*, 2002, 16(3): 217—223.
- [7] Yokomichi H, Masuda A, Kishimoto N. Fabrication of Amorphous Carbon Nitride Films by Hot-Wire Chemical Vapor Deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2001, 395: 249—252.
- [8] Popov C, Plass M F, Kassing R, et al. Plasma Chemical Vapor Deposition of Thin Carbon Nitride Films Utilizing Transport Reactions [J]. *Thin Solid Films*, 1999, 355-356: 406—411.
- [9] Chen G H, Wu X C, He D Y. Structure and Properties of C-N Films Prepared by Hot Filament Assisted RF Plasma CVD [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2001, 16(2): 377—380. (in Chinese)
陈光华, 吴现成, 贺德衍. 氮化碳薄膜的结构与特性 [J]. *无机材料学报*, 2001, 16(2): 377—380.
- [10] Zhang Y P, Gu Y S, Gao H J, et al. *Acta Physics Sinica*, 2001, 50: 1396—1399. (in Chinese)
张永平, 顾有松, 高鸿钧, 等. 微波等离子体化学气相沉积法制备薄膜的结构研究 [J]. *物理学报*, 2001, 50(7): 1396—1399.
- [11] Gu Y S, Zhang Y P, Chang X R, et al. Experimental Realization of Super Hard Carbon Nitride Films [J]. *Physics*, 1999, 8: 479—484. (in Chinese)
顾有松, 张永平, 常香荣, 等. 理论预言的氮化碳超硬膜研究新进展 [J]. *物理*, 1999, 8: 479—484.
- [12] Xu J, Lu X, Zhang J L, et al. Characterization of CN_x Films Prepared by Twinned ECR Plasma Source Enhanced DC Magnetron Sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2001, 390: 107—112.
- [13] Diani M, Mansour A, Kubler L, et al. Investigation of the Valence Band States of Reactively Sputtered Carbon Nitride Films [J]. *Diamond Relat Mater*, 1994, 3: 264.
- [14] Bouscetta A, Lu M, Bensaoula A, et al. Structural and Mechanical Properties of CN_x Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering [J]. *Appl Phys Lett*, 1994, 65: 696.
- [15] Bouscetta A, Lu M, Bensaoula A J. Cryogenic Deposition of Carbon Nitride Films Using a Neutralized Atomic Nitrogen Beam [J]. *Vac Sci Technol*, 1995, A13: 1639—1643.
- [16] Kusano Y, Christou C, Barber Z H, et al. Deposition of Carbon Nitride Films by Ionised Magnetron Sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 1999, 355-356: 117—121.
- [17] Kaltofen R, Sebald T, Weise G. Plasma Diagnostic Studies to the Carbon Nitride Film Deposition by Reactive RF Magnetron Sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 1996, 290—291: 112—119.
- [18] Kaltofen R, Sebald T, Weise G. Low-Energy Ion Bombardment Effects in Reactive RF Magnetron Sputtering of Carbon Nitride Films [J]. *Thin Solid Films*, 1997, 308-309: 118—125.
- [19] Kobayashi S, Nozaki S, Morisaki H, et al. Carbon Nitride Thin Films Deposited by the Reactive Ion Beam Sputtering Technique [J]. *Thin Solid Films*, 1996, 281-282: 289—293.
- [20] Zhou Z J, Li G, Yang Z F, et al. The Effect of cBN Inclusions on the Densification and Microstructure of Fine-Grained Poly Crystal Line Diamond Compact [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2001, 15(3): 229—234. (in Chinese)
周振君, 李 工, 杨正方, 等. 掺杂立方氮化硼对金刚石聚晶致密化和显微结构的影响 [J]. *高压物理学报*, 2001, 15(3): 229—234.

