

激光烧蚀等离子体与氮离子束反应 生成 $C_nN_m^-$ 的质谱研究*

郭 钊 陈 洁 陈金海 王培南 李富铭

(国家三束材料改性重点联合实验室, 复旦大学物理系 上海 200433)

提要 采用飞行时间(TOF)质谱(MS)方法, 研究脉冲 YAG 激光烧蚀石墨产生的碳团簇与氮原子离子束的空间反应, 发现了一系列 $C_nN_m^-$ 团簇产物。对碳氮复合团簇负离子在空间形成的机理进行了分析。

关键词 氮原子离子束, 脉冲激光烧蚀, 飞行时间质谱, 碳氮复合团簇

1 引 言

自从 A. Y. Liu 与 M. L. Cohen^[1, 2]在理论上预言了硬度可能高于金刚石的材料 $\beta-C_3N_4$ 以后, 实验制备含有 $\beta-C_3N_4$ 成份的碳氮薄膜的工作在国际上普遍展开, 许多科研小组采用化学气相沉积、磁控溅射、离子束注入、脉冲激光烧蚀离子束辅助沉积等方法, 在制备 $\beta-C_3N_4$ 碳氮薄膜方面都取得了一定的结果^[3-6]。但是目前的成膜研究一般只是考察薄膜性能与制备条件的对应关系, 对于成膜过程的物理化学机理并不十分了解。本文利用自制的氮原子离子束装置, 研究了氮原子离子束与脉冲激光烧蚀石墨产生的碳团簇的空间气相反应, 对反应产物进行了飞行时间质谱(time-of-flight mass spectroscopy, 简称 TOFMS) 分析, 发现了一系列 $C_nN_m^-$ 团簇产物。对于理解碳氮结合的规律和碳氮膜的成膜机理具有一定的意义。

2 实验装置

图 1 为实验装置示意图。在真空室内, 圆柱形的光谱纯石墨棒位于飞行时间质谱仪的推斥极与加速极之间的正下方, 离 TOF 质谱仪的轴线 6.0 cm。石墨棒通过固定在真空室一侧的步进马达传动系统可以沿其轴线作螺旋进动, 保证了每一次激光脉冲烧蚀到一个新的位置点, 而不至于在石墨棒表面打出一个深坑。激光束与石墨棒及 TOF 质谱仪的轴线互相垂直, 并聚焦在石墨棒表面。激光烧蚀产生的羽状等离子体在进入质谱仪探测区前, 被一垂直于质谱仪轴线方向的狭缝(3 mm × 1 mm) 限束, 这样可以提高 TOF MS 测量的空间分辨率。实验采用脉冲倍频 YAG 激光(532 nm, 6 ns, 90 mJ) 烧蚀石墨。

氮原子离子束通过氮气直流辉光放电产生, 直流辉光放电管的详细结构已在另文进行了

* 国家自然科学基金资助项目。

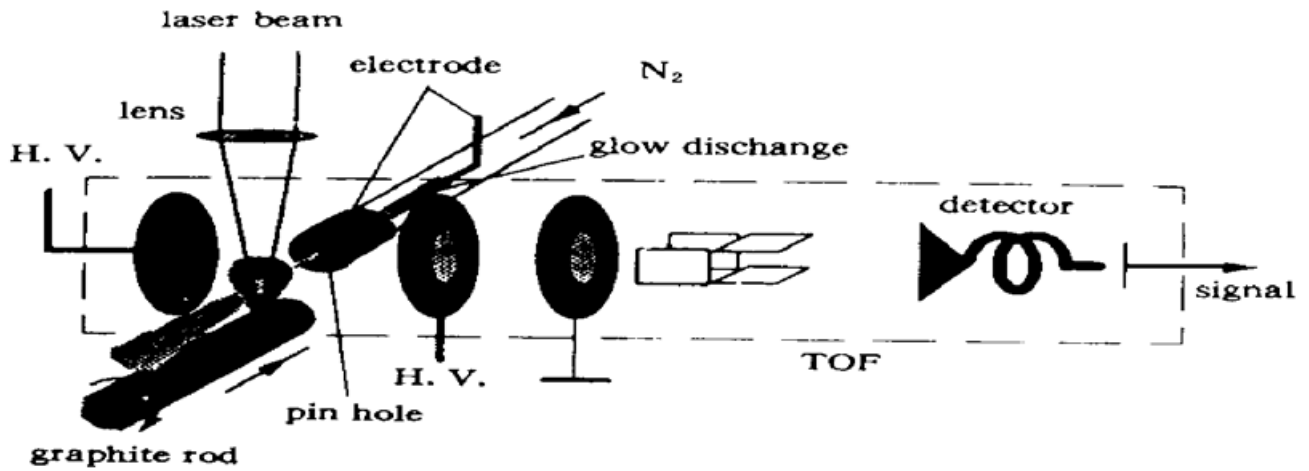


图 1 激光烧蚀等离子体与离子束气相反应的实验装置示意图

Fig. 1 The experimental setup for the reaction of a laser ablation plume with an ion beam

