

氮离子轰击能量对 ta-C:N 薄膜结构的影响*

韩亮^{1)†} 邵鸿翔²⁾ 何亮¹⁾ 陈仙³⁾ 赵玉清³⁾

1) (西安电子科技大学技术物理学院, 西安 710071)

2) (洛阳理工学院, 洛阳 471023)

3) (西安交通大学电子与信息工程学院, 西安 710049)

(2011年9月16日收到; 2011年10月19日收到修改稿)

利用磁过滤真空阴极电弧技术制备了 sp^3 键含量不小于 80% 的四面体非晶碳薄膜 (ta-C), 然后通过氮离子束改性技术制备了氮掺杂的四面体非晶碳 (ta-C:N) 薄膜. 利用 Raman 光谱和 X 射线光电子能谱对薄膜结构的分析, 研究了氮离子轰击能量对 ta-C:N 薄膜结构的影响. 氮离子对 ta-C 薄膜的轰击, 形成了氮掺杂的 ta-C:N 薄膜. 氮离子轰击诱导了薄膜中 sp^3 键向 sp^2 键转化, 以及 CN 键的形成. 在 ta-C:N 薄膜中, 氮掺杂的深度和浓度随着氮离子能量的增大而增大. ta-C:N 薄膜中 sp^2 键的含量和 sp^2 键团簇的尺寸随着氮离子轰击能量的增大而增加; 在 ta-C:N 薄膜中, CN 键主要由 C—N 键和 C=N 键构成, C—N 键的含量随着氮离子轰击能量的增大而减小, 但是 C=N 键含量随着氮离子轰击能量的增大而增大. 在 ta-C:N 薄膜中不含有 C≡N 键结构.

关键词: ta-C:N 薄膜, 氮离子, Raman 光谱, X 射线光电子能谱

PACS: 68.55.-a

1 引言

四面体非晶碳 (ta-C) 膜具有超高硬度以及良好的电学特性和热稳定性, 在机械和电子等工业领域具有广阔的应用前景^[1-3], 目前已成功应用于磁存储光盘保护膜以及其他耐磨领域. 同时由于 ta-C 薄膜具有较小的电子亲和势, 且易于与微电子加工技术相结合, 可以在室温条件下进行大面积沉积, 因此它在冷阴极器件和场发射显示方面也有潜在的应用价值. ta-C 薄膜可以通过加入氮, 形成 ta-C 薄膜的 n 形掺杂, 大大降低薄膜的功函数和场发射阈值^[4-6], 因此对掺氮的 ta-C 薄膜 (ta-C:N) 的研究具有较高的科学意义与实用价值. 一般来说, 高质量的 ta-C 薄膜可以通过磁过滤阴极真空电弧技术获得, ta-C:N 薄膜是在沉积 ta-C 薄膜时通入氮气而获得的, 在这种情况下 ta-C:N 薄膜的结构主要与偏压和氮气的分压有关^[7-10].

离子束改性技术是一种将离子轰击与薄膜沉积融为一体的材料改性的新技术, 它通过采用一定

能量的离子束对薄膜进行轰击混合, 从而达到改变薄膜的结构及其特性的目的. 荷能离子束轰击膜层的表面, 将引起许多物理化学效应, 这些效应对膜层的组织、结构将产生决定性的影响. 因此, 本文利用离子束改性技术来制备 ta-C:N 薄膜. 首先通过磁过滤阴极真空电弧技术沉积高质量 ta-C 薄膜, 然后氮离子束对 ta-C 薄膜轰击混合形成 ta-C:N 薄膜, 研究氮离子轰击能量对 ta-C:N 薄膜结构的影响.

2 实验

磁过滤阴极真空电弧技术被用来在单晶硅上沉积 ta-C 薄膜, 阴极采用纯度为 99.99% 的石墨靶, 基片为单面抛光硅片 (100). 室温条件下, 将基片放置在超声波清洗机中, 利用酒精和丙酮进行超声清洗各 15 min, 取出风干后送入真空室. 当真空室气压抽至 10^{-4} Pa 时, 石墨靶引弧放电, 引弧电流为 90 A, 基底施加脉冲直流负偏压, 大小为 200 V. 磁过滤系统采用 S-型双弯管过滤器, 可以有效滤

* 陕西省“13115”科技创新工程重大科技专项 (批准号: 2009DKG-29) 和中央高校基本科研业务费专项资金资助的课题.

