

文章编号: 0255-8297(2001)02-0173-05

掺氮类金刚石薄膜的微观结构和 红外光学性能研究

居建华^{1,2}, 夏义本^{1,2}, 张伟丽¹, 王林军¹, 史为民¹,
黄志明², 李志锋², 郑国珍², 汤定元²

(1. 上海大学 电子信息材料系, 上海 201800;

2. 中国科学院 红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

摘要: 采用俄歇电子能谱、原子力显微镜、拉曼散射分析、傅里叶红外光谱和红外椭圆偏振光谱等设备, 对射频等离子体增强化学气相沉积法制备的掺氮类金刚石薄膜的微观结构和红外光学性能进行了研究。结果表明, 薄膜中氮含量随工艺中氮气/甲烷流量比的增加而增加并趋于饱和。光谱中 CH 键吸收峰(2859~3100 cm^{-1})逐渐消失, 而且 CNH 键(1600 cm^{-1})、C-N 键(2200 cm^{-1})和 NH 键(3250 cm^{-1})对应的红外吸收峰强度随氮含量的增加而增加。拉曼散射中 G 峰向小波数方向位移和峰值展宽的现象说明薄膜中形成了非晶的氮化碳结构, 与原子力显微镜显示的薄膜中富氮的非晶纳米颗粒相对应。偏振光谱分析认为, 富氮纳米颗粒的存在导致了薄膜在红外波段折射率由 118 降低到 116。

关键词: 掺氮类金刚石薄膜; 微观结构; 红外光学性能

中图分类号: O484.41; TN304.18 **文献标识码:** A

Microstructure and Infrared Optical Properties of the Hydrogenated Carbon Nitride Film

JU Jianhua^{1,2}, XIA Yiben^{1,2}, ZHANG Weili¹, WANG Linjun¹, SHI Weimin¹,
HUANG Zhiming², LI Zhifeng², ZENG Guozheng², TANG Dingyuan²

(1. School of Materials and Engineering, Shanghai University, Shanghai 201800, China;

2. National Lab for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese
Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: The microstructure and optical properties of nitrogen doped hydrogenated carbon DLC-N film deposited by rf plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) method were studied with the help of AFM, Raman, FTIR and IRE spectrometer. Absorption intensities of the peaks CNH (1600 cm^{-1}), CN (2200 cm^{-1}) and NH (3250 cm^{-1}) in the IR spectra increase with the ratio of flow N_2/CH_4 . Raman spectra show that the shape of D and G band of DLC-N film varies slightly with the increase of N content, which means that the main structures of N doped films are still DLC. However, Gaussian fit results show that G band widens and the peak shifts to the low wavenumber in Raman spectra because amorphous C_3N_4 structure has formed in the film. AFM topographies and LFM images of DLC-N film confirm that the amorphous C_3N_4 exists as several tens nanometer particles in the film. IRE spectra analysis results show that refractive index of the film in infrared band (2~14 μm) slightly decreases from 118 to 116 with increased nitrogen content in the films.

Key words: hydrogenated carbon nitride film; microstructure; infrared properties

收稿日期: 2000-02-03; 修订日期: 2000-05-05

作者简介: 居建华, (1959-), 男, 江苏江阴人, 副教授, 硕士

© 1995-2005 Tsinghua Tongfang Optical Disc Co., Ltd. All rights reserved.

