

文章编号: 1007- 4627(2000)03-0171-04

# C-N 化合物合成研究\*

谢二庆<sup>1,2</sup>, 金运范<sup>1</sup>, 王志光<sup>1</sup>, 贺德衍<sup>2</sup>

(1 中国科学院近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000;

2 兰州大学物理系, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 用能量 50– 110 keV 的 N 离子在低于 80 °C 温度下注入 CVD 法合成的金刚石薄膜后, 分别用 X 射线光电子谱、红外谱和拉曼谱检测注入后的薄膜中是否形成了 C-N 化合物. 结果表明注入后的薄膜中存在有 3 种化学键态的 C-N 化合物, 且低能离子注入更有利于 C-N 化合物的形成. 由于在注入区内形成了大量的 C–N 单键, 这有利于  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的合成. 对 C-N 化合物薄膜的场发射特性也做了研究.

关键词: 离子注入; 金刚石薄膜; 碳氮化合物

中图分类号: TN350.3 文献标识码: A

## 1 引言

美国加州大学的 A. Y. Liu 和 M. L. Cohen 经过理论计算预言<sup>[1-3]</sup>, 结构与  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 类似的  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的硬度可能大于金刚石, 且其具有宽的带隙 (3.2 eV)、高的声速 (1.1 × 10<sup>6</sup> cm/s)、高的热导率和低的摩擦系数. 由于  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 这种相在热力学上是稳定的, 因此有可能从实验室合成出来. 这种假想的  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 材料以及其它 C-N 化合物材料受到了世界各国的广泛关注<sup>[4-14]</sup>. 截止目前, 人们已经利用各种技术来合成这种化合物材料, 包括高温高压法、射频和直流磁控溅射、热丝等离子气相合成、离子束合成、冲击波合成以及 N 离子注入石墨等<sup>[11-14]</sup>. 虽然从电子衍射和 X 射线衍射分析已经得到了一些合成的 C-N 化合物出  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 但合成材料中的 N 含量仍没有达到理想的化学配比 57%, 红外、拉曼也没有显示出正确的晶格振动峰位. 多数实验中只探测到双键 (C=N) 和叁键 (C≡N), 而没有检测到  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 所需的 C–N 单键. 目前 N 含量最高的 C-N 化合物是用离子束辅助方法合成的, 薄膜中 N 含量达到 50% 以上, 并且薄膜的硬度也很高.

离子注入已成功地用来合成理想化学配比的  $\beta$ -

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[15,16]</sup>. 将适当能量和剂量的 N 离子注入 Si 材料中, 可以得到 Si 的化合物, 并能方便地控制材料中的 N 含量. 这是由于离子注入可在局部形成热峰效应, 从而有利于非平衡相的形成. 因此, 用 N 离子注入 C 材料, 有可能合成预期的  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 及其他 C-N 化合物材料. 一些研究表明, 将 N 离子注入水解石墨, 可以得到含有 C=N 和 C≡N 键态的化合物材料<sup>[9,10,13]</sup>. 由于金刚石结构更接近于  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 所以用 N 离子注入金刚石的方法, 有望得到更理想的结果.

本文报道了用 50– 110 keV N 离子注入金刚石中形成 C-N 化合物的研究. 用 X 射线光电子谱 (XPS)、红外谱、拉曼谱 (Raman) 分析了注入膜中的化学键态. 用 SEM 和 XRD 研究了注入后样品形貌和结构的变化. 也对 C-N 化合物薄膜的场发射特性做了研究.

## 2 实验

实验所用的金刚石薄膜是用微波等离子体汽相合成的. 薄膜生长在镜面抛光的 Si 衬底上, 膜厚 10 μm. 将金刚石薄膜在真空中进行 2 小时 600 °C 退火, 以降低 H 的含量. N 离子注入是在室温下完成的, 离子能量 50– 110 keV, 注入剂量 1 × 10<sup>17</sup> ions/

收稿日期: 2000-04-23

\* 基金项目: 国家博士后基金资助项目; 中国科学院“西部之光”基金资助项目; 中国科学院“九五”基础研究重点项目(KJ925-S1-423)

作者简介: 谢二庆 (1963-), 男(汉族), 甘肃靖远人, 博士后, 副教授, 从事特殊功能材料研究.

cm<sup>2</sup>. 典型的束流密度 1 μA/cm<sup>2</sup>. 在注入过程中, 保持样品温度低于 80 °C. 在此条件下, N 离子在金刚石中的注入深度以及浓度的理论计算值如表 1 所示.

