

退火对含氮氟非晶碳膜结构及光学带隙的影响^{*}

蒋爱华[†] 肖剑荣 王德安

(桂林工学院数理系, 桂林 541004)

(2007 年 12 月 4 日收到, 2008 年 1 月 24 日收到修改稿)

采用射频等离子体增强化学气相沉积法, 在不同条件下制备了含氮氟非晶碳膜, 着重考察了退火温度对膜结构和光学带隙的影响. 研究发现: 在 350℃ 时, 膜仍很稳定, 当退火温度达到 400℃ 时, 其内各化学键的相对含量发生很大的改变. 膜的光学带隙随着退火温度的升高而增大. 红外和拉曼光谱分析显示其原因是: 退火使得膜内 F 的相对浓度降低, sp^2 相对含量升高, 导致 $\sigma-\sigma^*$ 带边态密度降低.

关键词: 含氮氟非晶碳膜, 退火, 光学带隙

PACC: 8115H, 7865

1. 引 言

氟化非晶碳(a-C:F)膜凭借其独特的结构和性能有望应用于电子学、光学、医学及包装等领域, 备受研究者的重视^[1-4], 但其稳定性不高. 含氮氟非晶碳(a-C:F,N)膜具有类金刚石的稳定性, 并保持了 a-C:F 膜优良的物理性能, 现已成为新型碳材料的一个研究热点^[5-7]. 对于 a-C:F 膜的物性, 人们在电学、光学方面开展了诸多研究, 制备工艺、膜内组分和结构对其电学性能的影响, 基本形成一致认可, 而对于影响膜光学带隙(E_g)的主要因素还有待进一步的研究. Ye 和 Jiang 等^[8,9]研究发现, 膜的 E_g 随着源气体的流量比的改变而改变, 并得出和 Jeong, Durrant 等^[1,7,10]一致的结论: 认为 E_g 决定于膜的 C=C 交联结构含量和其中 F 的浓度. Oppedisano 等^[11]认为 E_g 与膜内碳 sp^2 含量有关, Wang 等^[12]认为 E_g 与膜内芳香碳的浓度密切相关, 他们是从膜结构和组分两个不同的方面得到不同的结论, 其实质是一致的. 鉴于此, 本文就是从本质上分析膜光学带隙影响因素.

以 CF_4 , CH_4 和 N_2 为源气体, Ar 为工作气体, 利用射频等离子体化学气相沉积(RF-PECVD)法制备了 a-C:F,N 膜, 并在不同温度下的 Ar 环境中退火. 利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)和拉曼光谱

(Raman)详细分析了退火前后的变化膜结构及组分的变化, 通过分析膜的紫外—可见光透射光谱(UV-VIS)结合膜退火后结构的变化, 对膜的 E_g 与结构之间的内在关系做了深入探讨.

2. 实验方法

本文采用的 RF-PECVD 设备在文献 [13] 中已作了详细介绍. 实验中, 采用(100)面 p 型硅片、石英片作为沉积膜的基片. 基片依次浸泡在丙酮、酒精溶液中, 利用超声波清洗机清洗各 20 min, 洗涤其表面的有机污垢, 然后用去离子水冲洗, 再用烘箱烘干. 沉积前, 先在 2.5 Pa 的 Ar 环境中, 用 100 W 射频功率轰击基片表面 10 min. 每次沉积本底真空为 1.0×10^{-3} Pa, CF_4 , CH_4 和 N_2 的流量分别为 32 sccm, 8 sccm, 10 sccm, Ar 的流量为 5 sccm, 沉积气压在 5.7—6.5 Pa 之间, 沉积时间为 60 min. 射频功率和沉积温度分别取 100 W, 100℃. 退火时 Ar 的流量为 20 sccm, 压强为 2.5 Pa 左右, 退火温度分别选取 300℃, 350℃, 400℃, 500℃, 时间均为 60 min.

用 Solver P47 型原子力显微镜观测了膜的表面形貌; 用 NEXUS470 型傅里叶变换红外光谱仪和 Dilor LabRam-INFINITY 型 Raman 光谱仪对单晶硅上膜的化学键结构进行了分析; 用 TU1800 型紫外—可见分光光谱仪获得了石英片上样品的透射光谱.