类金刚石薄膜(DLC)中掺入氮元素的主要目的有两个: 一是寻求人工合成 C_3N_4 超硬化合物的可能性^[1], 二是对类金刚石薄膜实现掺杂^[2~5]。这两个方面的研究都将进一步拓展类金刚石薄膜在力学和场致发射光电子学方面的应用^[6]。在掺杂类金刚石薄膜的研究中人们注意到, 随着薄膜中氮元素含量的提高, 薄膜内应力降低, 附着力增加, 使薄膜厚度在超过1 μ m的条件下也能稳定存在^[7], 这一点对DLC膜的实际应用是十分重要的。然而, DLC膜内应力随掺氮量变化的微观机理还不清楚, 不同掺氮量对薄膜红外光学性能的影响也有待于进一步探讨。本文通过俄歇电子能谱、红外光谱、拉曼散射光谱、原子力显微镜和红外椭圆偏振光谱的测量分析, 讨论了不同掺氮浓度下, DLC膜的微观组成, 以及影响DLC膜内应力的微观形貌和结构特征, 同时还研究了DLC膜红外折射率的变化规律。

1 实验

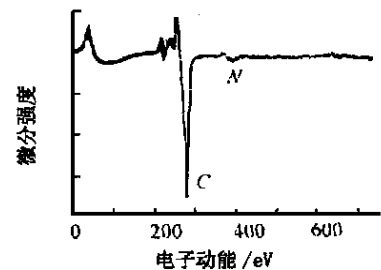
实验中, 采用磁场集聚高频等离子增强化学气相沉积法(PECVD)制备掺氮类金刚石薄膜(DLC-N), 衬底放置在带有负偏压的高频电极上, 薄膜生成过程中通过离子不断轰击促进 sp^3 键的形成, 在电极下方嵌入Nd₂B₂Fe稀土永磁体以增加等离子体集聚, 提高电极上方的等离子体密度。实验选用甲烷作碳源, 由氩气携带进入反应室, 控制氮气流量实现掺杂, 系统的反应压力为1133Pa。固定甲烷和氩气的流量和流量比(10m³/min比90m³/min), 氮气流量控制在0~100m³/min的范围内, 衬底选用[001]的硅片和抛光后的碲镉汞晶片。

DLC-N薄膜样品的成分可用PHI550ESCA δ SAM俄歇电子能谱(AES)和红外光谱来分析; 用AES中对应碳和氮的特征峰强度比来确定薄膜样品中碳氮元素的相对含量; 用红外光谱中碳氢键对应吸收峰的相对强度的变化确定薄膜中CH键含量的变化; 用原子力显微镜和拉曼散射光谱来表征DLC膜的微观结构和组成特征, 拉曼散射光源是波长为514.153nm的Ar⁺离子激光器, 功率为214mW; 红外光学参数采用红外椭圆偏振仪测量 ψ 和 Δ 的谱线, 再通过数学拟合来确定。

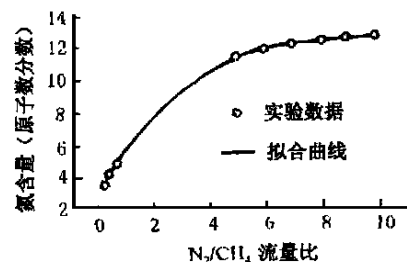
2 结果与讨论

2.1 薄膜氮含量的俄歇电子能谱表征

图1a给出了DLC-N薄膜的俄歇电子能谱(AES)。在能谱上, 峰值位置272eV和379eV分别对应C元素和N元素的特征峰。由这两个特征峰强度相对变化, 可以计算薄膜中氮的原子数分数, 结果如图1b所示, DLC膜中氮的含量随反应气体中氮气与甲烷气体流量比的增加而增加, 并趋于饱和。这结果与S. R. P. Silva等人报道的采用¹⁵N核反应分析法所得到的结论基本一致^[7]。



