

退火对 CN_x 薄膜光学性质的影响*

郜小勇¹⁾ 张晋敏²⁾ 凌浩¹⁾ 王松有¹⁾ 吴嘉达¹⁾ 杨月梅¹⁾ 陈良尧¹⁾

¹⁾ 复旦大学先进光子学器件和材料国家重点实验室, 上海, 200433;

²⁾ 贵州大学物理系, 贵州, 贵阳, 550025)

摘要 报道了退火对电子回旋共振 (ECR) 辅助脉冲激光溅射方法制备的 CN_x 薄膜样品光学性质的影响. X 射线衍射 (XRD) 结果显示 CN_x 薄膜基本为无定形结构, 但存在微量的多晶结构. 拉曼散射谱显示所制备的 CN_x 薄膜样品主要由 $C=N$ 、少量的 $C-C$ 和微量的 $C\equiv N$ 组成. 随着退火温度的升高, 拉曼散射谱不但在 1357cm^{-1} 附近出现了一个新峰 (新峰对应无序的 CN 键), 而且 $C=N$ 和 CN 的相对含量比随着退火温度的提高大致呈先减小后增大再减小的趋势, 从而证实在退火过程中部分 N 原子发生了迁移. 椭圆仪所测量的 CN_x 薄膜的光学常数表明退火温度对 ε_1 、 ε_2 、 n 、 k 的大小和谱线的形状均产生了显著影响. 结合拉曼散射谱可断定其原因为退火改变了 CN_x 薄膜样品的内部结构和键结构. 实验中得到的 ε_1 、 ε_2 、 n 、 k 随光子能量的变化关系可用洛伦兹色散理论得到很好解释.

关键词 椭圆光谱, 电子回旋共振, 反常色散, 拉曼散射.

EFFECT OF ANNEALING ON OPTICAL PROPERTY OF CN_x FILM*

GAO Xiao-Yong¹⁾ ZHANG Jin-Min²⁾ LING Hao¹⁾ WANG Song-You¹⁾

WU Jia-Da¹⁾ YANG Yue-Mei¹⁾ CHEN Liang-Yao¹⁾

¹⁾ State Key Lab of Advanced Photonic Devices and Materials, Fudan University, Shanghai 200433, China;

²⁾ Department of Physics, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China)

Abstract The effect of annealing on optical properties of the CN_x films prepared by electron cyclotron resonance laser pulse assisted deposition was reported. X-ray diffraction (XRD) shows that CN_x film samples have basically amorphous structure and very little amount of poly-crystalline structures. Raman Scattering spectra demonstrates that the bonds in CN_x films prepared at room temperature (RT) are mainly $C=N$ bonds, but a few $C-C$ and minim $C\equiv N$ bonds. With the annealing temperature increasing, not only appears a new peak corresponding to disordered CN bond near 1357cm^{-1} in Raman Scattering spectra, but also the comparable accumulations between $C=N$ and $C-N$ bonds roughly tend to decrease at first, then increase and then decrease again. It proves that partial hydrogen atoms in the samples are migrated or escaped from the samples. The optical constants of CN_x film samples measured by scanning ellipsometry demonstrate that annealing has a pronounced effect on ε_1 、 ε_2 、 n 、 k and spectra shape, which is due to the change of the internal and bonding structures caused by annealing in the light of Raman Scattering spectra. The dependence of ε_1 、 ε_2 、 n and k obtained in experiments on photon energy can be explained by Lorentz dispersion theory.

Key words ellipsometry, electron cyclotron resonance, abnormal dispersion, Raman scattering.