描述^[7]。氮原子离子束在真空室内由辉光放电管一端直径为 $100\ \mu\text{m}$ 的小孔喷出, 在石墨棒的上方与激光烧蚀羽状等离子体垂直交叉。辉光放电管安装在真空室另一侧的盖板上, 可以三维调节喷口位置, 以保证喷出束流与激光烧蚀羽状体的相互交叉并可以调节交叉点的位置。气相反应产物由飞行时间质谱仪测量。

飞行时间质谱仪采用脉冲高压作为排斥、加速电压。由于氮束是连续束, 所以只需调节高压脉冲相对于激光脉冲的延迟时间。飞行时间质谱仪的零场飞行长度为 $1\ \text{m}$, 用单通道离子倍增器接收离子信号, 信号经前置放大后由 $20\ \text{MHz}$ 的瞬态记录仪记录, 并由计算机存储处理。

本文的真空系统采用油扩散泵、机械泵机组, 抽速为 $4300\ \text{L/s}$, 在不通入外界气体时, 真空度为 $1.1 \times 10^{-4}\ \text{Pa}$ 。高纯氮气(纯度 99.9995%) 通过减压阀和针阀与辉光放电管相连接, 氮气的流量以及放电管内氮气的压强可以通过针阀调节。在通氮气进行辉光放电产生氮原子离子束时, 系统的真空度保持在 $10^{-3} \sim 10^{-4}\ \text{Pa}$ 之间。

3 结果与讨论

辉光放电管内氮气气压为 $150\ \text{Pa}$, 放电电流为 $3\ \text{mA}$ 时, 对辉光放电产生的喷出束流单独进行了 TOF MS 分析, 结果表明, 束流中 N^+/N_2^+ 约为 $5/1$ (图 2)。如果对氮束用准分子激光进一步进行电离, 则质谱中 N^+ 和 N_2^+ 的信号均明显增强, 表明在氮束中还存在许多中性的氮分子和氮原子。但无论怎样改变放电条件, 氮束中始终没有测到任何负离子, 这与文献所述是一致的^[8]。

脉冲 YAG 激光烧蚀石墨产生的负离子 TOF MS 如图 3 (a) 所示, 可以看到有 $\text{C}_2^-, \text{C}_3^-, \text{C}_4^-, \dots$ 等一系列碳团簇负离子, 并且其质谱强度具有明显的奇偶性。关于小碳团簇的物理化学性质的研究很早就已开始, 对于 $n \leq 9$ 的 C_n 团簇, 理论计算认为, 其中 $n = 4, 6, 8$ 的 C_n 团簇, 线型和环型结构的能量较接近, 可以以同分异构体形式存在, 但对其他 n 值, 则环型结构的能量高得多, 所以线型形式更稳定^[9]。Pitzer 和 Clementi 通过分子轨道理论计算认为对线型 C_n

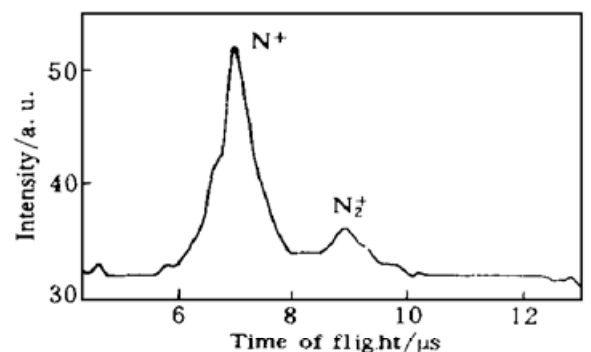


图 2 直流辉光放电产生的氮离子束的质谱
Fig. 2 The mass spectrum of the nitrogen ion beam generated by dc glow discharge