a) 掺氮DLC膜的俄歇电子能谱



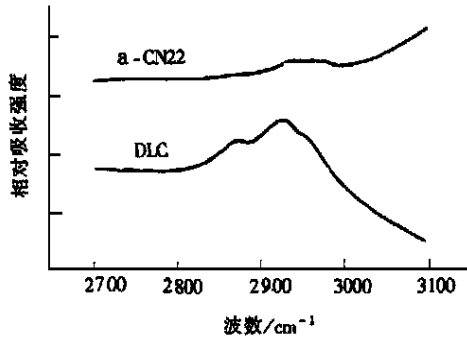
b) DLC膜中氮含量与工艺中 N_2/CH_4

图1 流量比的关系曲线

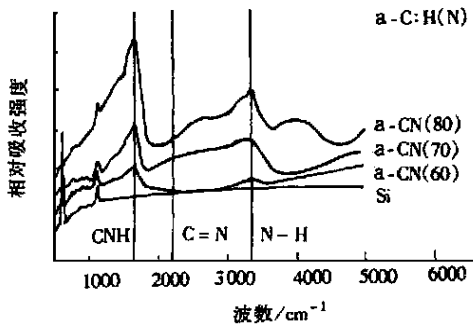
2.2 类金刚石薄膜成分的红外光谱表征

图2给出了含氮量不同的DLC膜的傅里叶红外光谱(FTIR)。其中图2a是掺氮和未掺氮的DLC膜在波数为2800~3100 cm^{-1} 范围内的红外光谱对比曲线。比较两条曲线可以知道: 在DLC膜中掺入一定量氮元素后, 碳氢键含量明显下降。图2b所示曲线为沉积在硅片上的掺氮DLC膜的红外光谱, 其中最下面的谱线是硅片的红外吸收谱, 其他谱线自下而上依次表示沉积薄膜时所用氮气的流量分别为60m³/min, 70m³/min和80m³/min。比较这组曲线可以知道: 随着掺氮量的提高, DLC膜中CNH(1600 cm^{-1}), CN(2200 cm^{-1})和NH(3250 cm^{-1})特

征吸收峰的强度呈逐渐上升趋势,这一结果与图 1b 所示的结果是一致的

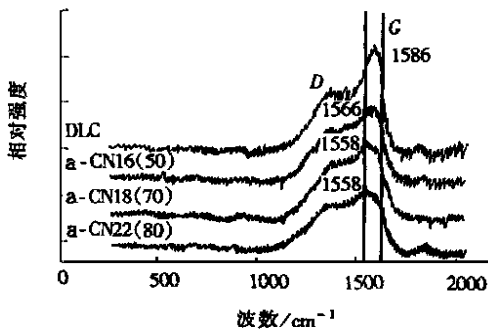


a) DLC和a-CN22样品的CH键吸收峰

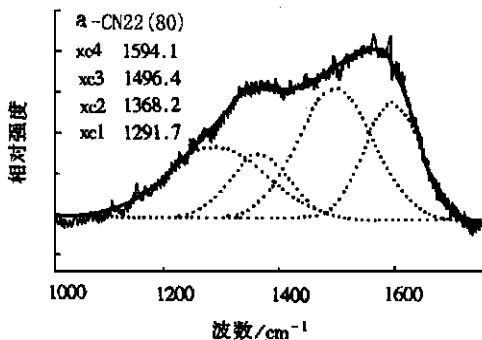


b) CNH, CN和NH键吸收峰与掺氮量的关系曲线

图2 不同氮含量的DLC膜的红外光谱



a) 不同掺氮量薄膜的Raman谱



b) a-CN22样品的Raman谱高斯拟合曲线

图3 类金刚石薄膜的Raman谱

2.3 薄膜结构的拉曼光谱表征

图3是类金刚石薄膜的拉曼(Raman)散射谱,图中4条曲线自上而下分别表示未掺氮的DLC和掺氮流量为50ml/min、70ml/min、80ml/min的DLC膜的Raman散射谱线。比较Raman谱线可以看到:表征类金刚石薄膜的D峰和G峰形状基本相同,这说明掺氮以后薄膜的基本结构没有变化。仔细观察G峰位置可以发现:掺入氮元素以后,G峰位置朝着小波数方向位移,D峰和G峰都具有展宽的趋势,一般认为这两种现象都是DLC膜中碳原子 sp^3 成分的增加^[8]。通过对D峰和G峰组成的峰包进行高斯拟合,认为D峰和G峰峰值展宽的主要原因是薄膜中存在CN键构成的 C_3N_4 非晶态成分,因为 $1594cm^{-1}$ 和 $1291cm^{-1}$ 的拟合峰对应波数位置恰好在 $B-C_3N_4$ 特征峰位置 $1593cm^{-1}$ 和 $1305cm^{-1}$ 的附近^[9]。