† E-mail: hlsdy@163.com

除大颗粒以及中性粒子, 沉积 ta-C 薄膜的厚度为 100 nm.

ta-C 薄膜制备完成后, 将氮气通入冷阴潘宁极离子源, 放电产生的氮离子被用来轰击 ta-C 薄膜制备含氮的 ta-C 薄膜 (ta-C:N). 氮离子轰击过程中, 氮气流量为 20 sccm (1 sccm = 1 mL/min), 放电电流维持在 50 mA, 调节引出的氮离子能量从 1000 eV 到 2200 eV, 轰击时间为 2 min. ta-C 薄膜以及 ta-C:N 薄膜的键结构利用可见光 Raman 光谱 (Jobin Yvon Raman, France) 和 X 射线光电子能谱 (k-Alpha, ThermoVG, UK) 进行分析表征, X 射线光电子能谱的溅射分析用来分析氮原子的掺杂深度和浓度.

3 结果与讨论

3.1 薄膜结构的 Raman 光谱分析

ta-C 薄膜经氮离子轰击前后的键结构可以用可见光 Raman 光谱来表征, 结果如图 1 所示. 在 Raman 光谱中位于 950 cm^{-1} 处的窄峰是由 Si 基底的二阶散射峰, 另一个非对称的宽峰位于 1560 cm^{-1} 处, 这是 ta-C 的典型峰型.

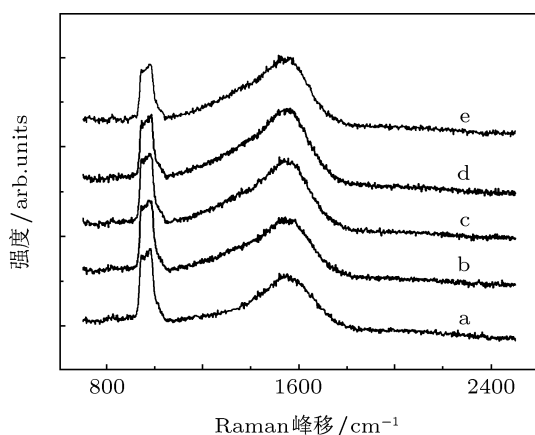


图 1 ta-C 薄膜经氮离子轰击前后的 Raman 光谱 a, 未经氮离子轰击; b, 1000 eV 氮离子轰击; c, 1400 eV 氮离子轰击; d, 1800 eV 氮离子轰击; e, 2200 eV 氮离子轰击

图 1 中薄膜的 Raman 光谱可以利用单斜 Lorentz 线形 Breit-Wigner-Fao 来拟合^[11], Raman 光谱峰宽的对称度由耦合系数 Q 来表征. 虽然耦合系数 Q 与薄膜的 sp^3 键的含量没有直接的函数对应关系, 但是它可以定性分析 ta-C 和 ta-C:N 薄膜中的 sp^2 键含量和 sp^2 键团簇的含量及尺寸^[8]. 研究表明, 如果耦合系数 Q 小于 -20 , 那么薄膜中 sp^2 键的含量小于 20%, 此时表明 sp^3 键含量将

大于 80%. 耦合系数 Q 与氮离子轰击能量的关系如图 2 所示. 从图 2 中可以看出, ta-C 薄膜的 Raman 光谱拟合曲线中的 Q 参数为 -27 , 这表明制备的 ta-C 薄膜的 sp^3 键含量大于 80%. 对于 ta-C:N 薄膜, 耦合系数 Q 随着氮离子轰击能量的增大而增加, 这表明在 ta-C:N 薄膜中, sp^2 键含量和 sp^2 键团簇尺寸也随着氮离子轰击能量的增加而增大.