表 1 利用 TRIM-91 程序计算的 N 离子在金刚石中的注入深度( $R_p$ )以及浓度  $n(R_p)$

$E/\text{keV}$	$R_p/\text{nm}$	$n(R_p)/(\text{atoms} \cdot \text{cm}^{-3})$
50	97.3 ± 22.3	7.6 × 10 <sup>21</sup>
70	133.2 ± 27.1	7.1 × 10 <sup>21</sup>
90	167.4 ± 31.0	6.5 × 10 <sup>21</sup>
110	200.3 ± 34.2	5.8 × 10 <sup>21</sup>

样品的场发射特性是在真空中用平面薄膜二极管式结构测量的. N 离子注入金刚石薄膜样品为阴极, 玻璃上的透明导电膜为阳极, 其间以 Φ50 μm 的光导纤维隔开. 测量时的真空度约为 1.33 × 10<sup>-3</sup> Pa.

红外测量是在 Nicolet 170sx 型红外谱仪上进行的, 测量精度为 4 cm<sup>-1</sup>. 为了保证红外测量的可靠性, 将 Si 衬底腐蚀出一个洞, 只剩下金刚石薄膜. 拉曼测量用 514.5 nm 的 Ar 离子激光器, 功率为 30 mW. X 射线光电子谱(XPS)谱用 PHI-5702 多功能分析仪获得, X 射线为 Al Kα(1 486.5 eV), 工作气压为 1.5 × 10<sup>-7</sup> Pa. X 射线衍射分析(XRD)测量用的射线为 Cu 的 Kα 线 (波长 λ= 1.541 8 Å).

### 3 结果与讨论

图 1 给出注入样品的 Raman 谱. 未注入金刚石的谱线(曲线 a)显示出 1 332 cm<sup>-1</sup> 金刚石的特征峰, 在 1 350– 1 580 cm<sup>-1</sup> 有一宽峰, 表明样品中含有少量的非晶碳和类石墨成分. 在注入后的谱中, 50 keV 注入的样品具有 2 210 cm<sup>-1</sup> 的 Raman 峰, 一般认为这是由于 C≡N 键的伸缩振动模引起的. 1 350 和 1 580 cm<sup>-1</sup> 处的宽峰对应于非晶碳(D 带)和石墨(G 带). C–N 单键的伸缩振动模位于 1 230 cm<sup>-1</sup>. Wixom<sup>[7]</sup> 用胡克定律估算出 C–N 键的振动波数在 1 212– 1 265 cm<sup>-1</sup> 之间. 随着注入离子能量的增加, 1 230 cm<sup>-1</sup> 峰位的强度在减弱, 而 1 330 cm<sup>-1</sup> 峰在增强. 这是由于两方面原因造成的, 首先低能离子注入形成的 C–N 化合物层更接近样品表

面, 而 Raman 分析具有一定的深度, 正如 D. L. Greenaway 等<sup>[17]</sup> 指出的, 514.5 nm 激光在 C 材料中的探测深度仅为 50 nm. 另一个原因是低能离子注入可在注入区形成更高的温度, 这有利于 C–N 和 C≡N 键的形成. 这说明低能离子注入对于 C–N 化合物的生成更为有利.

