

(19) 1201-1204

离子束溅射制备立方 C-N 化合物 *

王天生^{1,2)} 于栋利¹⁾ 田永君^{1,2)} 何巨龙¹⁾ 李东春¹⁾ 李林²⁾

1) 燕山大学材料科学与化学工程学院, 秦皇岛 066004

2) 中国科学院物理研究所, 北京 100080

摘要 用氮离子束分别原位溅射 Ti 和石墨靶的方法制备了 CN_x/TiN_y 多层膜。用 X 射线光电子谱分析 CN_x 层中 C 和 N 的键合状态, 用透射电镜观察薄膜中的相形貌。用电子衍射和 X 射线衍射的方法分析相的结构, 结果表明, CN_x 层中主要有 N— sp^2 C 和 N— sp^3 C 两种键合状态, 薄膜中观察到的 C-N 化合物尺寸为 10—60 nm 的晶体颗粒, 其衍射数据可用立方 C_3N_4 结构标定, 证实了该薄膜中存在立方 C_3N_4 化合物。

关键词 C-N 化合物, 离子束溅射

制备

立方结构

中图法分类号 TB43, TB321

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2000)11-1201-04

TB43

TB32

CUBIC C-N COMPOUND PREPARED BY ION BEAM SPUTTERING

WANG Tiansheng^{1,2)}, YU Dongli¹⁾, TIAN Yongjun^{1,2)}, HE Julong¹⁾, LI Dongchun¹⁾, LI Lin²⁾

1) College of Materials Science and Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004

2) Institute of Physics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080

Correspondent: TIAN Yongjun, professor, Tel: (0335)8054014, 8057047, E-mail: fhcl@ysu.edu.cn

Manuscript received 1999-11-15, in revised form 2000-07-12

ABSTRACT CN_x/TiN_y multilayer films were prepared by a nitrogen ion beam *in situ* sputtering titanium and graphite targets alternatively. Two C-N bonding states of CN_x layer, N— sp^2 C and N— sp^3 C, have been defined by X-ray photoelectron spectroscopy. The morphology of C-N compounds observed by transmission electron microscopy is particle-like with sizes of 10—60 nm. Electron diffraction and X-ray diffraction show cubic C_3N_4 exists in the film.

KEY WORDS C-N compound, ion beam sputtering

Liu 和 Cohen^[1,2] 采用第一性原理赝势总能量计算方法预言, 假想的共价 $\beta-C_3N_4$ 化合物的体模量与已知的最硬材料金刚石相当。理想固体的体模量可以很好地描述硬度, 而作为材料性能的硬度对于其高性能的工程应用极其重要。因此, 该理论预言促进了许多研究人员对 C-N 化合物的结构和性能进行理论研究^[3—6] 和实验合成与表征^[7—16]。许多研究提出了 $\beta-C_3N_4$ 晶体实验合成的透射电子衍射证据^[9,11,12,15,16]。计算表明^[2], $\beta-C_3N_4$ 有足够的内聚能, 以至于会产生亚稳结构的固体。Sjöström 等人^[17] 用反应直流磁控溅射法制备出具有类富氏球结构的超硬 C-N 化合物薄膜。Guo 等人^[18,19] 用偏压辅助热丝化学气相沉积法制备出具有单斜和四方结构的 C-N

化合物。近来, Teter 等人^[20] 用第一性原理计算方法研究了 C-N 化合物的稳定性、结构及物理性能, 并预言, C-N 化合物存在多晶型性, 并提出了 5 种结构的 C_3N_4 , 即 α -、 β -、立方-、赝立方- 和石墨- C_3N_4 化合物。其中立方- C_3N_4 化合物的零压体模量高达 496 GPa, 比金刚石体模量的实验值 (442 GPa) 和计算值 (468 GPa) 都高。因此, 立方- C_3N_4 化合物的合成对基础理论研究及工程应用有重大的意义。最近, Peng 等人^[21] 用对含少量氮的碳粉进行感应热等离子体处理的方法制备出了纳米尺度的立方- C_3N_4 小颗粒, 但其点阵参数比预言的值大。

本文用多靶离子束溅射仪制备 CN_x/TiN_y 多层膜, 用 X 射线光电子谱 (XPS) 分析 CN_x 层中 C 和 N 的化学状态, 用透射电镜 (TEM) 观察膜中相的形貌, 用选区电子衍射 (SAED) 和 X 射线衍射 (XRD) 分析薄膜中的相结构, 提供了薄膜中可能存在立方 C-N 化合物的实验证据。