- [21] Acquaviva S, Perrone A, Zocco A, et al. Deposition of Carbon Nitride Films by Reactive Sub-Picosecond Pulsed Laser Ablation [J]. *Thin Solid Films*, 2000, 373: 266–272.
- [22] Ramsey M E, Poindexter E, Pelt J S, et al. Hydrophobic CN_x Thin Film Growth by Inductively-Coupled RF Plasma Enhanced Pulsed Laser Deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2000, 360: 82–88.
- [23] Liu Q X, Wang J B, Yang G W, et al. Nano-Crystalline Carbon Nitrides Prepared by Laser Ablating Solid Target in Liquid [J]. *Microfabrication Technology*, 1998, 2: 24–30. (in Chinese)
刘秋香, 王金斌, 杨国伟, 等. 液体中激光熔蚀固体靶制备氮化碳纳米晶 [J]. *微细加工技术*, 1998, 2: 24–30.
- [24] Yu W, Wang S F, Ren G B, et al. Effect of Gas Pressure on the Synthesis of Carbon Nitride Films during Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2002, 22(1): 79–82. (in Chinese)
于威, 王淑芳, 任国斌, 等. 等离子体增强化学气相沉积氮化碳薄膜过程的光学发射谱研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2002, 22(1): 79–82.
- [25] Takai O, Taki Y, Kitagawa T. Deposition of Carbon Nitride Thin Films by Arc Ion Plating [J]. *Thin Solid Films*, 1998, 317: 380–383.
- [26] Stanishevsky A. Characterization of Carbon Nitride Films Deposited by Hollow Cathode Discharge Process [J]. *Solitons and Fractals*, 1999, 10(12): 2045–2066.
- [27] Chen L Y, Cheng C Y, Franklin C N H. Properties of Carbon Nitride Films Deposited by a High-Density Plasma Ion Plating Method [J]. *Diamond Relat Mater*, 2002, 11: 1172–1177.
- [28] Wei A X, Chen D H, Ke N, et al. Characteristics of Carbon Nitride Films Prepared by Magnetic Filtered Plasma Stream [J]. *Thin Solid Films*, 1998, 323: 217–221.
- [29] Korenev S A. Deposition of Carbon Nitride Films by Vacuum Ion Diode with Explosive Emission [J]. *Thin Solid Films*, 1997, 308-309: 233–238.
- [30] Moriyoshi Y, Shimizu Y, Watanabe T. B-C-N Nanotubes Prepared by a Plasma Evaporation Method [J]. *Thin Solid Films*, 2001, 390: 26–30.
- [31] Wang Z G, Jin Y F, Zhao Z M, et al. Intense Electronic Excitation Induced Nano-Phase Changes on Materials [A]. I-21, ICACS 20 [C]. India, 2003.
- [32] Zhao J, Che R Z, Xu J R, et al. Effects of High Pressure and Thermal Treatments on Photoluminescence Efficiency of CN_x Films [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 1999, 13(3): 173–177. (in Chinese)
赵菁, 车荣征, 徐积仁, 等. 高压及热处理对氮碳薄膜激光诱导荧光效率的影响 [J]. *高压物理学报*, 1999, 13(3): 173–177.

Synthesis and Study Status of Carbon Nitride Thin Film

SONG Yin, HOU Ming-Dong, WANG Zhi-Guang, ZHAO Zhi-Ming, DUAN Jing-Lai

(*Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*)

Abstract: Carbon nitride comprises super physical and chemical properties and abroad applications. Its structure and character were reviewed, and the synthetic methods, including CVD, ion beam sputtering, laser ablation, ion plating and ion irradiation et al., were completely introduced. The perspectives of the investigations of the super-hard carbon nitride were discussed by looking at the new progresses achieved in the corresponding application studies. The experimental results show that crystallites of a little cubic C-N compound dispersed in an amorphous matrix. FTIR spectroscopy showed that the films contain mainly C=C and sp^2/sp^3 C-C bonds. X-ray diffraction and SEM studies indicate that the deposited films may consist of the nano-sized β - C_3N_4 . Crystallites embedded in matrix of graphite form of C_3N_4 structure, and the crystalline phases are high enough to be detected by XRD.

Key words: carbon nitride film; preparation method; characteristic