

[文章编号] 1004-0609(2002)01-0057-04

氮化碳薄膜的电子结构和光学性质^①

杨兵初, 罗成林

(中南大学 应用物理与热能工程系, 长沙 410083)

[摘 要] 在不同条件下用射频溅射方法制备了氮化碳薄膜。薄膜的电子结构和元素成分用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 和光电子能谱 (XPS) 进行分析, 薄膜的光学性质用紫外-可见-近红外光谱 (UV) 进行检测。薄膜中的最大氮原子含量达到 0.47, C1s 和 N1s 电子的结合能产生了 + 2.41 ~ - 1.7 eV 的移动, 移动的大小取决于制备条件。UV 谱表明氮化碳薄膜能强烈地吸收紫外光, 而对红外光有较好的透明性, 在 2 720 nm 附近存在一明锐的吸收峰, 并给出了形成这一明锐吸收峰的适宜条件。这些结果对作为保护光学涂层的红外应用是有意义的。

[关键词] 氮化碳薄膜; 光学性质; 射频溅射; 电子结构

[中图分类号] O 484.1

[文献标识码] A

在过去 10 年, 人们对制备氮化碳薄膜存在特别的兴趣, 这种兴趣主要来源于 Liu 和 Cohen^[1]所作的理论预言, 认为存在结构类似于 β -Si₃N₄ 的超硬相 β -C₃N₄, 其理论硬度可与金刚石比拟, 甚至可能超过金刚石。为此, 人们试图制备这种薄膜, 并发展了几种制备方法, 如射频反应溅射法^[2~4], 激光烧蚀法^[5], 等离子体增强化学气相沉积^[6]和离子注入法^[7]。Alvarize^[8]研究了用双离子束辅助沉积的氮化碳薄膜的光学性质。含重氢实验和空气中的红外光谱实验表明薄膜中的羟基来源于大气中的水蒸气。

在本文中作者报导了用射频方法制备的氮化碳薄膜的光学性质以及制备条件(溅射气体、溅射功率、衬底温度等)对氮化碳薄膜的光学性质、氮原子含量和电子结构的影响。

1 实验

样品是用射频溅射方法制备。射频源频率为 13.56 MHz, 将直径为 10 cm 的高纯石墨靶固定在真空室中距衬底下方 7 cm 处, 溅射功率可以在 0~1 000 W 之间连续变化。当真空室真空度达到 7×10^{-3} Pa 后, 把高纯氮气、氩气等溅射气体导入其中, 气体压力可以在 0~12 Pa 之间连续变化。当不对衬底加热时, 由于溅射的原因, 衬底的温度一般升高至 170~220 °C。对衬底加热时, 衬底的温度可以达到 500 °C。

薄膜的生长速率由薄膜的厚度与沉积时间的比值表示。薄膜厚度用 Mitsutoyo SV600 表面轮廓仪测量。薄膜中化学键态用 Jasco FT-IR 5300 傅里叶变换红外光谱仪分析, 分析范围为 400~4 000 cm⁻¹。薄膜的元素组成用 Shimadzu ESCA-3200 X 光电子能谱仪测量, MgK α 靶, 能量为 1 253.6 eV。薄膜的光学性质由 UV-3100 紫外-可见-近红外光谱仪进行检测, 其波长范围是 200~3 000 nm。

2 结果和讨论

2.1 X 光电子能谱

表 1 列出了用射频溅射方法在硅衬底上沉积氮化碳薄膜的沉积条件、生长速率、氮原子含量、C1s 和 N1s 电子的结合能移动。由表 1 可以看出, 薄膜的生长速率随沉积条件的变化而改变, 当氮气压力为 6 Pa, 溅射功率 400 W, 且不对衬底加热的情况下, 薄膜的生长速率取得最大值 52.5 nm/min。薄膜的生长速率随着溅射功率增加而增大, 但随着衬底温度的升高而减小。对于 β -C₃N₄ 结构来说, 薄膜中的氮原子浓度的理论值为 0.57。在实验中, 当氮气压力为 8 Pa, 溅射功率为 200 W, 且不对衬底加热的情况下制备的氮化碳薄膜中的氮原子含量达到 0.47。当对衬底加热时, 薄膜中的氮原子含量随衬底温度的升高而减小。所以要想沉积出氮原子含量高、结构性能良好的氮化碳薄膜, 应采用尽可能低的衬底温度、中等大小的溅射功率和氮气压强。