* 河北省自然科学基金资助项目 566194

收到初稿日期: 1999-11-15, 收到修改稿日期: 2000-07-12

作者简介: 王天生, 男, 1963 年生, 副教授, 硕士

1 实验方法

在多靶离子束溅射仪上, 用氮离子束分别原位溅射 Ti 和石墨靶的方法制备 CN_x/TiN_y 多层膜, 即先用氮离子束溅射 Ti 靶 20 min, 然后换石墨靶再溅射 100 min。依此进行交替溅射, 制出多层膜。溅射系统中离子束、靶、基片的空间布置如图 1 所示。用 10 mm × 10 mm 的单晶 Si(111) 和 NaCl 作基片。基片放入溅射系统之前用丙酮和乙醇进行超声清洗。靶与基片间的距离约为 110 mm。系统的背底真空约为 5×10^{-4} Pa。溅射前用高纯氮气清洗真空室, 以使真空室中氧含量降至更低水平。用高纯氮气作为溅射气体, 溅射气压保持在 $(4-7) \times 10^{-2}$ Pa。离子束能量约为 330 eV。溅射 Ti 靶所用束流密度为 60—65 mA/cm², 溅射石墨靶所用束流为 25—30 mA/cm²。溅射过程中基片不加热, 其温度为 70—90 ℃。 TiN_y 膜的沉积速率为 60 nm/h, CN_x 膜的沉积速率为 20 nm/h。在 NaCl 基片上沉积的 TiN_y 单层膜及 CN_x/TiN_y 双层膜用于进行 TEM 分析, 而沉积在 Si 片上的 CN_x/TiN_y 多层膜 (18 层) 则用于进行 XRD 分析。在对 NaCl 基片上沉积的薄膜进行 TEM 分析之前, 用蒸馏水将 NaCl 基片溶解掉, 反复用蒸馏水清洗几遍, 以保证 NaCl 从膜上彻底溶解干净, 然后用 Cu 网将膜捞起进行 TEM 观察。

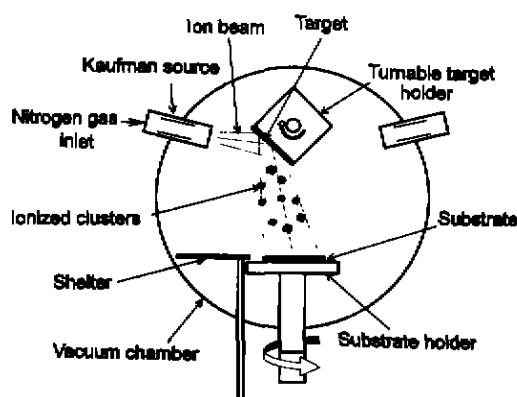


图 1 离子束溅射系统示意图

Fig.1 Schematic map of ion beam sputtering system

实验中所用的 TEM 和 XRD 仪器的型号分别为 H-800 和 D/Max-rB, XRD 分析所用辐射为 $\text{Cu } K_\alpha$, 用 VG Scientific ESCALAB 220I-XL 型 X 射线光电子谱仪 ($\text{Mg } K_\alpha$ 辐射) 进行 XPS 分析。

2 实验结果与讨论

图 2a 和 b 分别示出了 CN_x/TiN_y 多层膜中 CN_x 层的 XPS C 1s 和 N 1s 谱, 其退卷积处理结果示于表 1 中。根据对文献 [7, 10, 16, 22] 的 XPS 数据的分析, 可以

确定图 2 中分解的各个峰所对应的化学状态 (见表 1)。可见, C 1s 谱可以分解成 6 个峰, 分别标记为 A, B, C, D, E 和 F。A 是由 C 中 $\pi-\pi^*$ 键产生的; B, E 和 F 可能是外来的污染造成的; C 峰 (287.39 eV) 对应于 N— $sp^3\text{C}(\text{C}-\text{N})$ 的键合状态; D 峰 (285.69 eV) 反映了 N— $sp^2\text{C}(\text{N}=\text{C})$ 键合状态。对于 N 1s 谱, 若不考虑污染造成的 A 和 B 峰, 则仅获得两个化学状态: 一个

