

X 光电子谱辅助 Raman 光谱表征 N 含量对 非晶金刚石薄膜的结构影响

陈旺寿, 朱嘉琦*, 韩杰才, 田 桂, 檀满林

哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所, 黑龙江 哈尔滨 150080

摘 要 用过滤阴极真空电弧沉积系统制备掺 N 非晶金刚石(ta-C : N)薄膜, 通过在阴极电弧区和沉积室同时通入 N₂ 气实现非晶金刚石薄膜的 N 原子掺杂, 并通过控制 N₂ 气流速制备不同 N 原子含量的 ta-C : N 薄膜。用 X 射线光电子能谱(XPS)和 Raman 光谱分析 N 含量对 ta-C : N 薄膜微观结构的影响。XPS 分析结果显示: 当 N₂ 气流速从 2 cm³ · min⁻¹ 增加到 20 cm³ · min⁻¹ 时, 薄膜中 N 原子含量从 0.84 at. % 增加到 5.37 at. %, 同时随薄膜中 N 原子含量的增加, XPS C(1s) 芯能谱峰位呈现单调增加的趋势, XPS C(1s) 芯能谱的半高峰宽也随着 N 含量的增加而逐渐变宽。在 Raman 光谱中, 随 N 原子含量增加, G 峰的位置从 1 561.61 cm⁻¹ 升高到 1 578.81 cm⁻¹。XPS C(1s) 芯能谱和 Raman 光谱分析结果表明: 随 N 含量的增加, XPS C(1s) 芯能谱中 sp^2/sp^3 值和 Raman 光谱中 I_D/I_G 值均呈上升的趋势, 两种结果都说明了随 N 原子含量增加, 薄膜中 sp^2 含量也增加, 薄膜结构表现出石墨化倾向。

关键词 ta-C : N 薄膜; 过滤阴极真空电弧沉积(FCVA); XPS; Raman 光谱

中图分类号: O433.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)01-0268-05

引 言

自从 Liu 等^[1]在理论上预言可以人工合成硬度和金刚石相当甚至更高的 β -C₃N₄ 后, 人们便对掺 N 非晶金刚石(ta-C : N)薄膜产生了浓厚的兴趣。另外, 在非晶金刚石(ta-C)薄膜中掺入 N 原子, 不仅可以降低薄膜的内应力, 提高薄膜与基底的附着能力, 还可以实现对薄膜的 N 型掺杂, 并提高电导率等^[2, 3]。同时, 由于 ta-C : N 具有低的电子亲和势和高的发射电流密度^[4], 因此可以作为场发射材料应用于半导体行业。近年来, 不同国家的几十个研究小组在不同渠道的支持下, 都投入了大量的精力, 开展掺 N 非晶金刚石薄膜的研究与应用。但是由于 N 原子在薄膜中可以与碳原子形成多种化合物, ta-C : N 的结构形式比较复杂, 难以实现对薄膜微观结构的有效控制。为此, 本文采用过滤阴极真空电弧技术, 通过改变背景气体的流速, 制备具有不同 N 含量的 ta-C : N 薄膜, 并利用 X 射线光电子能谱和可见光拉曼光谱, 研究 ta-C : N 薄膜随着 N 含量变化的结构演化规律, 从而为揭示非晶金刚石薄膜的 N 掺杂机制奠定基础。

1 实 验

采用过滤阴极真空电弧沉积系统制备 ta-C : N 薄膜, 设备细节详见文献^[5, 6]。阴极为高纯石墨靶(99.999%), 阳极接地, 基体采用单晶硅抛光硅片。沉积时, N₂ 气同时通入到阴极靶区和沉积室, 通过控制 N₂ 气的流速来控制薄膜中 N 的含量。高电离度的等离子体, 通过离面双弯曲过滤管道滤掉宏观粒子和电子, 使具有适当能量的 C—N 离子在基体表面凝聚成纯净, 致密的掺 N 非晶金刚石薄膜。实验主要参数为, 电弧电流 60 A, 基片偏压 -80 V, 在沉积之前采用 Kaufman 离子枪刻蚀, 刻蚀时间 7 min, Ar 气流量 8 cm³ · min⁻¹, 放电电压 750 V, 放电电流 100 mA。在以上实验条件下, 在 2~20 cm³ · min⁻¹ 范围变化 N₂ 气流速, 制备一组具有不同 N 含量的 ta-C : N 薄膜。