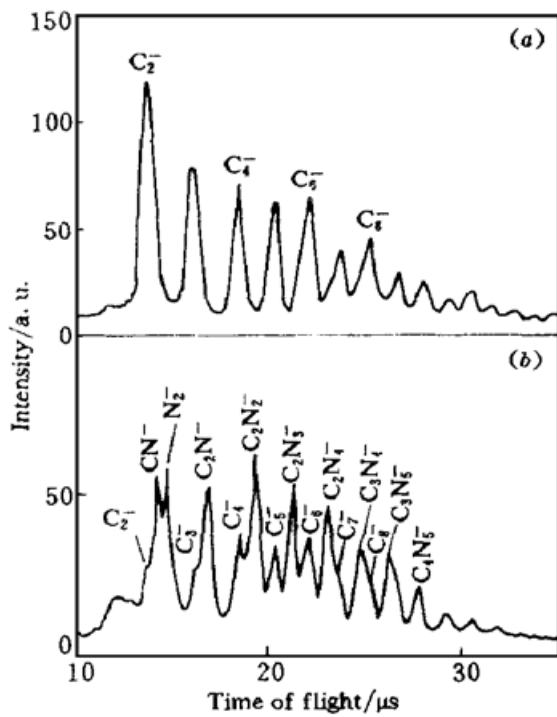


图3 脉冲YAG激光烧蚀石墨产生的碳团簇负离子质谱(a)以及和氮原子离子束气相反应得到的负离子质谱(b)

Fig. 3 The negative ion mass spectra of the carbon clusters generated by the pulsed YAG laser ablation of graphite (a) and after their reaction with the atomic nitrogen ion beam (b)

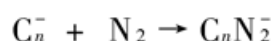
团簇来说,奇数个碳组成的团簇比偶数个碳组成的团簇更稳定,而且失去一个电子对其稳定性没什么影响^[10]。以后则由Weltner等在实验上^[11],Ewing等在理论上^[12]作出了证明。但是由于偶数的碳团簇具有较高的电子亲和势,因此在 C_n^- 系列的质谱中偶数团簇的信号较强^[9],我们的结果与文献是一致的。

在激光烧蚀石墨的同时,如果只向辉光放电管通入氮气而不加放电电压,使未经放电的氮气分子束与激光烧蚀石墨产生的碳团簇在空间交叉,无论如何调节交叉位置,碳团簇负离子的质谱均不受影响。说明基态的氮气分子很难与激光烧蚀石墨产生的碳团簇负离子发生反应。这是由于氮分子的化学活性很弱的原因。

但是,一旦通入氮气并进行辉光放电,使产生的氮原子离子束与激光烧蚀产生的碳团簇羽状体在TOF质谱仪的轴线附近(距石墨棒表面约为6 cm)进行空间交叉时,原先的碳团簇负离子质谱中的谱峰几乎全部消失而成为一条基线,也没有任何碳氮复合团簇负离子的信号。此时,测量正离子质谱得到的主要是氮气辉光放电产生的 N^+ 和 N_2^+ 。

当改变放电管的位置,使喷出的氮原子离子束中心线距石墨棒表面较近(约1 cm)时,测到的负离子谱有很大区别,如图3(b)所示。从图3(b)可以看到,除了 C_2^- , C_3^- , C_4^- ,...等一系列的碳团簇负离子之外,还有一系列的 $C_nN_m^-$ 碳氮复合团簇负离子以及氮的负离子 N_2^- 。

关于上述两种气相反应的结果,可以这样来理解:由空间负离子形成的机理可知^[13],负离子形成的过程是中性粒子或正离子通过吸附一个或两个电子而形成一价负离子。当一价负离子形成后,由于负离子和邻近的电子有很大的静电斥力,一般没有二价负离子形成。根据脉冲激光与固体物质表面相互作用的研究可知^[14,15],在烧蚀产生的羽状等离子体中,各种成份沿溅射方向的飞行速度有一定的分布。电子的飞行速度最大,其次是离子,然后是中性的粒子,在溅射飞行了一段距离之后,电子基本上与其他粒子在空间上分离开来。因此在上述前一种情况,即离子束与激光烧蚀等离子体在距石墨表面较远的TOF轴线处交叉的气相反应中,碳团簇负离子与氮的正离子结合产生中性的碳氮复合团簇后,很少再有机会与电子结合而形成团簇负离子,而中性团簇是不能被TOF质谱仪探测到的。同时上述质谱结果也说明下面的过程是很少发生的