^{*} 湖南教育厅科研项目(批准号 07C424)资助的课题.

[†] E-mail: ahjiang@glite.edu.cn

3. 实验结果与分析

3.1. 膜的 AFM 分析

图 1 是 a-C:F,N 膜退火前后 $2.0\ \mu\text{m} \times 2.0\ \mu\text{m}$ 范围内 AFM 三维形貌图. 可见,退火后,膜的表面形貌明显发生变化. 刚沉积的膜的最大峰高为 $28.304\ \text{nm}$,均方粗糙度为 $2.988\ \text{nm}$,粗糙度为 $3.472\ \text{nm}$. 经过 400°C 和 500°C 退火之后膜以上对应各值分别为 $17.696\ \text{nm}$, $1.930\ \text{nm}$, $2.460\ \text{nm}$; $35.380\ \text{nm}$,

$2.476\ \text{nm}$, $3.315\ \text{nm}$. 退火前的样品,膜表面岛大小不一,分布不均匀; 400°C 退火后,表面岛大小趋向均匀,尺寸略微增加,同时表面粗糙度明显降低. 同时我们还发现,当退火温度达到 500°C 时,表面粗糙度又迅速上升,表面岛尺寸增大,岛密度下降,可能是由于表面扩散导致表面结构的变化,同时小尺寸的表面岛消失,合并成较大的岛,且呈现三维生长,粗糙度变化明显,岛的形状不均匀. 表面岛的合并长大是一种体系能量降低的过程,表明表面的形貌变化依赖于退火温度.

未退火的膜样品,其表面是粒子随机入射引起

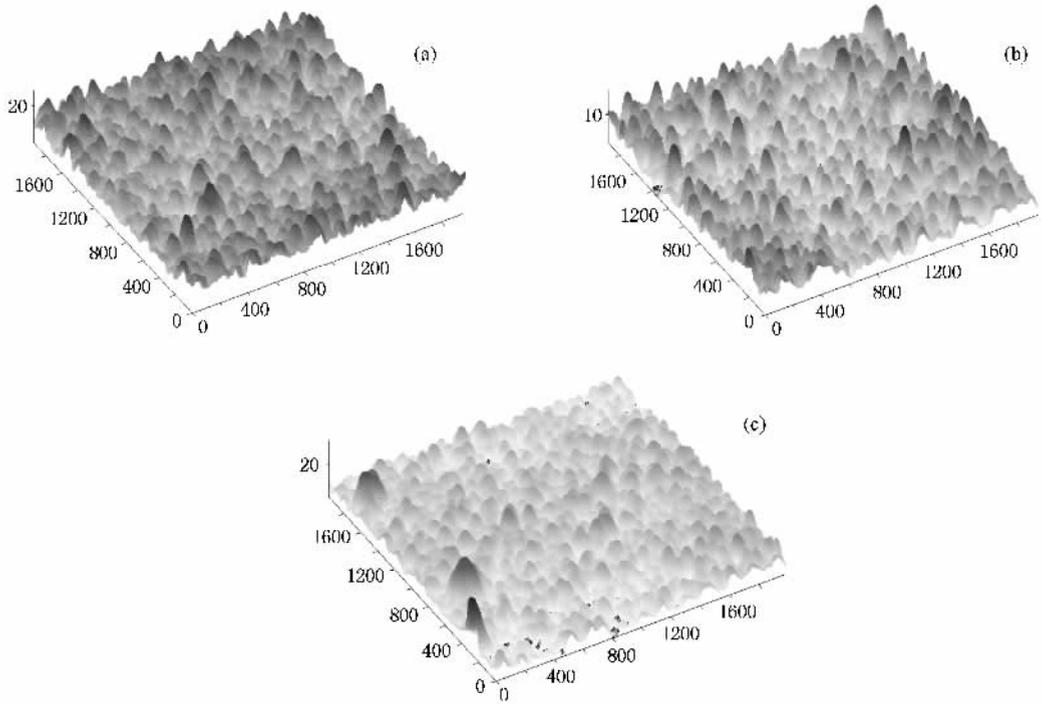


图 1 退火前后薄膜的 AFM 形貌图 (a)退火前;(b) 400°C 退火;(c) 500°C 退火

的粗糙和与温度有关的扩散引起的平滑效应共同作用的结果. 退火对粗糙度的影响主要是两种效应相竞争的结果:一方面降低膜总表面能,促使小岛聚合,使表面粗糙;另一方面增加原子的表面扩散能力,促使表面平滑. 相对低温退火时,表面岛合并的作用很小,因此随着温度上升,表面逐渐平滑;当温度较高时,表面岛开始合并,则表面又变得粗糙.