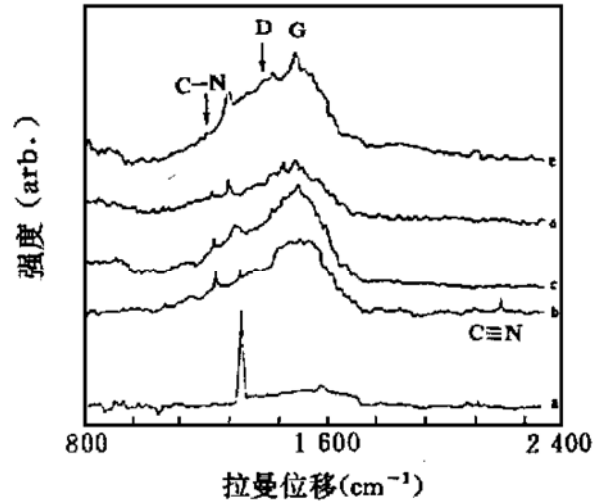


图 1 注入 N 的样品的拉曼谱  
曲线 a 为未注入 N 的金刚石谱线; 从 b 到 e: N 离子的注入能量分别为 50, 70, 90 和 110 keV.

图 2 给出 N 离子注入能量为 50 keV 和 110 keV 的红外谱. 在 1 300– 1 700 cm<sup>-1</sup> 形成的宽带吸收峰是由于 N 的注入破坏了石墨环的对称性引起的, 通常这个带只是 Raman 激活的<sup>[11, 13, 18, 19]</sup>. 2 800– 3 800 cm<sup>-1</sup> 吸收带来自 C–H 和 N–H 振动模, 说明在 CVD 制备的金刚石膜中仍有 H 存在. 位于 1 247 cm<sup>-1</sup> 的峰来源于 C–N 吸收, 同拉曼谱中观察到的一样, 此峰的强度随注入能量增加而减小. 可以看出 C≡N 三重键引起的 2 200 cm<sup>-1</sup> 吸收峰, 对于 50 keV 注入的要强于 110 keV 的. 这个结果与 Raman 分析一样, 即低能离子注入有利于

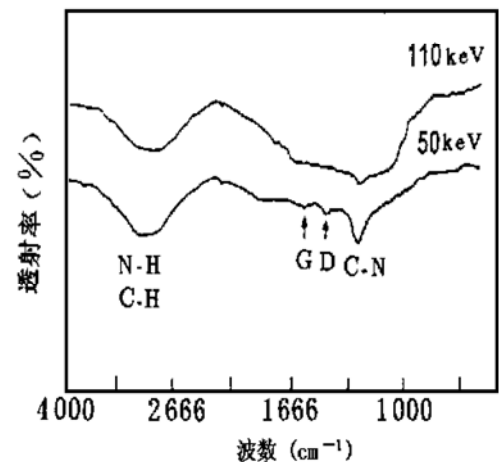


图 2 N 离子注入能量为 50 (a) 和 110 keV (b) 的红外谱

C-N 化合物的形成.

图 3 给出了 50 keV N 离子注入的金刚石薄膜的场发射特性. 电压自 0 开始逐渐增大, 直至发射电流达到饱和(曲线 1), 然后降低电压至 0(曲线 2), 接着又从 0 开始升高电压(曲线 3). 图中的电压  $V$ -电流  $I$  依赖关系表明注 N 金刚石膜具有良好的场发射行为. 在 N 离子注入时, 由于热峰效应, 样品中形成了 C-N、C=N 和 C≡N 键, 其中 N 容易被激活而成为有效施主, 在禁带内引入了杂质能级. 这些杂质使发射电流增大.