2.4 薄膜的原子力显微镜表面形貌表征

图4给出了未掺氮和不同掺氮量的DLC膜的原子力显微镜(AFM)表面形貌图。由图4a可见,DLC膜是由尺度在100~200nm范围内的非晶碳颗粒堆积而成的薄膜。掺入氮元素后,原来均匀的薄膜表面出现了一些向上突出的颗粒,如图4b所示。随着掺氮量的增加,突出颗粒的颗粒密度增大,尺度从几百纳米减小到几十纳米,如图4c所示。结合红外光谱和拉曼散射谱线可以看到:均匀分布的纳米颗粒是由富氮的非晶结构氮化碳组成,它与颗粒度较大的类金刚石颗粒构成了相互交织的非晶网络结构。为进一步证明这种纳米颗粒的结构与类金刚石颗粒不同,利用原子力显微镜和原子侧向力显微镜(LFM),观察了高掺氮样品的表面形貌和表征材料粘滞系数大小的原子侧向力的分布,结果表明:纳米颗粒的原子侧向力分布与其余材料相比存在着明显差异,如图4d所示。虽然LFM图象不能确认纳米颗粒的具体组分,但它揭示了纳米颗粒与本底材料结构的不同,而红外光谱和拉曼光谱的结果(如图3所示)证明,纳米颗粒确实具有富氮的非晶氮化碳结构。

由图4a的AFM形貌图看到,在尺度为几百纳米的颗粒所组成的DLC膜中,虽然颗粒尺度较为均匀,但在颗粒与颗粒之间存在着许多缝隙和孔洞;从组成薄膜的化学键角度来分析,DLC膜是由 sp^2 碳、 sp^3 碳和碳氢键构成的非晶共价网络。一定量CH键的存在,使得 sp^2 键和 sp^3 键发生畸变,因而形成