3.2. 膜的 FTIR 分析

图 2 是 a-C:F,N 膜退火前后的 FTIR 谱图. 比较图中曲线发现,退火温度为 350°C 时膜仍然十分稳定, 400°C 时膜组分结构开始发生变化,而当温度

达到 500°C 时,曲线已变得很平坦,说明膜已遭到破坏. 在 a-C:F,N 膜的 IR 谱中主要有四个基团结构与频率对应的分布区域:在波数 $1200\ \text{cm}^{-1}$, $1600\ \text{cm}^{-1}$, $2900\ \text{cm}^{-1}$, $3500\ \text{cm}^{-1}$ 的附近,分别对应 C—F, C=CF₂, C—H_x, O—H 基团区. 由此可见,在膜 C—H_x 基团频率“区 $2900\ \text{cm}^{-1}$ 附近(对应 $2870\ \text{cm}^{-1}$ sp³-CH₃, $2920\ \text{cm}^{-1}$ sp³-CH₂, $2956\ \text{cm}^{-1}$ sp²-CH₂)”^[4]的三个峰受退火温度的影响相当大,当退火温度超过 400°C 时,这些峰几乎消失. 因为在非晶碳膜中 H 存在有两个比较明显的逸出温度,一个在 360°C 附近,另一个在 $600\text{—}700^\circ\text{C}$ 范围. 观察膜的“指纹区”,峰位主要集中在 $1600\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1200\ \text{cm}^{-1}$ 附近的两个区

域,在 1600 cm^{-1} 附近主要是一些不饱和的基团,如 $\text{C}=\text{CF}_2$ (1718 cm^{-1})、芳香和烯烃 $\text{C}=\text{C}$ ($1580\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$)^[15]. 退火之后 $\text{C}=\text{CF}_2$ 峰位几乎消失,而芳香和烯烃 $\text{C}=\text{C}$ 峰变化不大,说明芳香和烯烃 $\text{C}=\text{C}$ 在膜中具有较好的稳定性; $\text{C}=\text{N}$ (1250 cm^{-1}) 和 CF_2 (1450 cm^{-1}) 两峰也比较稳定. 在 1200 cm^{-1} 附近,主要是一些 $\text{C}-\text{F}_x$ 键,退火之后,曲线变得平坦,说明在该区域有的峰加强,而又有有的峰减弱,其变化相当复杂,要说明是哪一个峰加强或哪一个峰减弱是十分困难的,只有用高斯拟合的办法来定性分析各吸收峰的相对变化,从而了解膜内各化学键改变情况. 图 3 是膜退火前后膜在 $850\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ 内高斯拟合. 由拟合结果可以看出,刚制备膜经退火后其内的化学键结构有较大的变化,但经 300°C 和 350°C 退火时二者的变化就很小,膜内 $\text{C}-\text{N}$ 和 $\text{C}=\text{N}$ 键的相对含量和位置都比较稳定,而 CF 键和 CF_2 键相对含量随着退火温度升高略有减小. 同时,我们还可看出,随着退火温度的升高向高频方向移动的趋势,这也是由于随着退火温度的升高膜内 F 的相对浓度降低的缘故.