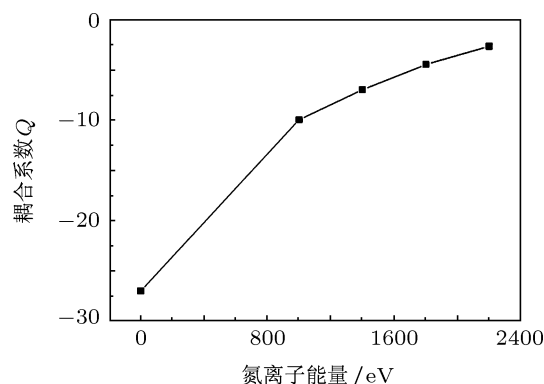


图 2 氮离子轰击能量与 Q 参数的关系

ta-C 薄膜的 Raman 光谱也可以用两个 Gauss 峰来进行拟合, 拟合结果如图 3 所示. 图 3(a) 表示没有经过氮离子轰击的 ta-C 薄膜 Raman 分峰结果, 其中位于 1360 cm^{-1} 处的峰被称为无序峰 (D 峰), 位于 1580 cm^{-1} 处的峰被称为石墨峰 (G 峰). 以图 3(b) 为例来拟合 ta-C:N 薄膜的 Raman 光谱, 除了 D 峰和 G 峰而外, 在 $1210\text{--}1245\text{ cm}^{-1}$ 处的第三个峰应当被加入拟合曲线^[12], 这个峰是由 C—N 键的伸缩振动产生的^[12,13], 但是位于 $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ ^[14,15] N=N 键振动产生的峰并没有在各薄膜的 Raman 光谱中发现, 这说明 ta-C:N 薄膜中不含有 N=N 键. 同时位于 2225 cm^{-1} 的峰也不存在于 Raman 光谱中, 因此表明所有的薄膜都不含有 $\text{C}\equiv\text{N}$ ^[16].

D 峰和 G 峰的相对强度比 (I_D/I_G) 和 G 峰的半峰宽 ($G\text{-FWHM}$) 可以用来表征薄膜的 sp^3 键含量和 sp^2 团簇的含量及大小, 如果薄膜中 I_D/I_G 的值越小, 就说明薄膜的 sp^3 键含量越高. I_D/I_G 和 G 峰的半峰宽 ($G\text{-FWHM}$) 随着氮离子轰击能量的变化关系如图 4 所示. 从图 4 中可以看出, I_D/I_G 随着氮离子轰击能量的增大而增大, 这说明薄膜中 sp^3 键含量随着氮离子轰击能量的增大而减小; 同时薄膜中的 sp^2 键含量和 sp^2 团簇的尺寸也在变大^[17,18]. 这是由于氮离子轰击 ta-C 薄膜的过程中产生的热峰效应所导致的结果. 当氮离子轰击 ta-C

薄膜时,氮离子会与薄膜中的碳原子发生热能转移,引发碳原子产生热震动,最终导致碳原子的键结构重新排列,即从亚稳态的 sp^3 键结构转化为稳态且具有较低能量的 sp^2 键结构.

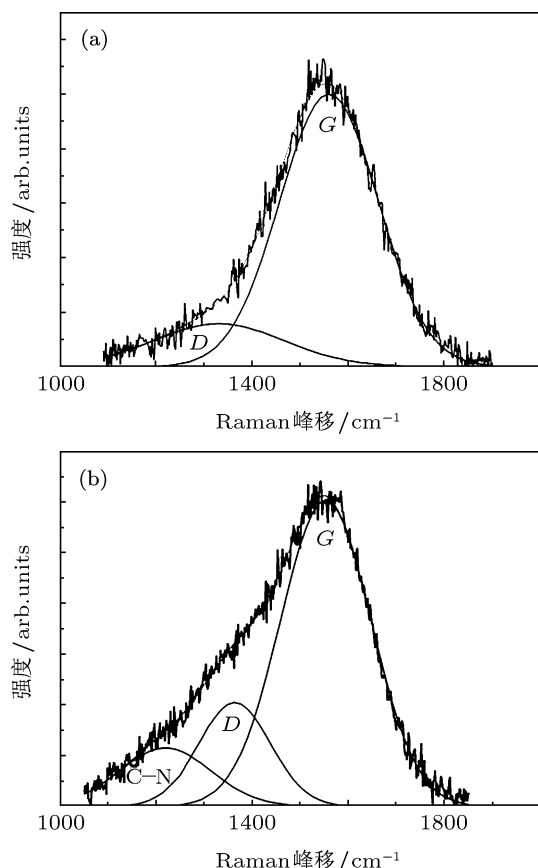


图3 ta-C 和 ta-C:N 薄膜的 Raman 光谱的分峰拟合 (a) 未经氮离子轰击的 ta-C 薄膜的 Raman 光谱的分峰拟合; (b) 氮离子轰击能量为 1000 eV 时, ta-C:N 薄膜的 Raman 光谱的分峰拟合