① [收稿日期] 2001-03-02; [修订日期] 2001-06-04

[作者简介] 杨兵初(1957-), 男, 教授。

表 1 氮化碳薄膜的沉积条件、生长速率、氮原子含量和结合能移动

Table 1 Preparing condition, growth rate, nitrogen content and binding energy shift of carbon nitride thin films

Sample number	Sputtering power/W	Nitrogen pressure/Pa	Substrate temperature/℃	Growth rate/(mm·min ⁻¹)	Nitrogen content/%	Binding energy shift of C1s/eV	Binding energy shift of N1s/eV
1	100	6	200	31.3	0.35	+ 1.60	+ 0.70
2	200	6	200	50.3	0.36	+ 1.50	+ 0.60
3	200	8	200	41.1	0.47	+ 2.41	+ 1.35
4	200	8	300	32.1	0.40	+ 1.50	+ 0.39
5	200	8	400	25.6	0.29	- 0.59	- 1.7
6	200	8	500	20.9	0.23	- 0.59	- 1.7
7	400	6	200	52.5	0.36	+ 1.10	+ 0.40

XPS 检测结果(见图 1)表明,薄膜中仅含有 C, N 和 O, O 的含量很低,这表明样品只有轻微的氧化。

明衬底温度高,薄膜中氮原子含量少,所沉积的氮化碳薄膜以石墨相为主。

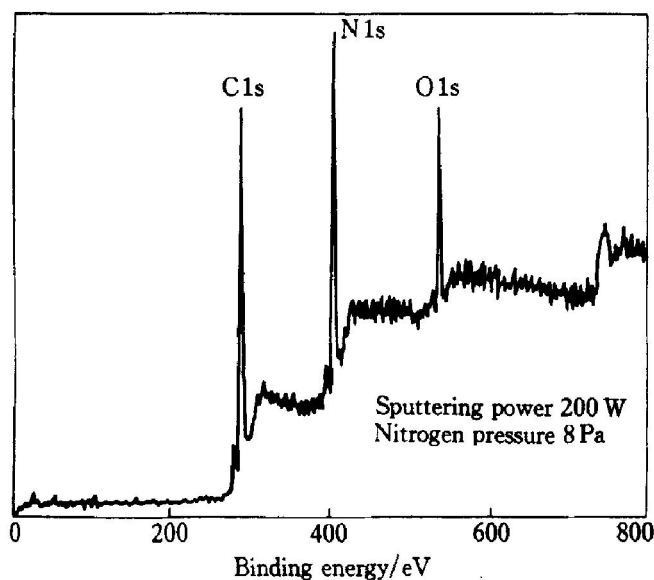


图 1 氮化碳薄膜 X 光电子能谱

Fig. 1 X-ray photoelectron spectroscopy of carbon nitride thin film

氮化碳薄膜 X 光电子能谱中的 C1s 和 N1s 电子的结合能相对其原子基态都发生了较大的移动,结合能移为 + 2.41 ~ - 1.7 eV。这样大的结合能移表明薄膜中的 C 原子和 N 原子相互作用形成了化学键,并且 C1s 和 N1s 电子的结合能移越大,薄膜中的 N 原子含量也越高。电子的结合能移动可以用元素的电负性来解释:因为 C 原子的电负性($\chi = 2.5$)比 N 原子的电负性($\chi = 3.0$)小,所以 C 原子上的电子就有向 N 原子转移的趋势,这种转移导致 C1s 电子的结合能升高, N1s 电子结合能降低,但这种情况似乎并没有发生。这种情形可以用成键轨道屏蔽来解释: 2s 轨道上的孤对电子倾向于屏蔽 N1s 光电子以阻碍任何的电子转移。然而, C1s 光电子由于化学键中 2s 和 2p 轨道的共同参与而没有完全被屏蔽。样品 5[#] 和 6[#] 的结合能移为负,这表