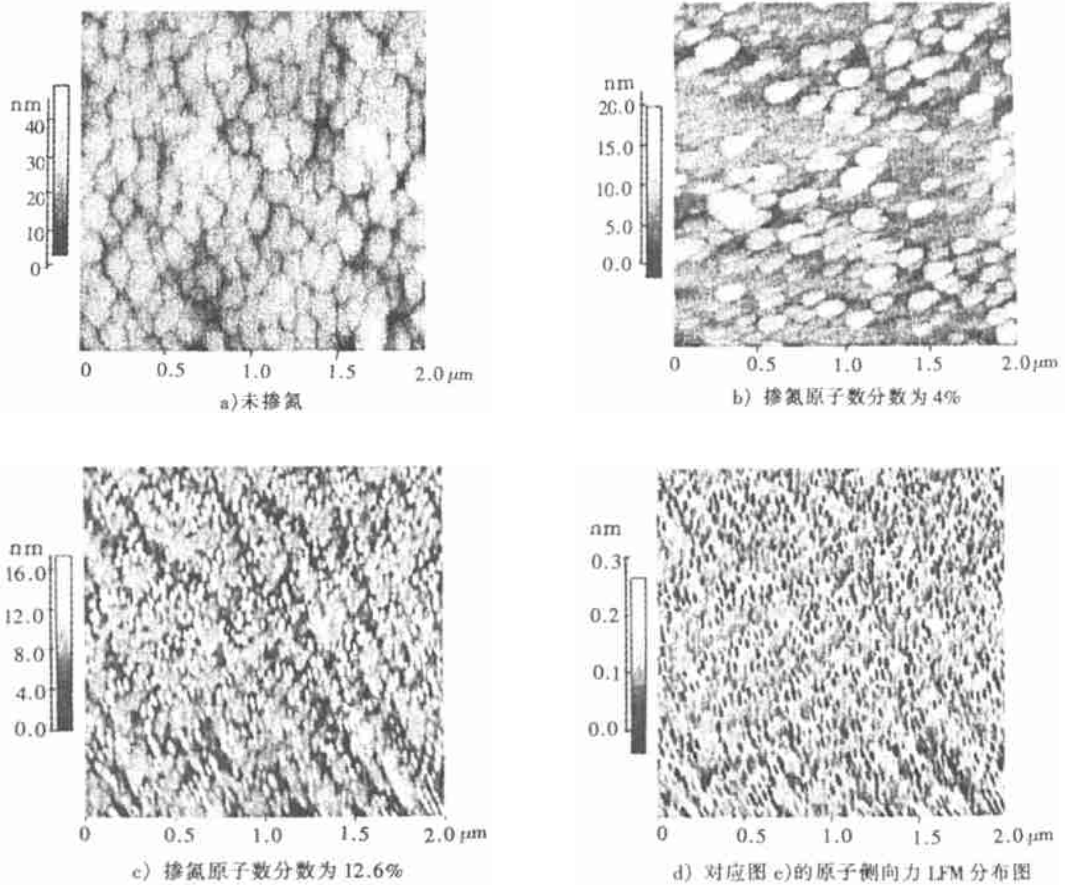


图 4 DLC 膜的AFM 表面形貌图

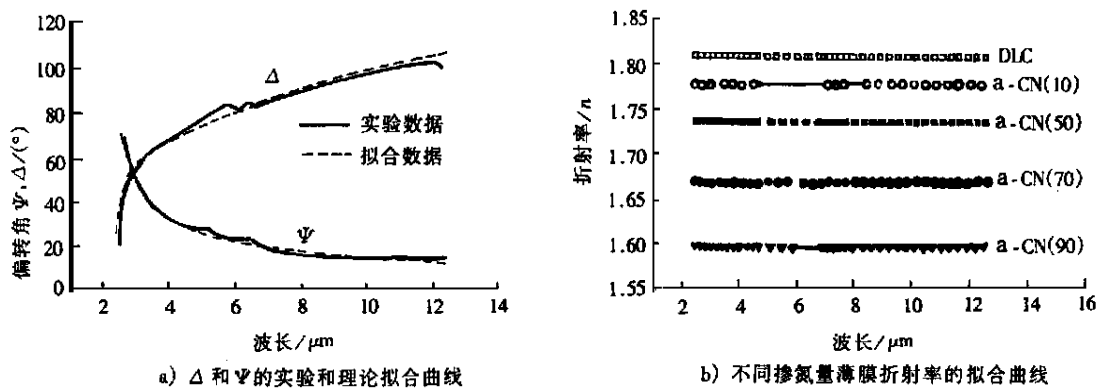


图 5 DLC 膜的红外椭圆偏振光谱

的薄膜具有较大的内应力; 薄膜中颗粒间存在的缝隙和孔洞促使薄膜内应力的积聚, 容易产生裂痕, 甚至引起破裂。由图 4b 和 c 的 AFM 形貌图看到, 掺氮的 DLC 膜是一种由几百纳米的非晶碳颗粒和几十纳米的非晶氮化碳颗粒交织而成的致密共价网络; 从化学键的角度分析, 在 sp^2 和 sp^3 碳键形成的非晶薄膜中, 由于碳氮原子尺度相近, CN 键所引起

的晶格畸变比 CH 键要小得多。利用 CN 键比 CH 键更稳定的特性, 在 DLC 膜中掺入氮元素, 减少薄膜中 CH 键的含量见图 2a, 降低薄膜的内应力从而提高了薄膜的附着力。