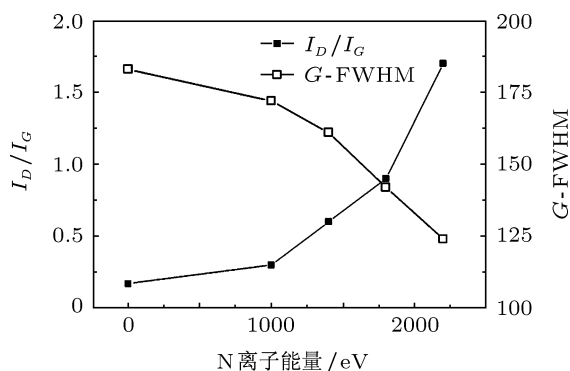


图4 I_D/I_G 和 G 峰的 G-FWHM 与氮离子能量的关系

3.2 薄膜结构的 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析

XPS 溅射分析被用来检测各个 ta-C:N 薄膜中氮元素沿薄膜厚度的分布含量变化. 在 XPS 溅射

分析中, ta-C:N 薄膜被溅射 6 次, 每次溅射的深度为 10 nm, XPS 溅射分析的总深度为 60 nm. 以氮离子能量为 1400 eV 轰击的 ta-C 薄膜为例, 沿厚度方向的 XPS 溅射分析结果如图 5 所示.

从图 5 中可以看出, 氮元素峰强度随着溅射深度而减小; 在不同的氮离子轰击能量下, ta-C:N 薄膜中氮元素含量沿薄膜厚度的分布函数如图 6 所示, 可以看出, 通过氮离子的轰击, 氮被掺杂进了 ta-C 薄膜中. 如图 6 所示, 当氮离子能量为 1000 eV 时, 表面下 10 nm 以内的氮的含量约为 8.7%, 随着溅射的深度的增大, 在表面下 60 nm 时, 氮离子的含量几乎是 0, 说明在 1000 eV 的轰击能量下, 氮离子掺杂深度比较有限; 当氮离子能量增加到 2200 eV 时, 表面下 10 nm 以内的氮的含量也从 10.3% 增加到 12.7%, 且氮元素含量的变化在表面下 30 nm 以内变化较为明显; 在表面下 60 nm 时, 仍然有氮元素分布, 特别是在氮离子轰击能量为 2200 eV 时, 仍然有 2.4% 的氮保留在薄膜中. 说明随着氮离子轰击能量的增大, 氮元素的掺杂深度和浓度都会增加. 这是由于氮离子具有的能量 (1—2 keV) 通常不能形成深层注入, 浅注入的氮离子是在热峰的效应下通过热扩散被掺杂进了薄膜中.

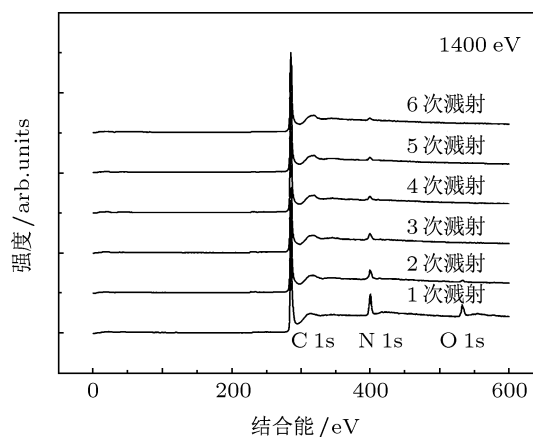


图5 1400 eV 氮离子轰击的 ta-C 薄膜 XPS 溅射分析结果

在 Raman 光谱中, D 峰和 G 峰是由 $C=C$ 键和 $C=N$ 键振动共同产生的, 且振动频率难以区分, 因此通过 Raman 光谱, 很难对 ta-C:N 薄膜的 $C=C$ 键和 $C=N$ 键的变化进行分析. XPS^[19] 被用来更详细地分析薄膜中各键结构及其含量的变化. XPS 的 C 1s 谱和 N 1s 谱如图 7 和图 8 所示. 在图 7 中, 薄膜中的 C 1s 峰随着氮离子轰击能量的增大而向低结合能移动, 这表明 sp^3 杂化键结构的含量在减小, 这个结果也与文献 [20] 一致. 在图 8 中, 没有 N

1s 的峰存在于 ta-C 薄膜中, 是因为 ta-C 薄膜中没有 N 元素.