实验采用法国 Jobin Yvon 公司的 HR800 激光拉曼光谱仪, 其激光波长为 458 nm, 输入功率为 100 mW, 光谱采集范围为 800~2 000 cm⁻¹。采用美国 PHI ESCA 5700 型 X 射线光电子谱仪。实验时仪器采用 Al K α (1 486.6 eV) 靶作为辐射源, 工作室本底真空保持 10⁻⁶ Pa 数量级, 分别记录 ta-

收稿日期: 2007-10-26, 修订日期: 2008-01-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(50602012), 哈尔滨市创新人才项目(2007RFQXG039)和黑龙江省博士后基金项目(LBH-Z07099)资助

作者简介: 陈旺寿, 1982 年生, 哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所硕士研究生 e-mail: chenwangshou123@163.com

* 通讯联系人 e-mail: zhujq@hit.edu.cn

C : N 膜的全谱, C(1s) 和 N(1s) 芯能级谱。薄膜 XPS 全谱扫描步长为 0.8 eV, 芯能级谱、价带谱的扫描步长为 0.125 eV。

2 结果和讨论

2.1 XPS 分析

图 1 给出了 N_2 气流速为 $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 的 ta-C : N 薄膜的 XPS 全谱图。从图中可以明显看到 3 个谱峰, 分别为 C(1s) 峰 (285.60 eV)、N(1s) 峰 (400.00 eV) 和 O(1s) 峰 (532.00 eV)。通过氩离子溅射 2 min 后, 薄膜中 O 的谱峰变得非常微弱, 甚至可以忽略, 说明 C 原子主要是由于样品沉积后暴露于空气中, 吸附了 O_2 气或水蒸气而造成的。溅射前后, N(1s) 峰强度没有发生明显地变化, 说明通过在过滤阴极真空电弧沉积系统中通入背景气体的确在非晶金刚石薄膜中形成了 N 的掺杂。

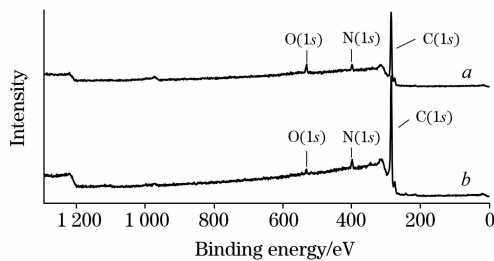


Fig. 1 Typical XPS spectra of ta-C : N film at a nitrogen flow rate of $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
a: Before Ar^+ sputtering; b: After Ar^+ sputtering

图 2 为不同 N_2 气流速下薄膜中 N 含量变化图。从图中可以看出, 随 N_2 气流速从 $2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 增加到 $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 薄膜中 N 原子含量从 0.84 at. % 增加到 5.37 at. %。随 N_2 气流速增加薄膜中 N 原子含量呈明显上升趋势, 这与 Shi 等^[3]得出的结果一致, 与他们不同的是, 在相同的 N_2 气流速下, 本实验制备的薄膜中 N 原子含量偏少。这主要是由于在本实验中没有对背景气体施加射频, 而 N_2 气分子又相

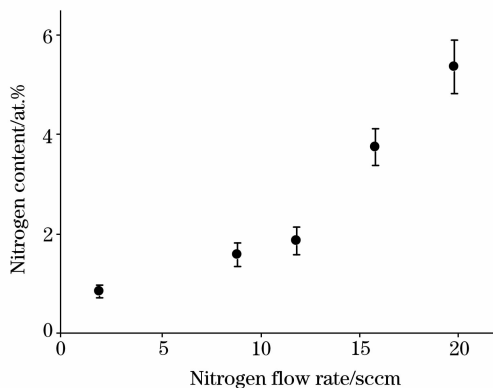


Fig. 2 N content in the ta-C : N films as a function of nitrogen flow rate

Nitrogen content are 0.84at%, 1.58at.%, 1.86at.%, 3.75at.%, 5.37at.% respectively