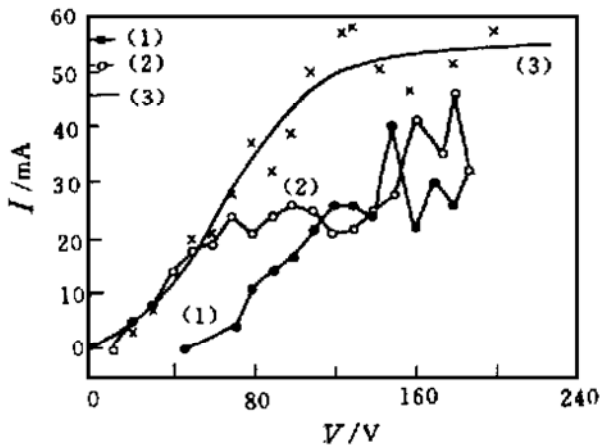


图 3 50 keV N 离子注入掺杂样品的场发射  $I$ - $V$  特性

图 4 给出了 50 keV N 离子注入样品的 XPS 谱. 图 4(a) 的 C(1s 态) 曲线用三条曲线做了拟合. 结合能位于 284.57, 285.95 和 287.27 eV 的三条曲线分别对应于非晶碳、金刚石和 C-N 化合物. 图 4(b) 给出 N(1s 态) 谱, 可拟合四条曲线. 可以认为, 399.05 和 400.18 eV 峰来源于 C-N 和 C≡

N, 而 401.98 和 405.58 eV 来源于 NO 和 NO<sub>2</sub>.

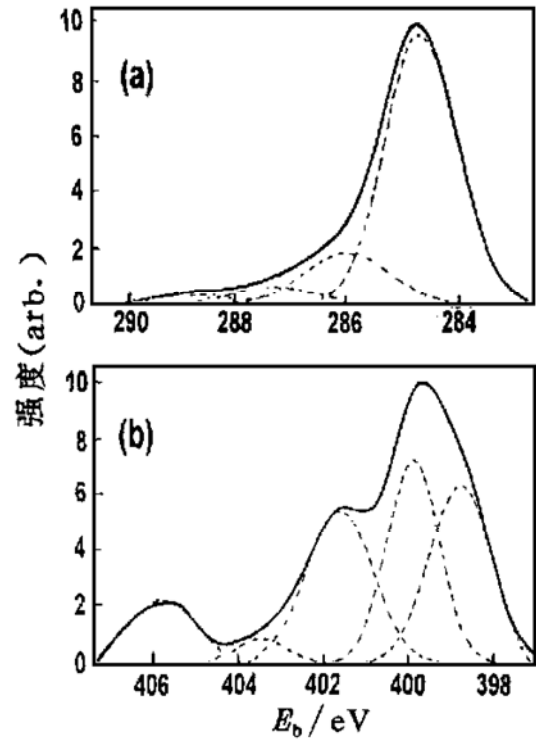


图 4 50 keV N 离子注入样品的 XPS 谱  
(a) C(1s 态), (b) N(1s 态).

## 4 结论

N 离子注入可在金刚石表面形成 C-N 化合物薄层. XPS, Raman 谱和红外谱确认低能 N 离子注入金刚石薄膜更有利于 C-N 化合物的形成. N 离子注入金刚石薄膜可以形成 C-N 单键, 这个结果有助于寻找合成  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 材料的适当途径.

## 参 考 文 献:

- [1] Cohen M L. Calculation of Bulk Moduli of Diamond and Zinc-blende Solids [J]. Phys Rev, 1985, B32(12): 7 899- 7 991.
- [2] Liu A Y, Cohen M L. Prediction of New Low Compressibility Solids [J]. Science, 1989, 245: 841- 842.
- [3] Liu A Y, Cohen M L. Structural Properties and Electronic Structure of Low Compressibility Materials:  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Hypothetical  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>[J]. Phys Rev, 1990, B41: 10 727- 10 734.
- [4] Torng C J, Sivertsen J M, Judy T H *et al.* Structure and Bonding Studies of the C: N Thin Films Produced by rf Sputtering Method [J]. J Mater Res, 1990, 5: 2 490- 2 496.
- [5] Chen M Y, Lin X, David V P *et al.* Growth and Characterization of C-N Thin Films [J]. Surf Coat Technol, 1992, 54/55: 360- 364.
- [6] Mort J, Machonkin M A, Okumura K. Compensation Effects in Nitrogen-doped Diamond Thin Films [J]. Appl Phys Lett, 1991, 59: 3 148- 3 150.
- [7] Wixom M R. Chemical Preparation and Shock Wave Compression of Carbon Nitride Precursors [J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73: 1 973- 1 978.
- [8] Hoffman A, Gouzman I, Brenner R. Possibility of Carbon Nitride Formation by Low-energy Nitrogen Implantation into Graphite [J]. Appl Phys Lett, 1994, 64: 845- 847.
- [9] Link F, Baumann H, Markwitz A *et al.* Low-energy <sup>15</sup>N Implantation in Carbon for the Synthesis of Carbon Nitride Layers [J]. Nucl Instr and Meth, 1996, B113: 235- 238.
- [10] Hartmann J, Koniger A, Huber H *et al.* Characterization of High-fluence Nitrogen Ion Implanted Pyrolytic Graphite [J]. Nucl Instr and Meth, 1996, B117: 392- 396.
- [11] Zhang Z J, Fan S S, Huang J L *et al.* Diamondlike Properties in a Single Phase Carbon Nitride Solid [J]. Appl Phys Lett, 1996, 68(19): 2 639- 2 641.