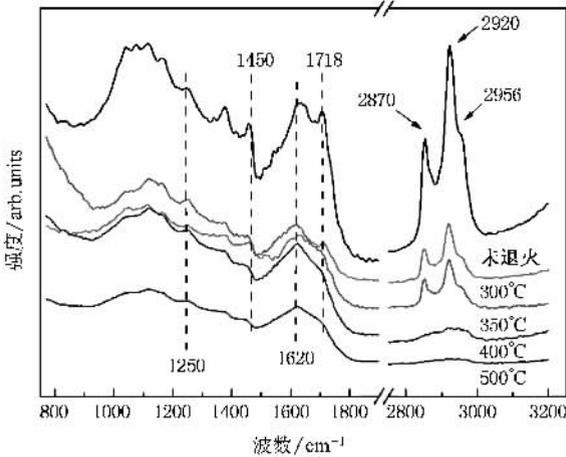


图 2 退火前后薄膜的 FTIR 谱

3.3. 膜的 Raman 分析

不同碳结构在拉曼光谱中有不同的特征:膜中碳原子的聚集程度越低, D 峰和 G 峰的强度越低,展宽越严重;膜中含有碳链时, G 峰向高波数方向移动. 图 4 是膜退火前后的拉曼光谱. 可见,膜的 D 峰和 G 峰比典型的微晶石墨材料的两个谱带心 1355 cm^{-1} (对应 D 峰) 和 1575 cm^{-1} (对应 G 峰) 都有所偏移, D 峰强度和 G 峰接近,并都存在明显的展

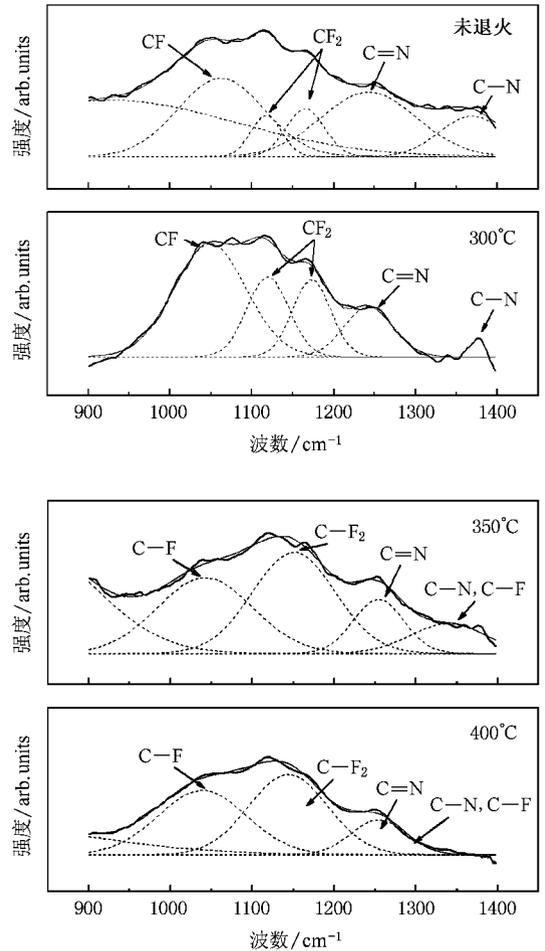


图 3 退火前后 $900\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ 范围内 FTIR 谱的高斯拟合

宽. 为了进一步研究退火对膜中 sp^2 和 sp^3 键结构的影响,我们对各谱线的 $800\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ 区域利用谱峰解叠方法,对其进行高斯拟合,拟合结果见表 1. 从拟合结果可见,随着温度的升高, D 峰展宽很快,而 G 峰变化不大;随着温度的升高, D 峰向小波数方向引动, G 峰基本保持不变. 根据各拟合峰 D 、 G 峰的积分强度之比 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$,随着退火温度的升高,明显呈增大趋势. 而在非晶碳中, sp^3/sp^2 值与 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 值成反比变化关系^[16],因此,随着 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 的增大,说明膜内 sp^2 结构含量增加,环式结构相对含量上升, sp^3 结构的含量相对减少. 其原因是由于碳 sp^3 是不稳定相,热退火使得部分 sp^3 相向 sp^2 相转变,而引起了 sp^2 区域尺寸增大. 退火后,膜内 sp^2 结构的石墨成分比例增大,使得膜的绝缘性下降,这正好符合高温退火后膜的绝缘性下降这一现象,而此时,膜的热稳定性得到改善. 考察 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 值在不同温度下的变化量,结合膜在不同温度下 FTIR 图谱曲线变化,

我们可以容易得到:膜在 350℃时变化不明显,而在 400℃时发生了较大的变化,两者相当符合.