这是由于碳团簇负离子更容易与氮束中大量的正离子结合而较少有机会与中性的氮反应。如

果使用另一台激光器或用电子枪对中性团簇进行电离并作质谱分析, 那么就可以获得更多的有关碳氮复合团簇的信息, 这是需要进一步继续开展的研究。

在距离激光烧蚀表面较远处, 由于电子尚未与其他粒子完全分离, 反应产生的中性或正离子碳氮复合团簇, 可以进一步与电子相互作用而形成负离子, 氮离子束中的中性粒子和正离子也可以与电子相互作用而形成负离子, 因此在图 3 (b) 的质谱中, 不仅有大量的碳氮复合团簇负离子, 还有氮分子的负离子 N_2^- 。

在许多情况下, 原子或分子俘获电子形成的瞬态负离子的寿命都很短, 譬如一些双原子分子(如 H_2 , N_2 , O_2 , NO , CO), 当它们与电子的相互作用发生在低能量(0~ 4 eV) 状态(low-energy impact) 时, 电子亲和势是负的, 它们的寿命很短, 在 $10^{-15} \sim 10^{-10}$ s 或更长一些, 它们会很快衰变为分子的振动转动态或发生解离。但当电子与处于电子激发态(大多为里德堡态) 的分子相互作用形成负离子时, 电子亲和势可以是正的, 也可以是负的。电子亲和势为正的这一类负离子称作 Feshbach-type, 也称作 close-channel resonance, 即衰变到母体的通道是禁戒的。Feshbach-type 的 N_2^- 在 11.48 eV 的相互作用能量时产生(它的电子亲和势约为 + 0.5 eV)^[16], 这样的相互作用能量在激光烧蚀等离子体中是完全可能的。

在图 3 (b) 的质谱中没有发现氮原子的负离子 N^- , 可能是因为具有较强化学活性的原子态氮更多地参与了与碳团簇的缔合反应, 也可能在激光烧蚀等离子体中, 相互作用能量与形成 Feshbach-type 氮原子负离子的能量不匹配。

由图 3 (b) 可以发现在 $C_nN_m^-$ 系列中存在 $m > 2$ 的团簇, 由于氮束中只有 N 和 N_2 成份, 因此 CN^- , C_2N^- , $C_2N_2^-$ 这些团簇可以通过二体碰撞缔合生成, 而 $C_2N_3^-$, $C_2N_4^-$, $C_3N_4^-$, $C_3N_5^-$, $C_4N_5^-$ 这些 $m > 2$ 的团簇只能是多体碰撞缔合产生的结果。本文的实验结果也说明了 $C_nN_m^-$ 系列复合团簇的形成过程中二体或多体碰撞缔合过程都是存在的, 这与史扬等^[17] 提出的气相中原子分子成簇动力学模型是吻合的。

比较图 3 (a) 和 (b), 可以看出碳氮气相反应后, C_2^- , C_3^- 峰的减小幅度很大, 其他的碳团簇谱峰减小幅度相对较小, 而碳氮复合团簇产物中也主要是 $C_2N_m^-$ 和 $C_3N_m^-$ 系列, 说明较小的碳团簇与氮结合形成碳氮复合团簇负离子的产率比较高, 而且是以 C_n 为单元与氮经过二体或多体碰撞缔合形成 $C_nN_m^-$ 的。

由于碳团簇负离子的奇偶性, 在图 3 (a) 的质谱中, C^- 的峰几乎看不到, 但是根据我们的正离子质谱和光谱测量的结果^[18], YAG 激光烧蚀石墨的羽状等离子体中存在大量的原子态的 C, 因此形成 CN 并不奇怪。而 CN 有很强的电子亲和势, 所以在负离子质谱中可以观测到很强的 CN^- 质谱峰。

在图 3 (b) 中, 还可以看到在 $C_nN_m^-$ 中 $C_2N_2^-$ 最强, 说明 $C_2N_2^-$ 的构成具有较大的稳定性或者具有较高的电子亲和势。

C. R. Wang 等^[19] 曾用脉冲激光烧蚀含碳氮成份的固体样品产生 C_nN^- 团簇, C_nN^- 团簇是由激光对烧蚀样品物质表面的气化电离和离解之后在空间重新结合生成的。由于我们采用的实验方法不同, 因此得到的结果也与他们有很大的区别。在本文的实验中, 连续的氮原子离子束提供了大量的氮, 而且为反应提供了更多的碰撞机会, 因而生成了含有多个 N 的 $C_nN_m^-$ 系列