2.2 傅里叶变换红外光谱

实验中还注意到了各电子的 XPS 扩展谱的峰形是非常不对称的,这表明各电子中至少包含两个以上的键态。傅里叶变换红外光谱可以给出薄膜中的化学键的细节。图 2 所示是在不同温度下沉积在硅衬底上的氮化碳薄膜的傅里叶变换红外光谱图。光谱大体可以分为 4 个吸收带,其中定域在 2 200 cm^{-1} 附近的吸收带被公认为 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键^[9]。定域在

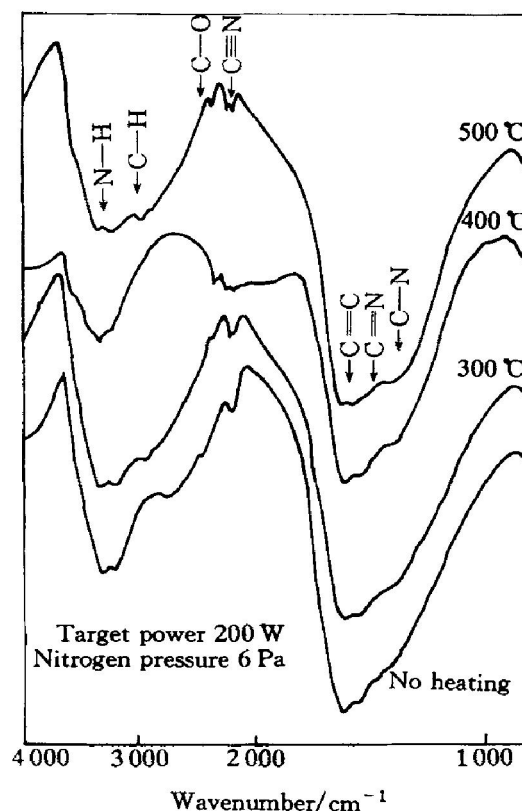


图 2 氮化碳薄膜的傅里叶变换红外光谱

Fig. 2 Fourier transform infrared spectra of carbon nitride thin films at different substrate temperatures

$1\,635\text{ cm}^{-1}$ 附近的最大吸收带来自于 C—C 键的贡献^[10], 位于 $1\,370\text{ cm}^{-1}$ 的另一拐点则对应于 C—N 振动模式^[11], 位于 $1\,250\text{ cm}^{-1}$ 附近的拐点对应于 C—N 键^[12]。位于 $3\,330\text{ cm}^{-1}$ 附近的宽吸收带是由 N—H 引起的, 位于 $2\,900\text{ cm}^{-1}$ 附近的拐点对应于 C—H 振动; 位于 $2\,300\text{ cm}^{-1}$ 附近的较窄吸收带是由 C—O 键引起的。少量的氧可能来源于样品制备时残存在真空室中的背景大气, 因而能为 XPS 所检测到。而氢可能是当样品暴露在空气中时吸附在样品表面上的水蒸气(因为在反应气体中无氢), 所以 XPS 检测不到氢的存在。C—H 和 N—H 键的存在表明沉积在硅衬底上的氮化碳薄膜有从空气中吸氢(或吸湿)的能力。从图 2 中可以看出, 依制备条件不同, 各吸收峰的位置没有发生大的变化, 但各峰的宽度和强度则发生了一些变化。

2.3 紫外-可见-近红外光谱

为了研究氮化碳薄膜的光学性质, 在玻璃衬底

上用同样的方法沉积了氮化碳薄膜, 并用紫外-可见-近红外光谱仪对其进行了检测。在不同条件下制备的氮化碳薄膜的 $350\sim 3\,000\text{ nm}$ 的透射光谱如图 3 所示。可以看出, 薄膜对紫外光有一个非常强烈的吸收, 几乎是完全不透明的; 在可见光区薄膜的透射率随波长近乎线性地增加; 对红外光, 薄膜表现出很高的透明性, 只是随着波长变化交替出现类似于干涉极大、极小的变化, 但在 $2\,720\text{ nm}$ (或 $3\,672\text{ cm}^{-1}$)附近, 有一个十分明锐的吸收峰, 且吸收峰的强度随着制备条件有所变化。图 3 也反映了该吸收峰随着制备条件变化的规律。图 3(a)表明在 200 W 的溅射功率下制备的样品的吸收峰随着氮气压力改变时的变化情况, 当氮气压力为 6 Pa 时样品的吸收峰最强, 大于或小于 6 Pa 时, 样品的吸收峰减弱。当溅射气体中有 Ar 存在时, 该吸收峰消失, 如图 3(b)所示。从图 3(c)中可以看到, 在可见光和近红外光区, 薄膜的透射率随着衬底温度升高而降低, 且当衬底温度高于 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 位于 $2\,720\text{ nm}$ 附