引言

自从 A. Y. Liu 和 M. L. Cohen^[1,2] 预言 $\beta-C_3N_4$ 相的硬度接近甚至大于金刚石的硬度以来, CN_x 薄膜在理论和实验方面都得到了很大重视. 然而采用多种技术制备的碳氮样品中含 N 量远远低于

57at. % (目前为止报道的 N 最高体含量为 48%), 此外还发现 20% ~ 40% 含氮量的 CN_x 薄膜除了具有高的硬度外, 还具有显著的弹性^[3], 这表明 CN_x 薄膜除了存在 $\beta-C_3N_4$ 相外, 还存在其它的相或键结构 (sp^2 、 sp^1). 由于 CN_x 中可能同时存在四面体的 sp^3 、三角形的 sp^2 和线形的 sp^1 杂化键, 使得 CN_x 薄

* 国家自然科学基金 (批准号 69878003) 资助项目
稿件收到日期 2002-08-11, 修改稿收到日期 2002-09-11

* The project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 69878003)

Received 2002-08-11, revised 2002-09-11

膜的结构和成键情况非常复杂,这一点有别于其它的非定形薄膜(如 Si、Ge 等).但这却为调制 CN_x 薄膜的电学、光学性质提供了便利.近年来,与应用有关的 CN_x 薄膜特性(如组成、化学键结构、电学性质等)已采用不同的方法进行了详细研究^[4-7],而其光学方面的性质还尚待研究.本文研究的焦点集中在 CN_x 薄膜的光学性质以及退火对其光学性质的影响上.与报道的 CN_x 薄膜数据的相比,证实了不同的制备技术对薄膜的光学性质和结构影响很大.

1 实验

本实验所采用的 CN_x 薄膜样品是采用电子回旋共振(ECR)辅助脉冲激光溅射方法制备的.利用脉冲激光在高纯氮气(纯度 > 99.999%)进行回旋共振放电的等离子体环境中烧蚀石墨靶,从而在抛光的(100)单晶硅片上制备 CN_x 薄膜样品.其中激光脉冲的波长为 532nm,脉宽 5ns,脉冲能量约 100mJ,频率 10MHz,背景真空约 8×10^{-4} Pa,放电工作气压约 5×10^{-2} Pa,沉积时间为 1h,厚度约为 1 μ m,可以避免光学测量中的干涉现象.样品在不同的温度下退火,退火的真空度为 4×10^{-3} Pa. CN_x 薄膜的结构采用 X 射线衍射(XRD)测量,光学常数采用扫描式椭圆仪测量,能量范围为 1.5~4.5eV.

2 实验结果和讨论

X 射线衍射结果表明所有 CN_x 薄膜样品基本为无定形结构,但存在微量的多晶结构.图 1 为不同退火温度下的拉曼散射谱.室温下 CN_x 薄膜样品主要由

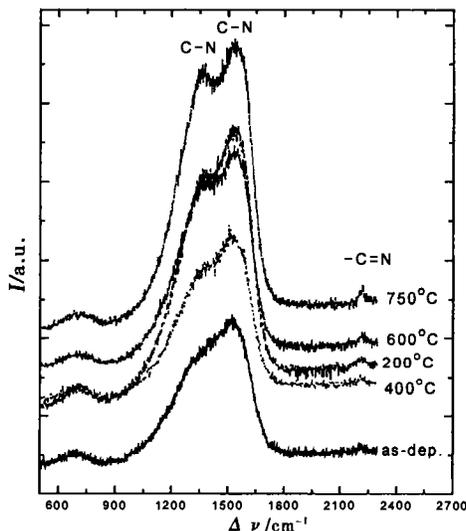


图 1 不同退火温度下的 CN_x 薄膜的拉曼散射谱
Fig. 1 The Raman Scattering spectra of CN_x films at different annealing temperature

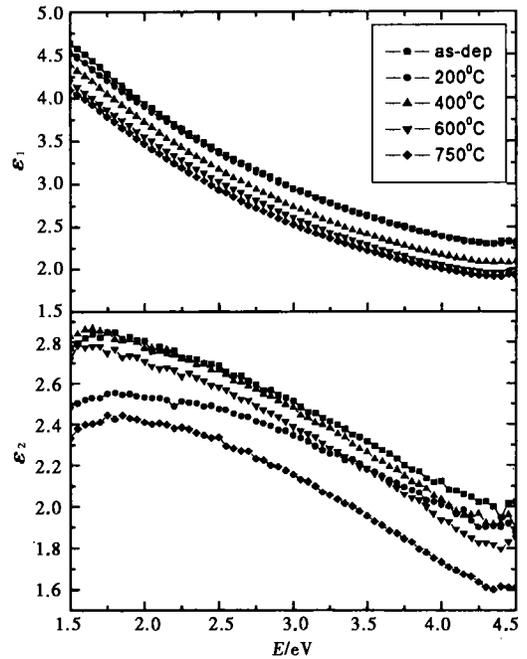


图 2 不同退火温度下的 CN_x 薄膜的介电函数谱
Fig. 2 The spectra of dielectric function of CN_x films at different annealing temperature