对稳定, 致使 N_2 气的离化率偏低, 从而造成薄膜中 N 含量偏低。

图 3 为不同 N 原子含量 ta-C : N 薄膜 XPS C(1s) 芯能谱图和分峰拟合图。为了便于观察, 将各个拟合峰进行适当的垂直移动, 如图所示。从图中可以看出, 随薄膜中 N 原子含量增加, C(1s) 峰位向高结合能方向偏移。为了对不同 N 原子含量 ta-C : N 薄膜的 XPS C(1s) 芯能级谱进行定量分析, 本文采用 Gaussian(80%) 和 Lorentzian(20%) 混合线型对曲线进行拟合^[7], 在拟合过程当中, 基本保持 sp^3 峰位与 sp^2 的峰位差在 $\sim 0.80 \text{ eV}$ 之间, 这与金刚石和石墨的 XPS C(1s) 峰的键能差为 0.80 eV 基本相同^[8]。图中同时给出了含 N 量为 5.37 at. % ta-C : N 薄膜的 XPS C(1s) 峰拟合曲线。考虑到 N 原子含量相对比较多, 本文采用四个 Gaussian(80%) 和 Lorentzian(20%) 混合峰进行叠加卷积, 分别对应于 sp^2 -C(284.60 eV), sp^3 -C(285.70 eV), C—N 键(286.90 eV), C—O 键(288.60 eV)。通过比较 sp^2 -C 和 sp^3 -C 曲线积分面积可以定量地分析薄膜中 sp^2 杂化碳原子和 sp^3 杂化碳原子的比例。

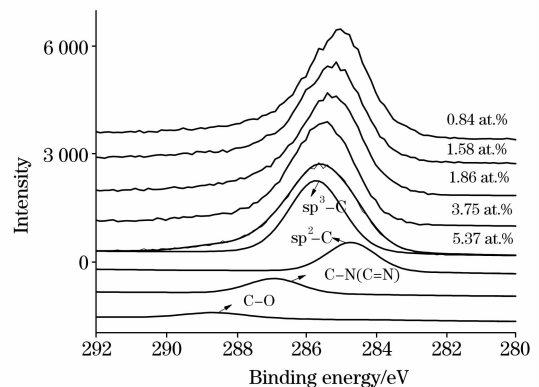


Fig. 3 Typical C(1s) spectra of ta-C : N films as a function of nitrogen content. The deconvolution of XPS C(1s) with a nitrogen content of 5.37 at. %

图 4 显示了不同 N 原子含量下, C(1s) 峰偏移情况。当 N 含量从 0.84 at. % 增加到 5.37 at. % 时, C(1s) 峰的峰位从 285.00 eV 增加到 285.51 eV。对于 N 含量为 0.84 at. % ta-C : N 薄膜, 由于薄膜中 N 原子含量很少, 对 C 原子的价键结构影响微弱^[9], C(1s) 峰位介于石墨的 284.40 eV 之间和金刚石的 285.20 eV, 且偏向金刚石的结合能 (285.20 eV), 这主要是由于薄膜中 sp^3 杂化的 C 原子占主要部分。当薄膜中 N 含量继续增加到 1.58 at. % 时, ta-C : N 薄膜 XPS C(1s) 芯能谱峰位超过金刚石 (285.20 eV) 的峰位, 这主要是薄膜中 N 原子对 C 原子结构的影响, 随着 N 原子的增加, 薄膜中的 N 原子除了取代碳的位置达到掺杂作用以外, 大部分与 C 原子结合形成二配位、三配位、四配位碳 N 化合物^[10]而使 C 原子的 C(1s) 峰向高结合能方向偏移^[11]。同时 C(1s) 峰的半高峰宽从刚开始的 2.22 eV 增加到 2.54 eV, 这意味着 C—N 之间结合键种类增多。本文制备样品的 C(1s) 峰的半高峰宽大于晶态金刚石或晶态石墨的半高峰宽, 这主要是由薄膜中 C 原子与 C 原子、C 原子与 N 原子, C 原子与