参 考 文 献

- 1 A. Y. Liu, M. L. Cohen. Prediction of new low compressibility solids. *Science*, 1989, **245**(4920): 841 ~ 842
- 2 A. Y. Liu, M. L. Cohen. Structural properties and electronic structure of low-compressibility materials: β -Si₃N₄ and hypothetical β -C₃N₄. *Phys. Rev. B*, 1990, **41**(15): 10727~ 10734
- 3 Wang Enge. Recent progress of β -C₃N₄ research. *Physics* (物理), 1997, **26**(1): 1~ 2 (in Chinese)
- 4 I. Gouzman, R. Brener, A. Hoffman. Carbon nitride formation by low-energy nitrogen implantation into graphite. *Thin Solid Films*, 1994, **253**(1~ 2): 90~ 94
- 5 X.-A. Zhao, C. W. Ong, Y. C. Tsang *et al.*. Reactive pulsed laser deposition of CN_x films. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**(20): 2652~ 2654
- 6 Z. J. Zhang, P. D. Yang, C. M. Lieber. Growth and properties of carbon nitride thin films. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1995, **388**: 271~ 276
- 7 Guo Zhao, Chen Jie, Wang Pei-Nan *et al.*. Development of the atomic nitrogen ion beam source using glow discharge and its analysis by mass spectrometry. *Journal of Fudan Univ. (Natural Science)* (复旦学报 (自然科学版)), to be published (in Chinese)
- 8 Jiang Jian-Ping, Wong Jia-Hui, Yang Ban-Tang. Cathode Electronics and the Principle of the Gas Discharge. Beijing: Defense Industry Press, 1980. 327~ 329 (in Chinese)
- 9 W. Weltner, Jr., R. J. Van Zee. Carbon molecular, ions, and clusters. *Chem. Rev.*, 1989, **89**(13): 1713~ 1747
- 10 K. S. Pitzer, E. Clementi. Large molecules in carbon vapor. *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**(17): 4477
- 11 W. Weltner, Jr., D. McLeod Jr. *J. Chem. Phys.*, 1966, **45**: 3096~ 3113
- 12 D. W. Ewing, G. V. Pfeiffer. Structures and properties of linear C_n molecules. *Chem. Phys. Lett.*, 1982, **86**(4): 365~ 368
- 13 Yang Jingji. Gas Discharge. Beijing: Science Press. 1983. 34~ 36 (in Chinese)
- 14 F. Adams, R. Gibbels, R. Van Grieken. Inorganic Mass Spectrometry. Shanghai: Shanghai Fudan University Press. 1993. 199~ 207 (in Chinese, translated by Zhu Dachang)
- 15 W. Marine, M. Gerri, J. M. Scotto d'Aniello *et al.*. Analysis of the plasma expansion dynamics by optical time-of-flight measurements. *Appl. Sur. Sci.*, 1992, **54**(3): 264~ 270
- 16 G. J. Schulz. Resonances in electron impact on diatomic molecules. *Rev. Mod. Phys.*, 1973, **45**(3): 423~ 486
- 17 Shi Yang, Gao Zhen, Zhu Qihe *et al.*. Atomic and molecular clustering kinetics in gas phase. Basic model of chemical kinetics. *Acta Phys. Chim.* (物理化学学报), 1996, **12**(3): 196~ 201 (in Chinese)
- 18 Zhongmin Ren, Peinan Wang, Yuancheng Du *et al.*. Optical studies on the deposition of carbon nitride films by laser ablation. *Appl. Phys. A*, 1997, **65**(4-5): 407~ 409
- 19 C.-R. Wang, R.-B. Huang, Z.-Y. Liu *et al.*. Laser generation and ab initio studies of C_nN⁻ clusters. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **237**(5/6): 463~ 467

Mass Spectrometric Study of C_nN_m⁻ Generated by the Reaction of a Laser Ablated Plume with a Nitrogen Ion Beam

Guo Zhao Chen Jie Chen Jinhai Wang Peinan Li Fuming

(State Key Joint Lab. of Materials Modification by Triple Beams, Department of Physics,
Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract Reaction of an atomic nitrogen ion beam with carbon clusters generated by pulsed laser ablation of graphite was studied by time-of-flight mass spectrometry. A series of C_nN_m⁻ clusters were detected. The mechanism of the formation of the negative ions of the carbon-nitride clusters was discussed.

Key words atomic nitrogen ion beam; pulsed laser ablation, time-of-flight mass spectrum, carbon-nitrogen compound cluster