$C=N$ (graphitic ring)、少量的 $C-C$ (graphite-like) 和微量的一 $C\equiv N$ (terminating) 键组成,在拉曼散射谱中 $C=N$ 和 $C\equiv N$ 分别对应 1535cm^{-1} 和 2210cm^{-1} 处的峰.此外在 715cm^{-1} 附近出现的峰对应于一类石墨结构.随着退火温度的升高,在拉曼散射谱 1357cm^{-1} 处出现了一新峰. Kaufman^[8] 等人证实新峰对应于无序的 CN 键,并且随着退火温度的升高,峰愈发明显.由 $C=N$ 和 CN 所对应的峰高,通过计算可得到 $C=N$ 和 CN 在 CN_x 薄膜样品中的相对含量.计算结果表明随着退火温度的升高, $C=N$ 和 CN 的相对含量比大致呈先减小,后增大,再减小的趋势.这说明随着退火温度的升高 (< 200 $^{\circ}\text{C}$), CN 开始出现, $C=N$ 和 CN 的相对含量比减小;当退火温度 > 200 $^{\circ}\text{C}$ 后,由于部分 $C\equiv N$ 断裂,转化成 $C=N$,造成 $C=N$ 和 CN 的相对含量比开始增大;随着退火温度进一步升高 (> 400 $^{\circ}\text{C}$),部分 N 原子脱离了 $C=N$ 的束缚,在样品中发生了迁移,形成 CN 键或以氮气分子的形式逃离了样品,造成 $C=N$ 和 CN 的相对含量比开始减小,同时样品结构更加趋向无序.图 2 为不同退火温度下 CN_x 薄膜的介电函数谱.从图 2 可以看出在 1.5~4.5eV 能量区间, ϵ_1 随光子能量的增加和退火温度的升高而减小.当退火温度 < 200 $^{\circ}\text{C}$ 时,与常温比较 ϵ_1 变化很小,随着退火温度的进一步升高 (< 400 $^{\circ}\text{C}$), ϵ_1 减小幅度加大,但当退火温度 >

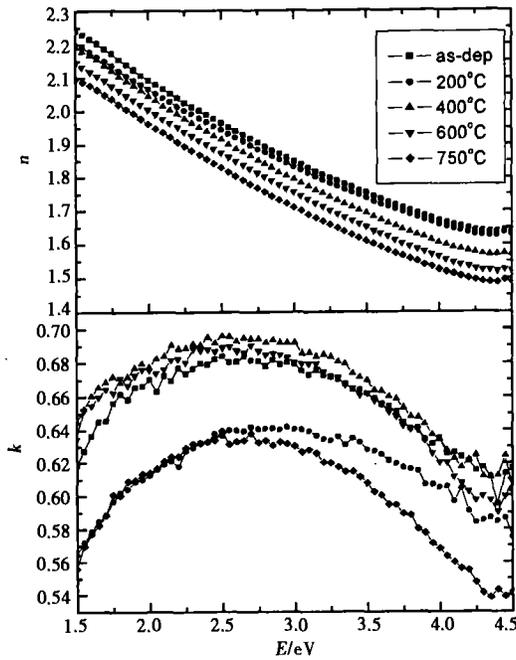


图3 不同退火温度下的 CN_x 薄膜的折射率和消光系数谱
Fig.3 The spectra of refractive index and extinctive coefficient of CN_x films at different annealing temperature