O 原子之间相互作用形成多种价键结构引起的^[12]。

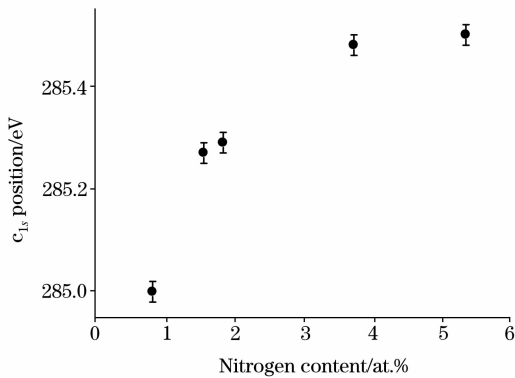


Fig. 4 Typical C(1s) position of ta-C : N films as a function of nitrogen content. The C(1s) positions are located at 285.00, 285.27, 285.29, 285.48 and 285.55 eV respectively

图 5 显示了不同 N 原子含量 ta-C : N 薄膜的 sp^2/sp^3 变化情况。随 N 原子含量增加, 薄膜中 sp^2/sp^3 比值呈上升的趋势, 说明了随 N 含量的增加, sp^2 相含量增加, 这与 Ferrari 等^[13]得到的实验结果相似。在 ta-C : N 薄膜的制备过程当中, 高能 C 离子轰击薄膜表面, 在表面以下形成高密度的致密层有利于 sp^3 相的形成^[5]。由于 N 原子的活性比较高, 当在薄膜中掺入 N 原子时, 容易与 C 原子形成低结合能的相对稳定结构, 并通过调整价键结构和键角, 诱导高结合能的 sp^3 相向低结合能的 sp^2 相转化, 从而降低体系能量, 使体系达到一种相对稳定的结构^[14, 15]。如图示, 虽然 N 含量从 0.84 at. % 增加到 5.37 at. % 时, sp^2/sp^3 值变化比较大 (0.220~0.371), 但薄膜中仍保持着比较高的 sp^3 含量, 这与 Kleinsorge 等^[16]结果相似。从总体上来说, 本文所制备的试样都有比较高的 sp^3 相含量, 基本保持了非晶金刚石的四配位网络结构。

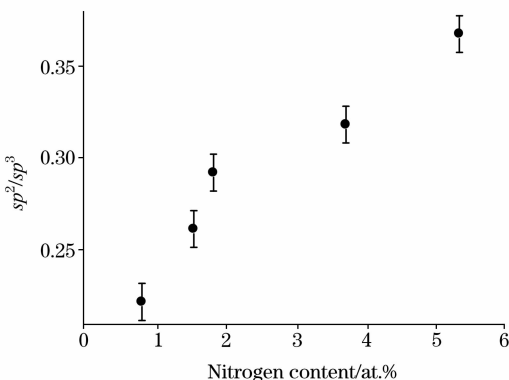


Fig. 5 sp^2/sp^3 value in ta-C : N films as a function of nitrogen content, increasing from 0.220 to 0.371

2.2 Raman 分析

为更好地了解 ta-C : N 薄膜中 N 含量对微观结构的影响, 本文采用可见光 Raman 光谱对 ta-C : N 薄膜进行分析。

图 6 为不同 N 原子含量 ta-C : N 薄膜可见光 Raman 光谱图, 由于可见光 Raman 光谱的光子激发能刚好对应 C 原子中的电子在 $\pi-\pi^*$ 之间跃迁能^[16], 因此能很好表征 ta-C : N 薄膜中 sp^2 相的形态。而对于 sp^3 相的信号非常弱, 所以可见光 Raman 光谱主要用来表征 ta-C : N 薄膜中 sp^2 相的形态。可见光 Raman 光谱主要包括两个峰: 一个是峰值位于 1350 cm^{-1} 处的 D 峰, 由 sp^2 杂化 C 原子环呼吸振动引起, 另一个是峰值位于 1500 cm^{-1} 左右的 G 峰, 由 sp^2 杂化 C 原子对的伸缩振动引起^[17]。图 6 中没有发现明显的 D 峰的“峰肩”, 说明 ta-C : N 薄膜中 sp^2 相含量比较少^[17], 这和 XPS 得到的结果一致。本文采用两个 Gaussian-Lorentzian 混合峰对 ta-C : N 薄膜的 Raman 光谱图进行拟合。发现随 N 原子含量的增加, G 峰的位置向高频方向移动。如图 7 所示, G 峰峰位从 1561.61 cm^{-1} 升高到了 1578.81 cm^{-1} 。G 峰的位置与薄膜中 sp^2 含量有关^[16], C=C 双键比 C-C 单键具有更短的键长, π 键随着薄膜中 N 原子含量的增多而增多, 从而导致了 G 峰峰位也向高频偏移。