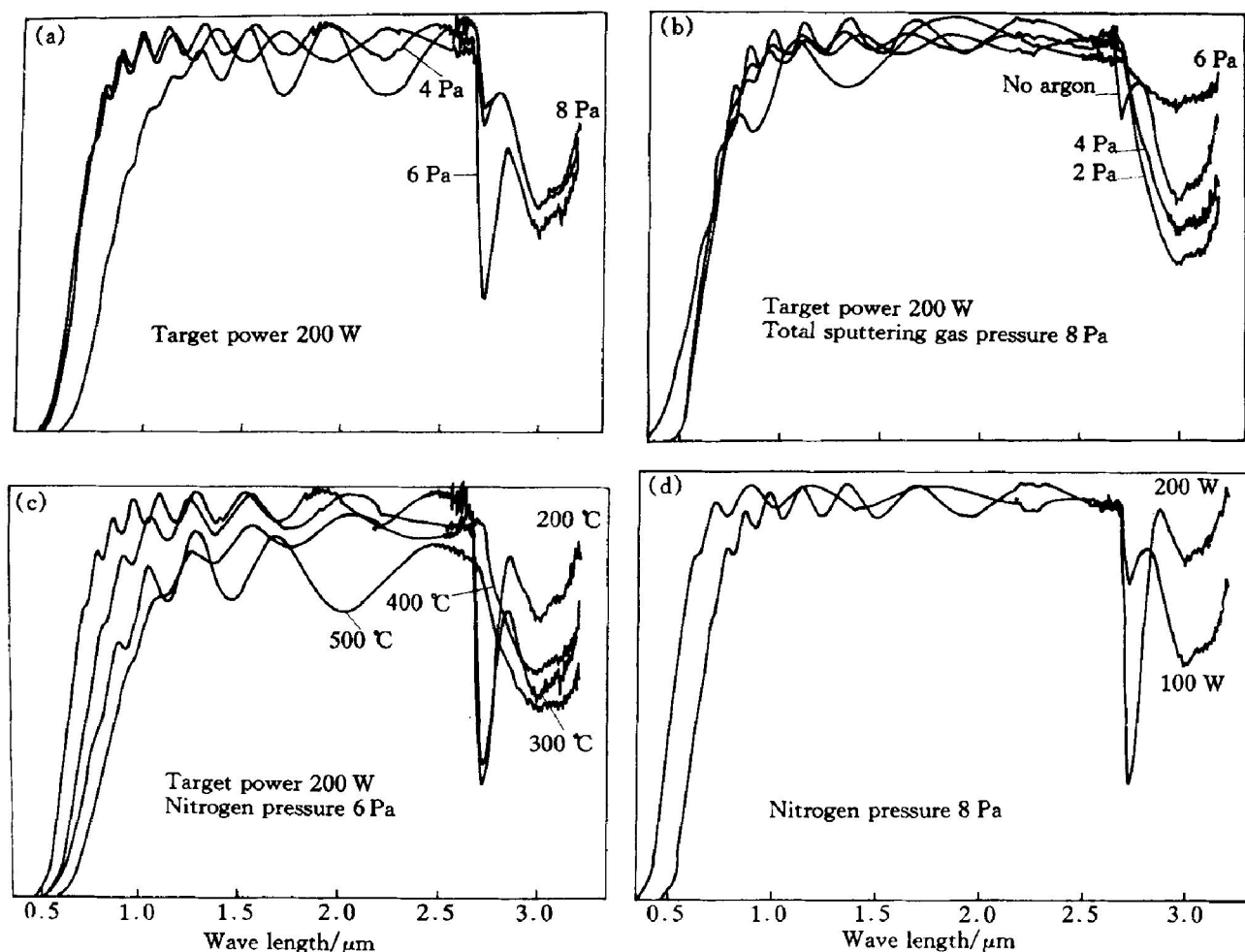


图 3 在不同条件制备的氮化碳薄膜的紫外-可见-近红外光谱

Fig. 3 UV spectra of carbon nitride thin films prepared at different conditions

- (a) —Under different nitrogen pressure; (b) —Under different argon pressure;
(c) —Under different substrate temperature; (d) —Under different target power