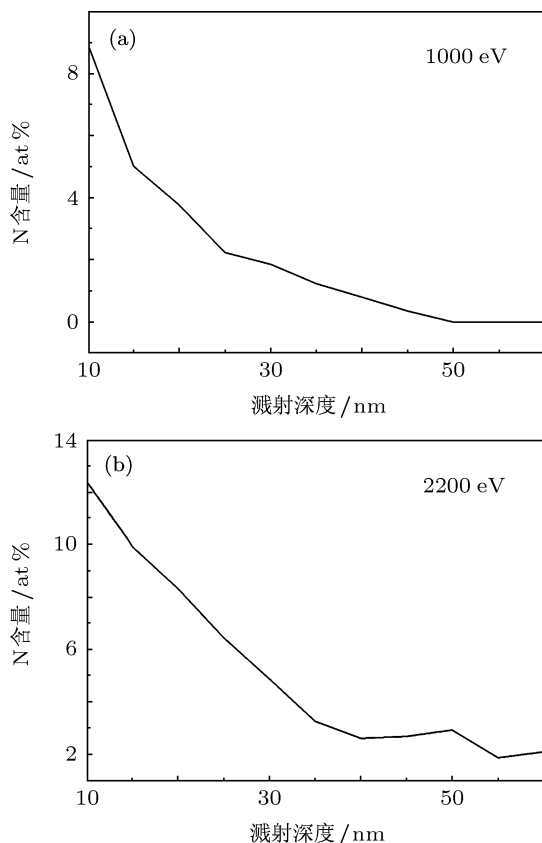


图 6 氮的含量随溅射深度的变化关系 (a) 氮离子轰击能量 1000 eV 时氮含量随溅射深度的变化关系; (b) 氮离子轰击能量 2200 eV 时氮含量随溅射深度的变化关系

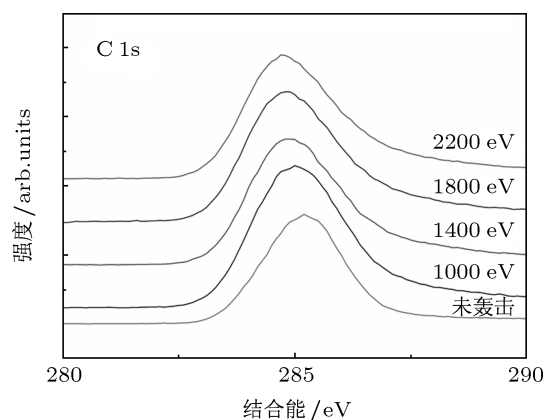


图 7 ta-C 薄膜经氮离子轰击前后的 XPS C 1s 结果

为了对不同的 ta-C:N 薄膜的 XPS C1s 和 N1s 芯能级谱进行定量分析, 本文采用 Gauss 线型对光谱进行拟合 [21]. 以图 7 和图 8 中 2200 eV 氮离子轰击形成的 ta-C:N 薄膜的 XPS 曲线为例, 对 C 1s 和 N 1s 谱进行分峰, 结果如图 9 所示. 对于 C 1s 谱, 采用 4 个 Gauss 峰进行拟合 [22-24], C1 峰 (284.4 eV)

和 C2 峰 (285.5 eV) 分别对应为石墨相的 C=C 键和金刚石相的 C—C 键; C3 峰 (286.3 eV) 和 C4 峰 (287.5 eV) 分别对应为 CN 键 (C=N 键和 C—N 键) 和 C—O 键. 各个峰的积分面积代表了各个键在薄膜中的含量, 它随着氮离子轰击能量的变化关系如图 10 所示. 氮离子轰击能量为 0 eV 时,