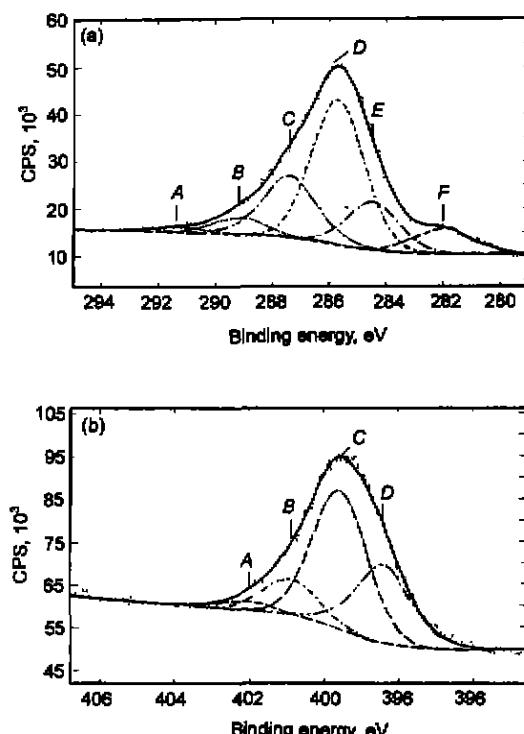


图 2 CN_x/TiN_y 多层膜中 CN_x 层的 X 射线光电子谱
Fig.2 XPS C 1s (a) and N 1s (b) spectra of CN_x layer in CN_x/TiN_y multilayer

表 1 CN_x/TiN_y 多层膜中 CN_x 层的 XPS C 1s 和 N 1s 谱退卷积处理结果

Table 1 The deconvolution of C 1s and N 1s XPS lines of CN_x layer in CN_x/TiN_y multilayers

XPS line	Peak	Binding energy, eV	Bonding type	Atomic fraction, %
C 1s	A	291.36	$\pi-\pi^*$	1.791
	B	289.17	CO	5.564
	C	287.39	C—N	21.701
	D	285.69	C=N	48.585
	E	284.45	Pure C	15.774
	F	281.99	Metal carbide	6.585
N 1s	A	402.01	NO	3.285
	B	400.86	N—N	13.947
	C	399.56	C=N	52.211
	D	398.39	C—N	30.557

C 峰 (399.56 eV) 对应于 N—sp²C ()C==N—) 键合状态；一个是 *D* 峰 (398.39 eV) 对应于 N—sp³C 键合状态。这些结果表明，C 和 N 原子主要以 N—sp²C 和 N—sp³C 两种方式成键，这是形成 C-N 化合物的一个基本特征。而且成 N—sp³C 键的 C 和 N 原子分数也较大，由此可以推断薄膜中形成了一定数量的具有 4 配位 C-N 共价键化合物。此外，XPS 结果还给出了其它的键合状态，这主要是由于物理吸附和表面污染所造成的。

CN_x/TiN_y 双层膜平面试样典型选区电子衍射图及相应区域的 TEM 暗场像（用包含 4, 5 和 6 号衍射环上的衍射斑点来成暗场像）分别示于图 3a 和 b。用 NaCl 晶体标定相机常数，然后测量并估计上述衍射环所对应的晶面间距值及相对强度。为了方便起见，把测定结果及理论计算的立方 C_3N_4 晶体的 X 射线粉末衍射数据^[23] 和 Ti_2N 的 JCPDS 卡片数据一并列入表 2 中（表中 I/I_0 为相对强度）。可见，本实验结果与 Teter 等人^[20] 理论预言的立方 C_3N_4 晶体及 Ti_2N 的 JCPDS 卡片数据相符很好。

因此，本文认为该双层膜中含有立方 C_3N_4 晶体及 Ti_2N 。利用 4 个立方 C_3N_4 特征衍射环计算该晶体的晶格常数，得到 $a \approx 0.528$ nm，这比理论预言的数值 (0.53973 nm) 小约 2%。在电子衍射图中还出现一个异常的衍射峰 ($d=0.266$ nm)，不能用立方 C_3N_4 及 Ti_2N 标定，可用 2H 石墨型 C_3N_4 晶体 102 晶面标定。图 3b

示出了立方 C_3N_4 晶体的形貌，可以看到，立方 C_3N_4 晶体的尺寸约为 10—60 nm，呈颗粒状。

由表 2 还可以看出， Ti_2N 的 3 个衍射环 004, 220 和 107 分别与立方 C_3N_4 晶体 211, 321 和 420 重合。这说明立方 C_3N_4 晶体与 Ti_2N 之间存在一定关系。值得注意的是， Ti_2N 是四方结构，晶格常数为 $a \approx 0.414$ nm, $c \approx 0.8085$ nm。立方 $\text{C}_3\text{N}_4(001)$ 晶面上点阵矢量 [100] 和 [010] 与 $\text{Ti}_2\text{N}(001)$ 晶面上点阵矢量 [110] 和 [1 $\bar{1}$ 0] 间的点阵错配度约为 8%。故立方 C_3N_4 晶体与 Ti_2N 晶格间有较好的结构匹配。 Ti_2N 可能作为结构模板，使立方 C_3N_4 晶体在其上形核和生长。