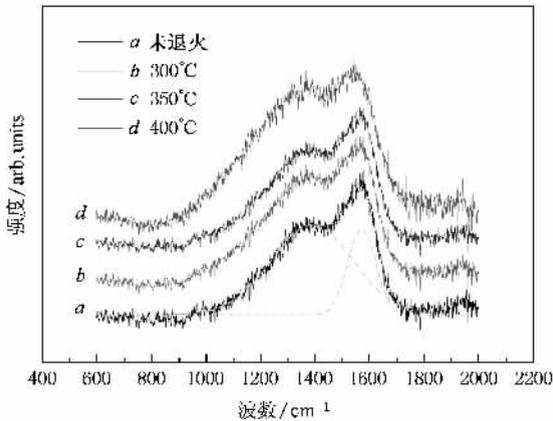


图 4 退火前后薄膜的 Raman 光谱

表 1 薄膜 Raman 谱高斯拟合数据

温度/ ℃	ω_D / cm^{-1}	Γ_D / cm^{-1}	ω_G / cm^{-1}	Γ_G / cm^{-1}	I_D/I_G
100	1389	300	1571	101	3.03
300	1382	304	1565	103	4.28
350	1356	359	1567	111	4.85
400	1364	394	1569	107	7.37

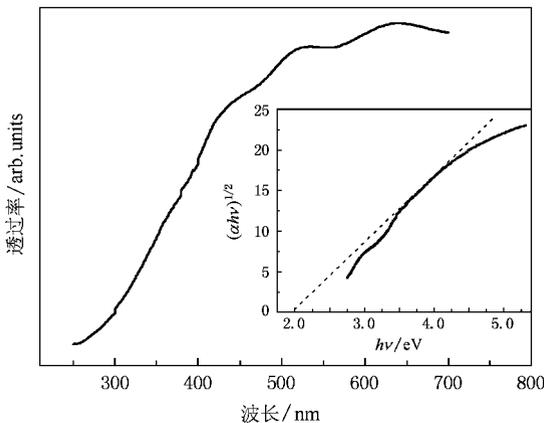


图 5 薄膜的 UV-VIS 谱(插图为薄膜光学带隙的确定)

3.4. 膜的光学带隙

图 5 是用 UV-VIS 光谱仪获得的沉积在石英片上未退火的膜样品 300—800 nm 光吸收特性. 可见, 在可见光区域 a-C:F,N 膜有很好的透过率, 在紫外光区域其透过率却很低, 说明该膜在可见光区域是

弱吸收, 而对紫外线具有强吸收特性. 根据所得膜透射光谱曲线, 按照从透射光谱学计算膜光学常数的方法, 可获得各吸收区膜的吸收系数 α . 由 Tauc 方程^[17]外推得到膜的光学带隙 E_g , 见图 5 中插图. 通过该方法得到了不同退火温度下膜的光学带隙. 同时, 通过膜的红外吸收带, 应用 Beer 公式获得了膜内 F 原子的相对浓度^[18].

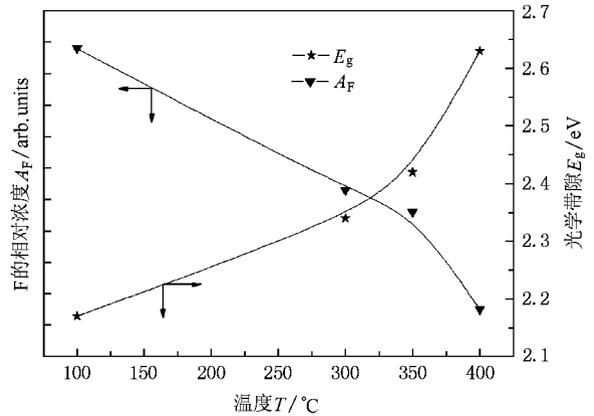


图 6 光学带隙退火温度及薄膜内 F 的相对浓度变化关系

图 6 是退火前后膜的光学带隙、膜内 F 原子的相对浓度以及退火温度三者变化关系曲线. 可见, 随着退火的升高, 膜内 F 原子的相对浓度逐渐降低, 导致膜内 π 键的相对含量上升, σ 键的相对含量下降, $\sigma-\sigma^*$ 带边态密度降低, 即 $\pi-\pi^*$ 带边态密度升高, 使得膜的光学带隙增大^[6]. 正如表 1, 膜内 I_D/I_G 值随温度的变化关系情况. 随着温度升高, 膜内 sp^2 相对浓度上升, 即膜内 π 键的相对含量上升. 这说明 Raman 光谱分析得到的结果与 FTIR 分析完全相符.