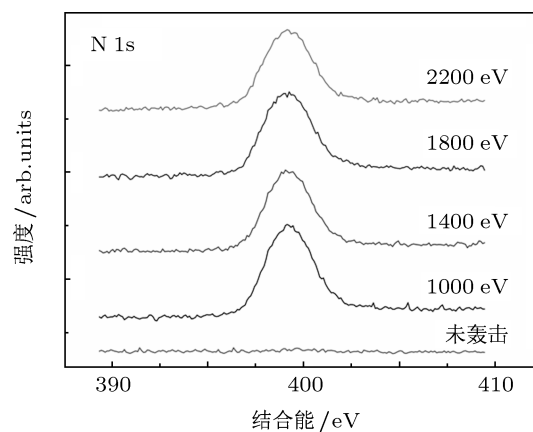


图 8 ta-C 薄膜经氮离子轰击前后的 XPS N 1s 结果

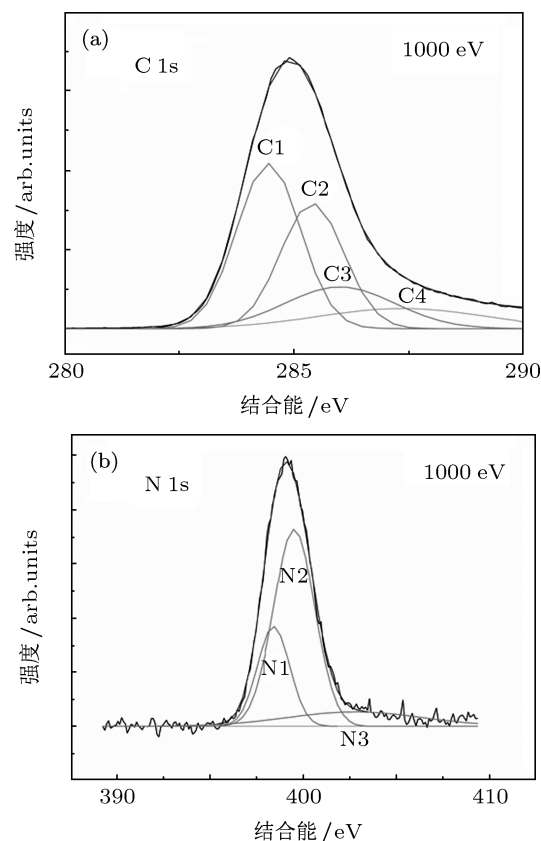


图 9 1000 eV 氮离子轰击的 ta-C 薄膜的 XPS C 1s 和 N 1s 拟合示例 (a) XPS C 1s 拟合; (b) XPS N 1s 拟合

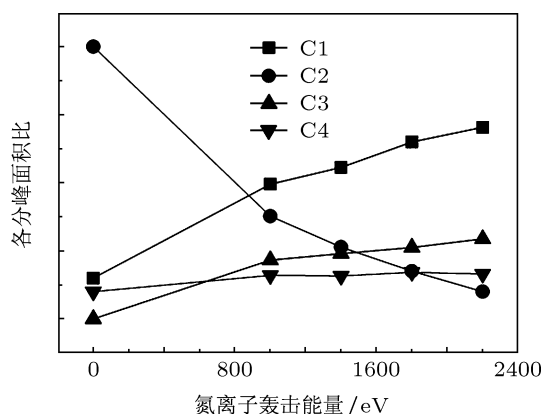


图 10 C1—C4 峰的积分面积比随氮离子能量的变化关系

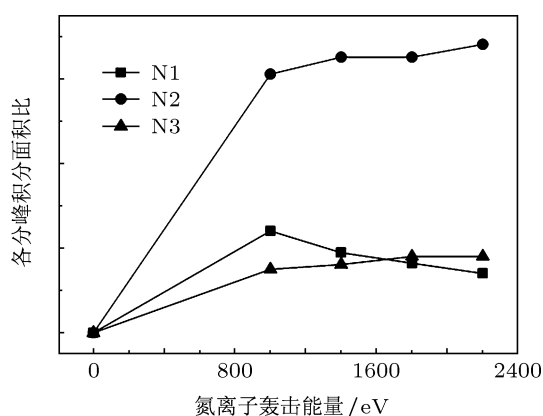


图 11 N1—N3 峰的积分面积比随氮离子能量的变化关系

表示此时薄膜是 ta-C 薄膜, 其中 C—C 键的含量大于 80%, CN 的含量为 0, 因为薄膜中没有 N 存在. 然而对于 ta-C:N 薄膜, C=C 键的含量随着氮离子轰击能量的增大而增多, 但是 C—C 键的含量却逐渐减小, 这是由于具有较高能量的氮离子轰击 ta-C 薄膜产生的热峰效应, 引发碳原子重新排列. 研究表明^[25] 原子重新排列的个数与离子的轰击能量成正比, 因此随着氮离子轰击能量的增大 C=C 键的含量会增多, C—C 键的含量会减少, 这也与 Raman 光谱的分析结果一致. 同时 CN 的含量随着氮离子轰击能量的增大略微增加, 而 CO 的含量并没有随

着氮离子轰击能量的变化而变化, 这说明 O 的污染是由与样品制备过程暴露于空气中造成的.