近的明锐吸收峰消失。图 3(d) 表明该吸收峰随着溅射功率改变时的变化情况, 当氮气压力为 8 Pa 时, 溅射功率越小, 该吸收峰越强。该吸收峰源于 O—H 键^[8], 这表明在较低温度(< 300 °C) 下沉积在玻璃衬底上的氮化碳薄膜有很强的吸湿能力。

[REFERENCES]

- [1] Liu A Y, Cohen M L. Prediction of new low compressibility solid [J]. Science, 1989, 245: 841.
- [2] Yang B C, Tajima N, Sogoh T, et al. The effect of substrate temperature on carbon nitride thin films prepared by radio frequency sputtering [J]. Chin Phys Lett, 1999, 16: 847.
- [3] 杨兵初, 黄培云, 陈振华. CN_x 的制备及电子结构 [J]. 中南工业大学学报, 1999, 30: 522.
YANG Bing-chu, HUANG Pei-yun, CHEN Zhen-hua. The preparation and characterization of CN_x thin films [J]. J Cent South Univ Technol, 1999, 30: 522.
- [4] 王恩哥, 陈 岩, 郭丽萍, 等. C_3N_4 的制备和结构分析 [J]. 中国科学(A 辑), 1997, 27: 49.
WANG En-ge, CHEN Yan, GUO Li-ping, et al. China Science(A), 1997, 27: 49.
- [5] Jama C, Rousseau V, Dessaux O, et al. Carbon nitride CN_x films deposition assisted by IR laser ablation in a cold remote nitrogen plasma [J]. Thin Solid Films, 1997, 302: 58.
- [6] Chen L C, Bhusari D M, Yang C Y, et al. Si-containing crystalline carbon nitride derived from microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition [J]. Thin Solid Film, 1997, 303: 66.
- [7] Hoffman A, Gouzman I, Brenner R. Possibility of carbon nitride formation by low energy nitrogen implantation into graphite [J]. J Appl Phys, 1994, 64: 845.
- [8] Alvarez F, Victoria N M, Hammer P. Infrared analysis of deuterated carbon nitride films obtained by dual-ion beam assisted deposition [J]. Appl Phys Lett, 1998, 73: 1065.
- [9] Hammer P, Baker M A, Lenardi C. Synthesis of carbon nitride films at low temperature [J]. J Vac Sci Technol A, 1997, 15: 107.
- [10] Joo Han Kim, Dong Hoon Ahn, Yong Hwan Kim. Characterization of amorphous hydrogenated carbon nitride films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition using a helical resonator discharge [J]. J Appl Phys, 1997, 82: 658.
- [11] Zhao X A, Ong C W, Tsang Y C. Reactive pulsed laser deposition of CN_x films [J]. Appl Phys Lett, 1995, 66: 2652.
- [12] Mihailescu I N, Gyorgy E, Alexandrescu R. Optical studies of carbon nitride thin films deposited by reactive pulse laser ablation of graphite carbon target [J]. Thin Solid Films, 1998, 323: 72.

Optical properties of carbon nitride thin films prepared by radio frequency sputtering

YANG Bing-chu, LUO Cheng-lin

(Department of Applied Physics and Heat Energy Engineering, Central South University,
Changsha 410083, China)

[Abstract] Carbon nitride thin films are deposited under different conditions of radio frequency sputtering. An analysis of their electron structure and elemental composition is done with the help of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). By using ultraviolet-visible-near infrared (UV) spectroscopy, their optical properties are shown clearly. The maximum N atom content in the films reaches 0.47 and the binding energy (BE) of C1s and N1s photoelectron varies with deposition conditions, shifting between 2.41 and -1.7 eV. UV spectra show that the films have pronounced optical absorption in ultraviolet region and good transparency in near infrared region, with a sharp absorption peak around 2720 nm. The optimum condition, which causes the sharp absorption peak, is specified and these results are considered useful for infrared application as a protective optical coating.

[Key words] carbon nitride thin film; optical property; sputtering; electron structure

(编辑 杨 兵)