- [12] Withrow S P, Williams J M, Prawer S *et al.* New Carbon Nitride Phase by High-dose N Ion Implantation in Glassy Carbon [J]. *J Appl Phys.* 1995. 78: 3 060– 3 065.
- [13] Kaufman J H, Metin S, Saperstein D D. Symmetry Breaking in Nitrogen-doped Amorphous Carbon: Infrared observation of the Raman-active G and D bands [J]. *Phys Rev*, 1989, B39: 13 053– 13 060.
- [14] 陈天兵, 李宗全. 氮化碳的制备、结构和性能[J]. *材料科学与工程*, 1998, 16: 6– 9.
- [15] Markwitz A, Baumann H, Grill W *et al.* Investigations of Ultrathin Silicon Nitrogen Layers Produced by Low-energy Ion Implantation and EB-RTA [J]. *Nucl Instr and Meth*, 1994, B89: 362– 364.
- [16] Markwitz A, Baumann H, Krimmel E F *et al.* Chemical Bonding and Interface Analysis of Ultrathin Silicon-nitride Layers Produced by Ion Implantation and Electron Beam Rapid Thermal Annealing (EB-RTA) [J]. *Appl Phys.* 1994. A59: 435– 439.
- [17] Greenaway D L, Harbeke G, Bassansi F *et al.* Anisotropy of the Optical Constants and the Band Structure of Graphite [J]. *Phys Rev*, 1969, 178: 1 340– 1 348.
- [18] Kasi S R, Kang H, Rabalais J W. Interactions of Low Energy Reactive Ions with Surfaces. IV. Chemically Bonded Diamond-like Films from Ion-beam Deposition [J]. *J Chem Phys*, 1988, 88: 5 914– 5 922.
- [19] McFeely F R, Kowalczyk S P, Ley L *et al.* X-ray Photoemission Studies of Diamond, Glassy Carbon Valence Bonds [J]. *Phys Rev B*, 1994, 9: 5 268– 5 274.

## Synthesis of C-N Compounds<sup>\*</sup>

XIE Er-qing<sup>1,2</sup>, JIN Yun-fan<sup>1</sup>, WANG Zhi-guang<sup>1</sup>, HE De-yan<sup>2</sup>

(1 *Institute of Modern Physics, the Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;*

2 *Physics Department, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*)

**Abstract:** Diamond films were implanted with 50– 110 keV N ions to the dosage of  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> at the temperature below 80 °C . The possibility of the formation of C-N compounds in diamond films was investigated by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction analysis (XRD), Fourier transform infrared absorption spectroscopy (FTIR) and Raman spectroscopy. New evidence has been presented that plenty of C– N single bonds which are necessary for  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> formation were formed in the N implanted diamond films. The low energy was found to be suitable for C-N compound formation. The XPS analysis indicates that there are three types of chemical states between C and N atoms. FTIR and Raman spectra show that a large number of the C-N covalent bonds have been formed. XRD and Raman analysis indicate that the structure of implanted layer is amorphous. Properties of field emission from C-N compound film were also studied.

**Key words:** N-implantation; diamond film; carbon nitride

<sup>\*</sup> **Foundation item:** National Postdoc Fundation; Scientific Foundation of “9. 5” Fundamental Research (KJ952-S1-423) and “Xibuzhiguang” from the Chinese Academy of Sciences