对于 ta-C:N 薄膜的 N 1s 谱, 采用三个 Gauss 峰进行拟合^[190-192,26-28]. N1 峰 (398.0—399.0 eV) 和 N2 峰 (400.2 eV) 分别对应为 C—N 键和 C=N 键, N3 峰 (402.5 eV) 是 N—O 键. 各个峰的积分强度随着氮离子轰击能量的变化关系如图 11 所示. 从图 11 中可以看出, 在 ta-C:N 薄膜中, C—N 键的含量随着氮离子轰击能量的增大逐渐减小, 但是 C=N 键的含量却随着氮离子轰击能量的增大而增加, 这与文献 [29] 的研究一致. 当氮原子被掺杂进 ta-C 薄膜时, 氮原子优先置换 sp^3 键点的碳原子, 与碳原子形成 C—N 键; 然后氮原子再与碳原子形成 sp^2 键, 构成 C=N 键. 因此随着氮离子的轰击, 更多的 C—N 键会逐渐转换成 C=N 键. 同时 C 1s 和 N 1s 的光谱分析表明 C≡N 键没有存在于 ta-C:N 薄膜中, 这也与 Raman 光谱的结果一致.

4 结论

本文利用氮离子束改性技术制备 ta-C:N 薄膜, 通过 Raman 光谱与 XPS 对薄膜结构的分析, 研究氮离子轰击能量对薄膜结构的改变, 并得到以下结论:

- 1) 氮离子对 ta-C 薄膜的轰击, 形成了氮掺杂的 ta-C:N 薄膜, 氮离子轰击诱导了薄膜中 sp^3 键向 sp^2 键转化, 以及 CN 键的形成;
- 2) 在 ta-C:N 薄膜中, 氮掺杂的深度和浓度随着氮离子能量的增大而增大, 薄膜中 sp^2 键的含量和 sp^2 键团簇的尺寸随着氮离子轰击能量的增大而增加;
- 3) 在 ta-C:N 薄膜中, CN 键主要由 C—N 键和 C=N 键构成, C—N 键的含量随着氮离子轰击能量的增大而减小, 但是 C=N 键含量随着氮离子轰击能量的增大而增大, 在 ta-C:N 薄膜中不含有 C≡N 键结构.

- [1] Ander A, Ander S, Brown I G 1995 *Plasma Source Sci. Technol.* **4** 1
- [2] Zhu J Q, Wang J H, Meng S H, Han J C, Zhang L S 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1151 (in Chinese) [朱嘉琦, 王景贺, 孟松鹤, 韩杰才, 张连升 2004 物理学报 **53** 1151]
- [3] Liang F, Yan X J 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1095 (in Chinese) [梁

风, 严学俭 1999 物理学报 **48** 1095]

- [4] Satyanarayana B S, Hart A, Miline W I, Robertson J 1998 *Diamond Relat. Mater.* **7** 656
- [5] Gao W, Gong S L, Zhu J Q, Ma G J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 027104 (in Chinese) [高巍, 巩水利, 朱嘉琦, 马国佳 2011 物理学报 **60** 027104]