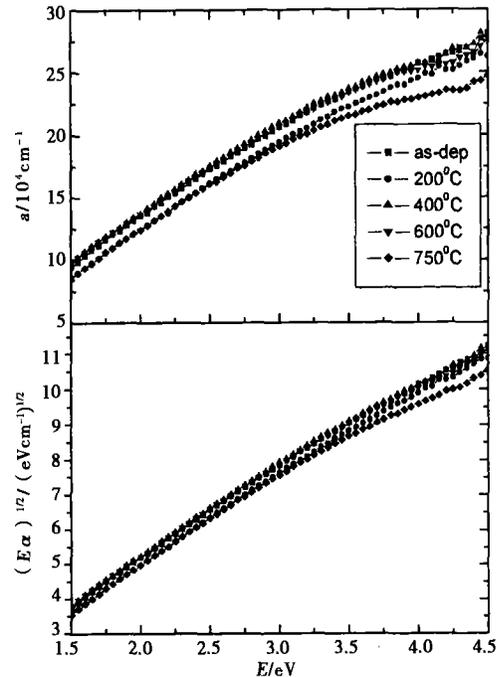


图4 不同退火温度下的 CN_x 薄膜的吸收谱及 Tauc 谱
Fig.4 The spectra of absorption coefficient α and Tauc of CN_x films at different temperature

600℃时, ϵ_1 几乎不再随退火温度而变化. 从图2可以看出, 当退火温度 < 200℃ 时, 随退火温度的升高 ϵ_2 先减小; 当退火温度 > 200℃, ϵ_2 随退火温度的升高而增大; 当退火温度 > 400℃, ϵ_2 随退火温度的升高而减小且减小幅度逐步增大. 由于 ϵ_2 与吸收有关, 因此吸收系数 α 、消光系数 k 和 ϵ_2 应与退火温度有相同的变化趋势. 由拉曼散射谱得出的结论, 我们把吸收系数 α 、消光系数 k 和 ϵ_2 随着退火温度的升高 (< 200℃) 而减小归结于 CN 的形成; 把吸收系数 α 、消光系数 k 和 ϵ_2 随着退火温度的升高 (< 400℃) 而增大归结于由部分 C≡N 断裂转化为 C=N, 从而增大了 CN_x 薄膜样品中的 C=N 含量; 把吸收系数 α 、消光系数 k 和 ϵ_2 随着退火温度的升高 (> 400℃) 而减小归结于由于部分 N 原子脱离了 C≡N 的束缚, 在样品中发生了迁移, 形成 CN 键或以氮气分子的形式逃离了样品, 造成无序的 CN 键的含量的增加和 C≡N 键的含量相应减小. 我们预示由无序的 CN 键构成的结构其吸收系数 α 比较小. 图3为不同退火温度下的 CN_x 薄膜的折射率和消光系数谱. 图3的明显特征是在 1.5 ~ 4.5 eV 能量区间 CN_x 薄膜呈现反常色散. 消光系数 k 随光子能量的变化类似 ϵ_2 , 且极值的位置随退火的不同略有不同, 基本在 2.5 eV 附近.

实验中获得的 ϵ_1 、 ϵ_2 、 n 、 k 随光子能量的变化关系可用洛伦兹色散理论解释. 根据洛伦兹色散理论^[10]可得:

$$\epsilon_1(\omega) = \frac{\omega_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}, \quad (1)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}, \quad (2)$$

$$n^2(\omega) - k^2(\omega) = \epsilon_1(\omega), \quad (3)$$

$$2n(\omega)k(\omega) = \epsilon_2(\omega). \quad (4)$$

由式(1)~(4)联立计算可知, 当 $\omega \approx \omega_0$ 即处于共振吸收区时, 代表吸收的光学量 $\epsilon_2(\omega)$ 、 $k(\omega)$ 达到极大值. 在该区内折射率由正常色散变为反常色散, 消光系数 k 、 ϵ_2 先增大后减小, 与实验结果一致.

根据测量的消光系数谱, 利用公式 $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$ 可以获得吸收系数 α , 其中 λ 为波长. E_{04} 能量定义为 $\alpha = 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ 时所对应的光子能量, 光学带宽 E_{Tauc} 可通过 Tauc 公式 $(\alpha hv)^{1/2} = B(hv - E_{\text{Tauc}})$ 获得, 其中 B 称为边宽参数, 它的大小反映了样品中位错的多少, 值越大表示位错越少.