2.5 薄膜红外光学性能的椭圆偏振分析

掺氮量不同, 对 DLC 膜的红外光学性能的影响可以从图 5 中的红外椭圆偏振实验 (IRE) 曲线和数

学拟合结果中得到 图5a中的实线分别表示偏转角 θ 和 γ 的实验谱线, 虚线是采用空气-DLC-硅片三种介质模型理论计算的拟合结果 由图 5a 可见, 在波长为 $2\sim 14\mu\text{m}$ 范围内, 理论曲线和实验曲线基本符合, 拟合结果如图 5b 中 $n(\lambda)$ 曲线所示 图 5b 给出了不同掺氮量的薄膜折射率的拟合结果, 从拟合结果发现, 随着掺氮量的提高, DLC 膜的折射率从 1.18 降至 1.16 左右, 而薄膜的折射率基本不随波长而变化 在拟合过程中, 折射率的虚部 k 值非常小, 近似为零, 即薄膜对红外波段的光吸收系数很小 由此可见掺氮类金刚石薄膜是一种较好的红外光学薄膜

3 结论

类金刚石薄膜中的氮元素含量随工艺中氮气/甲烷比的增加而增加并趋于饱和 AFM、LFM 和拉曼分析等结果表明, 掺氮 DLC 膜是由非晶碳和非晶氮化碳交织成的共价网络结构组成, 与仅有碳氢原子组成的 DLC 膜相比, 掺氮 DLC 膜具有较高的稳定性和附着力 红外椭圆偏振光谱的拟合结果表明, 掺氮 DLC 膜的折射率虽然低于 DLC 膜, 但由于对红外波段的光吸收系数很小, 仍具有较好的红外光学性能 所以, 与 DLC 膜相比较, 掺氮类金刚石薄膜是一种附着力良好、力学性能稳定的红外光学薄膜, 具有广泛的应用前景

参考文献:

- [1] Liu A Y, Cohen M L. Prediction of new low compressibility solids[J]. Science, 1989, 245: 841 - 842
- [2] Amir D, Kalish R. Properties of nitrogen doped amorphous hydrogenated carbon films [J]. J Appl Phys, 1991, 70: 4958 - 4962
- [3] Mansour A, Ugolini D. Photoelectron spectroscopy study of amorphous $\text{a-CN}_x\text{-H}$ [J]. Phys Rev, 1993, B 47: 10201 - 10209
- [4] Schwan J, Dworschak W, Jung K, Ehrhardt H. Microstructures and mechanical properties of amorphous hydrogenated carbon/nitrogen films [J]. Diam Relat Mater, 1994, 3(7): 1034 - 1039
- [5] Schwan J, Batori V, Ulrich S, et al. Nitrogen doping of amorphous carbon thin films [J]. J Appl Phys, 1998, 84(4): 2071 - 2081
- [6] Amaratunga G A J, Silva S R P. Nitrogen containing hydrogenated amorphous carbon for thin film field emission cathodes [J]. Appl Phys Lett, 1996, 68(18): 2529 - 2531
- [7] Silva S R P, Robertson J, Amaratunga G A J, et al. Nitrogen modification of hydrogenated amorphous carbon films [J]. J Appl Phys, 1997, 81(5): 2626 - 2634
- [8] Tsai H C, Bogy D B. Characterization of diamondlike carbon films and their application as overcoats on thin film media for magnetic recording [J]. J Vac Sci Technol, 1987, A 5: 3287 - 3312
- [9] Wang E G. Research on carbon nitrides [J]. Progress in Mater Sci, 1997, 41(5): 241 - 298

下期发表论文摘要预报

亚、超高斯信号后非线性混合的盲分离

陈 阳, 何振亚

(东南大学 无线电工程系, 江苏 南京 210096)

摘 要: 研究了后非线性混合信号的盲分离 从最大似然角度推导了一般后非线性分离结构的学习公式 在前人一些工作的基础上, 提出了一种用于亚、超高斯信号后非线性混合的盲分离算法 通过对人造及自然信号的实验证实了该算法的有效性