4. 结 论

膜表面形貌的变化依赖于退火温度, 低温退火使膜表面趋向平滑, 改善膜表面结构, 消除膜中一些弱结合, 提高膜的表面光学性能. 退火温度增加, I_D/I_G 值的增加, 膜趋于石墨化. 400℃退火后, 膜中 C-H_x 基团几乎消失, C-F_x, C=C 和 C=O 等基团的相对浓度变化较大, 膜仍基本稳定. 退火温度升高, 膜内 F 的相对浓度降低, sp^2 相对含量上升, 导致 $\pi-\pi^*$ 带边态密度升高, $\sigma-\sigma^*$ 带边态密度降低, 使得膜的光学带隙增大.



- [1] Durrant S F , Sandra G C C , Bolivar M L U 1997 *Thin Solid Films* **304** 149
- [2] Huang S , Ning Z Y , Xin Y 2005 *Thin Solid Films* **489** 164
- [3] Jiang M F , Ning Z Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1588 (in Chinese)
[江美福、宁兆元 2004 物理学报 **53** 1588]
- [4] Huang S , Xin Y , Ning Z Y *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2635
(in Chinese) [黄 松、辛 煜、宁兆元等 2002 物理学报 **51** 2635]
- [5] Xiao J R , Xu H , Deng C S *et al* 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2998
(in Chinese) [肖剑荣、徐 慧、邓超生等 2007 物理学报 **56** 2998]
- [6] Xiao J R , Xu H , Guo A M *et al* 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1802
(in Chinese) [肖剑荣、徐 慧、郭爱敏等 2007 物理学报 **56** 1802]
- [7] Jeong W Y , Young H L , Bakhtier F 2000 *Thin Solid Films* **374** 103
- [8] Ye C , Ning Z Y , Cheng S H , Xin Y 2004 *Diamond Relat. Mater.* **13** 191
- [9] Jiang M F , Ning Z Y 2005 *J. Non-Crystalline Solids* **351** 2462
- [10] Jeong W Y , Young H L , Bakhtier F 2003 *Thin Solid Films* **423** 97
- [11] Oppedisano C , Tagliaferro A 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3650
- [12] Wang X , Harris H R , Bouldin K 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 621
- [13] Liu X F , Xiao J R , Jian X Z 2004 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **14** 426
- [14] Krishna K M , Ebisu H , Hagimoto K *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 294
- [15] Ye C , Ning Z Y , Cheng S H , 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2017 (in Chinese) [叶 超、宁兆元、程珊华 2001 物理学报 **50** 2017]
- [16] Ferrari A C , Robertson J 2000 *Phys Rev B* **61** 14095
- [17] Tauc J , Grigorovici R , Vancu A 1966 *Phys. Status Solidi.* **15** 627
- [18] Liu S , Gangopadhyay S , Sreenivas G , Ang S S 1997 *Phys. Rev. B* **55** 13020

Influence of annealing on structure and optical band gap of nitrogen doping fluorinated amorphous carbon films^{*}

Jiang Ai-Hua[†] Xiao Jian-Rong Wang De-An

(Department of Physics and Maths , Guilin University of Technology , Guilin 541004 , China)

(Received 4 December 2007 ; revised manuscript received 24 January 2008)

Abstract

Radio frequency plasma enhance chemical vapor deposition (RF-PECVD) was used to deposit nitrogen doped fluorinated amorphous carbon (a-C:F,N) films with CF₄ , CH₄ and N₂ as source gases . We focused on the influence of annealing temperature on the structure and optical band gap (E_g) of the films . The as-deposited films undergo significant chemical and optical changes during annealing . The films are thermally stable at 350°C . The optical band gap shows decrease of different degrees with increasing annealing temperature . Raman and Fourier transform infrared absorption spectra show that the relative content of F in the films decreased , while the content of sp² carbon increased , and as a result , the density of states near the band edge of σ-σ* decreases , which is responsible for the increasing E_g .

Keywords : a-C:F,N films , annealing , optical band gap

PACC : 8115H , 7865

^{*} Project supported by the Scientific Research Fund of Hunan Provincial Education Department (Grant No. 07C424) .

[†] E-mail : ahjiang@glute.edu.cn