图 4 示出 Si(111) 单晶基片上制备的 CN_x/TiN_y 多层膜的 X 射线衍射谱。实验表明，薄膜中主要存在 β -和石墨— C_3N_4 相的衍射峰。此外，还存在强度较低的立方 C_3N_4 相的 5 个衍射峰分别对应 $d_{211} = 0.21329$ nm, $d_{220} = 0.19028$ nm, $d_{310} = 0.16789$ nm, $d_{321} = 0.14196$ nm, 和 $d_{332} = 0.1156$ nm。由此求得立方 C_3N_4 晶体的晶格常数为 $a \approx 0.5330$ nm，这与预测值 (0.53973 nm) 很接近。

另外还发现了 Ti_2N 的 101 ($d = 0.3726$ nm) 和 103 ($d = 0.2385$ nm) 衍射峰及 $d = 0.4290$ nm 的一个未知峰，不能用 Ti, N, C 可能组成的产物和预测的 CN_x 的结构来标定。由此进一步提供了该方法制备的 CN_x/TiN_y 多层膜中存在立方 C-N 的化合物的衍射证据。

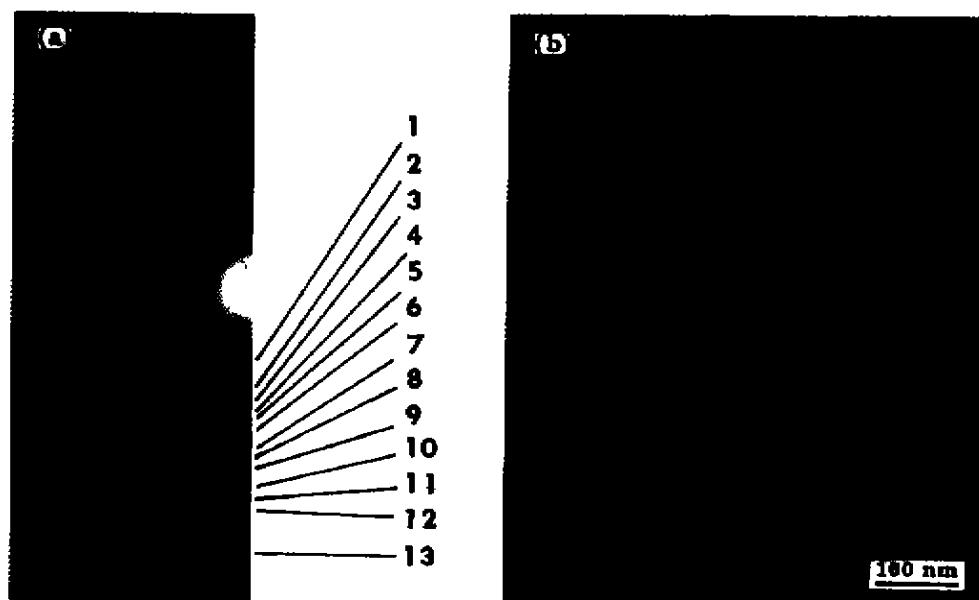


图 3 CN_x/TiN_y 双层膜平面试样典型选区电子衍射图及相应区域的 TEM 暗场像
Fig.3 SAED pattern (a) and corresponding TEM dark image (b) from CN_x/TiN_y films

表 2 SAED 测定的晶面间距 d 及强度与立方 C_3N_4 计算值和 Ti_2N 粉末衍射数据比较Table 2 Comparison of measured d -spacings from the SAED with the calculated spacings of cubic C_3N_4 and datum of X-ray powder diffraction of Ti_2N from the JCPDS (No.23-1455)

No.	Experimental		Calculated values of cubic- C_3N_4			XRPD datum of Ti_2N		
	d , nm	I/I_0	d , nm	I/I_0	hkl	d , nm	I/I_0	hkl
1	0.377	w				0.3740	w	101
2	0.266	vs				0.2396	vw	103
3	0.237	w				0.2200	m	004
4	0.218	m	0.22034	vs	211	0.2069	s	200
5	0.207	s				0.19082	220	
6	0.188	s				0.17068	w	310
7	0.165	vw				0.14425	m	321
8	0.153	m				0.13493	m	400
9	0.145	m				0.12069	w	420
10	0.134	m				0.11017	w	422
11	0.127	vw					0.1277	vw
12	0.119	w					0.1204	vw
13	0.107	w						107