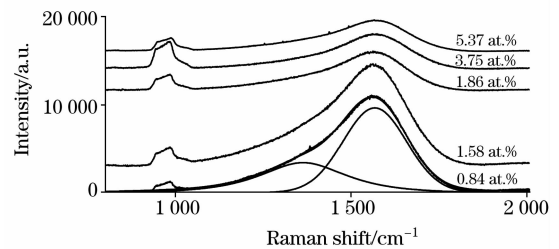


Fig. 6 Raman spectra of the ta-C : N films as a function of nitrogen content and the deconvolution of Raman spectrum with a nitrogen content of 0.84 at. %

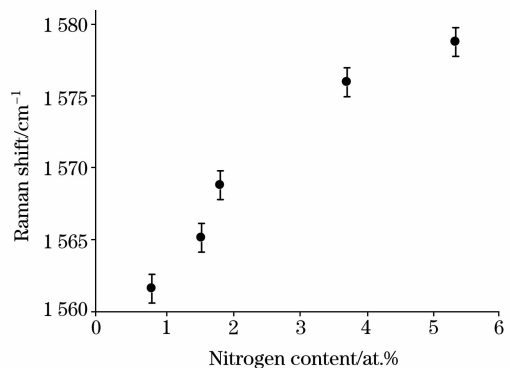


Fig. 7 G peak position of the ta-C : N films as a function of nitrogen content, increasing from 1561.61 to 1578.81 cm^{-1}

图 8 中, 随 N 原子含量增加, I_D/I_G 值也增加。当 N 原子含量为 5.37 at. %, I_D/I_G 值为 0.52。 I_D/I_G 主要与薄膜中的 sp^2 相含量和团簇化程度有关, I_D/I_G 值越大说明薄膜中 sp^2 相含量越多^[18, 19]。因此 I_D/I_G 值增加, 意味着随 N 原子含量, 增加薄膜中 sp^2 相含量也增加, sp^2 C 原子团簇化趋势加强, 这和 XPS 得到的结果相一致。

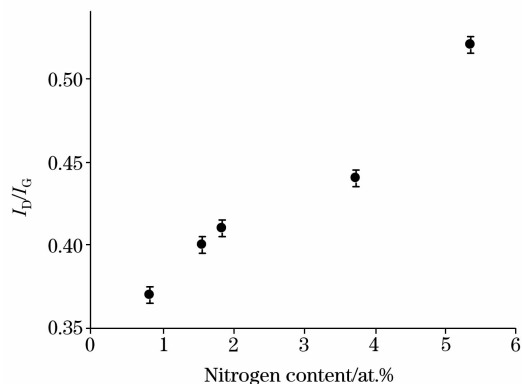


Fig. 8 I_D/I_G value of the ta-C : N films as a function of nitrogen

3 结 论

采用过滤阴极真空电弧沉积系统(FCVA)制备不同 N 原子含量的 ta-C : N 薄膜, 随 N_2 气流速增加, 薄膜中 N 原子含量也增加。X 射线光电子能谱(XPS)分析结果显示, 随 N 原子含量的增加, ta-C : N 薄膜 XPS C(1s)芯能谱峰值向高结合能方向偏移, 同时 sp^2/sp^3 值也不断地增加。可见光 Raman 光谱分析结果显示, 用 FCVA 制备的 ta-C : N 薄膜在 N 原子含量比较大时, 薄膜中无明显的 D 峰, 意味着薄膜中保持了较高的 sp^2 相含量。随 ta-C : N 薄膜中 N 原子含量的增加, 薄膜的 G 峰峰值向高频方向移动, 且 I_D/I_G 值也增加。XPS 和 Raman 光谱分析结果都说明了随 ta-C : N 薄膜在 N 原子含量增加, 薄膜中 sp^2 含量增加。