- [6] Panwar O S, Khan M A, Satyanarayana B S, Bhattacharyya R, Mehta B R, Kumar S, Ishpal I 2010 *J. Vac. Sci. Technol. B* **28** 411
- [7] Panwar O S, Alim M K, Kumar M, Shivaprasad S M, Satyanarayana B S, Dixit P N, Bhattacharyya R, Khan M Y 2008 *Thin Solid Films* **516** 2331
- [8] Panwar O S, Deb B, Satyanarayana B S, Khan M A, Bhattacharyya R, Pal A K 2005 *Thin Solid Films* **472** 180
- [9] Polo M C, Andujar J L, Hart A, Robertson J, Milne W I 2000 *Diamond Relat. Mater.* **9** 663
- [10] Panwar O S, Alim K M, Kumar S, Basu A, Mehta B R, Kumar S, Ishpal I 2010 *Surf. Coat. Technol.* **205** 2126
- [11] Praver S, Nugent K W, Lifshitz Y 1996 *Diamond Relat. Mater.* **5** 433
- [12] Zhang X W, Ke N, Cheung W Y 2003 *Diamond Relat. Mater.* **12** 1
- [13] Wixom M K 1990 *J. Am. Ceram. Soc.* **73** 1973
- [14] Cheng Y H, Tay B K, Lau S P 2001 *Diamond Relat. Mater.* **10** 2137
- [15] Colthup N B, Daly L H, Wiberly S E 1990 *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy* (3rd Ed.) (New York: Academic Press)
- [16] Chowdhury A K M S, Cameron D C, Hashmi M S J 1998 *Thin Solid Films* **332** 62
- [17] Kaufman J H, Metin S, Saperstein D D 1989 *Phys. Rev. B* **39** 13053
- [18] Merel P, Tabbal M, Chaker M, Moisa S, Margot 1998 *J. Appl. Surf. Sci.* **136** 105
- [19] Ripalda J M, Roman E, Galan L 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 3748
- [20] Yu G H, Zeng L R, Zhu F W, Chai C L, Lai W Y 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 4039
- [21] Zhu J Q, Han J C, Han X, Schiaberginaki H, Wang J Z 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 013512
- [22] Das D, Chen K H, Chattopadhyay S, Chattopadhyay S Chen L C 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 4944
- [23] Papakonstantinou P, Lemoine P 2001 *J. Phys. Condens. Matter* **13** 2971
- [24] Ronning C, Feldermann H, Merk R, Hofsäss H 1998 *Phys. Rev. B* **58** 2207
- [25] Hellgren N, Guo J, Sathe C, Agui A, Nordgren J, Luo Y, Ågren H, Sundgren J E 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 4348
- [26] Hofsäss H, Eldermann H F, Merk R, Sebastian M, Ronning C 1998 *J. Appl. Phys. A* **66** 153
- [27] Majumdar A, Schäfer J, Mishra P, Ghose D, Meichsner J, Hippler R 2007 *Surf. Coat. Technol.* **201** 6437
- [28] McCann R, Roy S S, Papakonstantinou P, Bain M F, Gamble H S, McLaughlin J A 2005 *Thin Solid Films* **482** 34
- [29] Bhattacharyya S, Hong J, Turban G 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 3922
- [30] Kaukonen M, Nieminen R M, Poykko S, Seitsonen A P 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 5346

The effect of nitrogen ion bombarding energy on the bonding structure of nitrogenated tetrahedral amorphous carbon film*

Han Liang^{1)†} Shao Hong-Xiang²⁾ He Liang¹⁾ Chen Xian³⁾ Zhao Yu-Qing³⁾

1) (School of Technical Physics, Xidian University, Xi'an 710071, China)

2) (Luoyang Institute of Science and Technology, LuoYang 471023, China)

3) (School of Electronic and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(Received 16 September 2011; revised manuscript received 19 October 2011)

Abstract

The tetrahedral amorphous carbon (ta-C) films with more than 80% sp^3 in fraction are deposited by the filtered cathode vacuum arc technique. Then the energetic nitrogen (N) ions are used to bombard the ta-C films to fabricate nitrogenated tetrahedral amorphous carbon (ta-C:N) films. The composition and the structure of the films are analyzed by visible Raman spectrum and X-ray photoelectron spectroscopy. The result shows that the bombardment of energetic nitrogen ions can form CN bonds, convert C—C bonds into C=C bonds, and increase the size of sp^2 cluster. The CN bonds are composed of C=N bonds and C—N bonds. The content of C=N bonds increases with the N ion bombardment energy increasing, but the content of C—N bonds is inversely proportional to the increase of nitrogen ion energy. In addition, C≡N bonds do not exist in the films.

Keywords: nitrogenated tetrahedral amorphous carbon, nitrogen ion, visible Raman spectrum, X-ray photoelectron spectroscopy

PACS: 68.55.-a

* Project supported by the Key Program of "3115" Science and Technology Originality Innovation Project of Shaanxi Province, China (Grant No. 2009ZDKG-29) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China.

† E-mail: hlsdy@163.com