Note: The vs, s, m, w and vw represent very strong, strong, medium, weak and very weak diffraction intensities

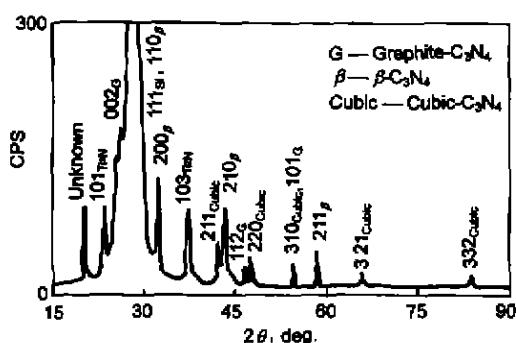


图 4 Si(111) 单晶基片上制备的 CN_x/TiN_y 多层膜的 X 射线衍射图

Fig.4 XRD pattern of CN_x/TiN_y multilayer film prepared on the substrate of Si(111) single crystal

3 结论

用氮离子束分别原位溅射 Ti 和石墨靶的方法成功地制备出 CN_x/TiN_y 多层膜。 CN_x 层的 XPS 分析表明, CN_x 层中 C 和 N 原子间主要以 $N-sp^2C$ 和 $N-sp^3C$ 两种形式键合。TEM 和 XRD 分析表明, 薄膜中存在尺寸为 10—60 nm 的立方 C-N 化合物颗粒, 其与 Ti_2N 间可能存在某种取向关系。这些实验证据说明在 CN_x/TiN_y 多层膜中合成了立方 C_3N_4 化合物。

参考文献

- [1] Liu A Y, Cohen M L. *Science*, 1989; 245: 841
[2] Liu A Y, Cohen M L. *Phys Rev*, 1990; B41: 10727

- [3] Corkill J L, Cohen M L. *Phys Rev*, 1993; B48: 17622
- [4] Yao H, Ching W Y. *Phys Rev*, 1994; B50: 11231
- [5] Liu A Y, Wentzcovitch R M. *Phys Rev*, 1994; B50: 10362
- [6] Ortega J, Sankey O F. *Phys Rev*, 1995; B51: 2624
- [7] Sekine T, Kanda H B, Bando Y, Yokoyama M, Hojou K. *J Mater Sci Lett*, 1990; 9: 1376
- [8] Maya L, Cole D R, Hagaman E W. *J Am Ceram Soc*, 1991; 74: 1686
- [9] Niu C, Lu Y Z, Lieber C M. *Science*, 1993; 261: 334
- [10] Marton D, Boyd K J, Al-Bayati A H, Todorov S S, Rabala J W. *Phys Rev Lett*, 1994; 73: 118
- [11] Yu K M, Cohen M L, Haller E E, Hansen W L, Liu A M, Wu I C. *Phys Rev*, 1994; B49: 5034
- [12] Ren Z M, Du Y C, Qiu Y, Wu J D, Ying Z F, Xiong X X, Li F M. *Phys Rev*, 1995; B51: 5274
- [13] Yang Y, Nelson K A, Adibi F. *J Mater Res*, 1995; 10: 41
- [14] Tian Y, Ren X, Yu D, He J, Zheng H, Chen S, Li D, Yu R, Zhang M, Zhang J, Wang W. *Chin Sci Bull*, 1996; 41: 1038
- [15] He X, Shu L, Li W, Li H. *J Mater Res*, 1997; 12: 1595
- [16] Li Y A, Xu S, Li H S, Luo W Y. *J Mater Sci Lett*, 1998; 17: 31
- [17] Sjöström H, Stafström S, Boman M, Sundgren J E. *Phys Rev Lett*, 1995; 75: 1336
- [18] Guo L P, Chen Y, Wang E G, Li L, Zhao Z X. *J Cryst Growth*, 1997; 178: 639
- [19] Guo L P, Chen Y, Wang E G, Li L, Zhao Z X. *Chem Phys Lett*, 1997; 268: 26
- [20] Teter D M, Hemley R J. *Science*, 1996; 271: 53
- [21] Peng Y, Ishigaki T, Horiuchi S. *Appl Phys Lett*, 1998; 73: 3671
- [22] Fu Q, Jiu J T, Cai K, Wang H, Cao C B, Zhu H S. *Phys Rev*, 1999; B59: 1693
- [23] Wang J, Lei J, Wang R. *Phys Rev*, 1998; B58: 11890