参 考 文 献

- [1] Liu A Y, Cohen M L. Science, 1989, 245: 841.
- [2] Stephen. Muhl, Juan Manuel, Mendez. Diamond and Related Materials, 1999, 8: 1809.
- [3] Shi X, Fu H, Shi J R. J. Phys. : Condens Matter, 1998, 10: 9293.
- [4] Zhang X W, Cheung W Y, Wong S P. Thin Solid Films, 2003, 429: 261.
- [5] ZHU Jia-qi, WANG Jing-he, MENG Song-he, et al(朱嘉琦, 王景贺, 孟松鹤, 等). Acta Physica Sinica(物理学报), 2004, 53(4): 1150.
- [6] ZHU Jia-qi, HAN Jie-cai, TAO Yan-chun, et al(朱嘉琦, 韩杰才, 陶艳春, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(2): 203.
- [7] Sette F, Wertheim G K, Ma Y, et al. Physical Review B, 1990, 41 (14): 9766.
- [8] Mizokawa Y, Miyasato T, Nakamura S, et al. Journal Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces and Films, 1987, 5(5): 2819.
- [9] Kleinsorge B, Ferrari A C, Robertson J, et al. Diamond and Related Materials, 2000, 9: 643.
- [10] Robertson J, Davis C A. Diamond and Related Materials, 1995, 4: 441.
- [11] Rodil S E, Muhl S. Diamond and Related Materials, 2004, 13: 1521.
- [12] Panwar O S, Aparna Y, Shivaprasad S M. Applied Surface Science, 2004, 221: 392.
- [13] Ferrari A C, Rodil S E, Robertson J. Physical Review B, 2003, 67: 155306.
- [14] Chen C W, Robertson J. Carbon, 1999, 37: 839.
- [15] Hu Jiangtao, Yang Peidong, Lieber Charles M. Physical Review B, 1998, 57: 51006-5.
- [16] Kleinsorge B, Ferrari A C, Robertson J, et al. Journal of Applied Physics, 2000, 88: 1149.
- [17] Robertson J. Materials Science and Engineering, 2002, A37: 129.
- [18] Shi J R, Shi X, Sun Z, et al. Thin Solid Films, 2000, 366: 169.
- [19] Rodil S E, Muhl S, Maca S, et al. Thin Solid Films, 2003, 433: 119.

XPS and Raman Spectral Analysis of Nitrogenated Tetrahedral Amorphous Carbon (ta-C : N) Films with Different Nitrogen Content

CHEN Wang-shou, ZHU Jia-qi* , HAN Jie-cai, TIAN Gui, TAN Man-lin
Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China

Abstract Nitrogenated tetrahedral amorphous carbon (ta-C : N) films were prepared on the polished C—Si substrates by introducing highly pure nitrogen gas into the cathode region and the depositing chamber synchronously using filtered cathodic vacuum arc (FCVA) technology. The nitrogen content in the films was controlled by changing the flow rate of nitrogen gas. The configuration of ta-C : N films was investigated by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and visible Raman spectroscopy. It was shown that the nitrogen content in the films increased from 0.84 at% to 5.37 at% monotonously when the nitrogen flow rate was varied from 2 sccm to 20 sccm. The peak position of C(1s) core level moved towards higher binding energy with the increase in nitrogen content. The shift of C(1s) peak position could be ascribed to the chemical bonding between carbon and nitrogen atoms even though more three-fold coordinated sp^2 configuration as in graphite was formed when the films were doped with more nitrogen atoms. Additionally, the half width of C(1s) peak gradually was also broadened with increasing nitrogen content. In order to discover clearly the changing regularities of the microstructure of the films, the XPS C(1s) spectra and Raman spectra were deconvoluted using a Gaussian-Lorentzian mixed lineshape. It was shown that the tetrahedral hybridization component was still dominant even though the ratio of sp^2/sp^3 obtained from C(1s) spectra rose with the increase in nitrogen content. The Raman measurements demonstrated that the G peak position shifted towards higher frequency from 1 561 to 1 578 cm^{-1} and the ratio of I_D/I_G also rose with the increase in nitrogen content. Both results indicated that the graphitizing tendency could occur with the increase in nitrogen content in the films.

Keywords Nitrogenated tetrahedral amorphous carbon (ta-C : N); Filtered cathodic vacuum arc(FCVA); XPS; Raman spectra

(Received Oct. 26, 2007; accepted Jan. 16, 2008)

* Corresponding author