图4为计算的不同退火温度下的 CN_x 薄膜的吸收系数谱及 Tauc 谱. 由图可知 α 随退火温度的升高而减小. 且在 1.5 ~ 4.5 eV 能量区间均大于 10^4 cm^{-1} ,

E_{04} 约为 1eV, 这与 M. F. Plass^[9] 采用感应耦合等离子体技术沉积的 CN_x 薄膜样品差别很大. 其报道的 E_{04} 约为 2.5eV, 并且在同样的能量区间内, ECR 制备的样品的吸收系数 α 比文献[9]报道的大一个数量级. 从常温到 750℃ 退火, 拟和出的 E_{Tauc} 和 B 分别为 0.1796eV, 286.108 (cmeV)^{-1/2}; 0.2106eV, 278.93367 (cmeV)^{-1/2}; 0.1219eV, 280.0673 (cmeV)^{-1/2}; 0.1300eV, 280.0667 (cmeV)^{-1/2}; 0.2366eV, 283.6855 (cmeV)^{-1/2}, 远远小于 M. F. Plass 所得到的 $E_{Tauc} = 2.1$ eV 和 $B = (1 \sim 2) \times 10^5$ (cmeV)^{-1/2}, 这说明用回旋共振制备的 CN_x 薄膜存在 3 个吸收结构: $\pi - \pi^*$ 带间跃迁, $E_{pi} = 5.5$ eV; $\sigma \times \pi$ 体等离子体振荡, $E_{pi} = 22.5$ eV; EELS 研究发现的另一个带间跃迁, $E_{pi} = 13.2$ eV. 由于扫描式的椭偏仪的能量区间为 1.5 ~ 4.5eV, 所以带间跃迁的吸收峰在实验中测不到, 须采用其它测量手段.

3 结论

利用 X 射线衍射、拉曼散射谱和椭偏仪研究了退火对 ECR 制备的 CN_x 薄膜样品的光学性质的影响. X 射线衍射 (XRD) 结果显示 CN_x 薄膜基本为无定形结构, 但存在微量的多晶结构. 拉曼散射谱表明随着退火温度的升高, 不但在 1357cm⁻¹ 附近出现了一个新峰 (对应无序的 C—N 键), 而且 C=N 和 CN 的相对含量比随着退火温度的升高大致呈先减小, 再增大, 再减小的趋势. 表征样品吸引的 ϵ_2 、 k 、 α 随退火温度的升高 (< 200℃) 而减小归结于 CN 的形成; 随退火温度的升高 (< 400℃) 而增大归结于由于部分 C=N 断裂转化为 C=N, 从而增大了 CN_x 薄膜样品中的 C=N 含量; 随着退火温度的升高 (> 400℃) 而减小归结于由于部分 N 原子脱离了 C=N 的束缚, 在样品中发生了迁移, 形成 CN 键或以氮气分子的形式逃离了样品, 造成无序的 CN 键的含量的增加和 C=N 键的含量相应减少而减小. 预示由无序的 CN 键构成的结构的吸收系数 α

比较小. ϵ_1 和 n 与退火温度的变化关系本质还不十分清楚, 需要做进一步研究. ϵ_1 、 ϵ_2 、 n 、 k 随光子能量的变化关系可用洛伦兹色散理论^[10] 解释. 实验值 E_{Tauc} 、 B 、 E_{04} 于文献报道的差别很大, 主要是由于不同的样品制备方法所制备的样品的内部结构和键结构差别很大的缘故, 从而证实不同的沉积条件对 CN_x 薄膜样品的光学性质影响很大.

REFERENCES

- [1] Liu A Y, Cohen M L. Prediction of new low compressibility Solids. *Science*, 1989, **245**: 841—842
- [2] Liu A Y, Cohen M L. Structure properties and electronic structure of low-compressibility materials: β - Si_3N_4 and Hypothetical β - C_3N_4 . *Phys. Rev. B*, 1990, **41**: 10727—10734
- [3] Siöström H, Stafström S, Boman M, et al. Superhard and Elastic carbon nitride thin films having fullerene like microstructure. *Phys. Rev. Lett.*, 1995, **75**: 1336—1339
- [4] Popov C, Plass M F, Bergmaier A, et al. Synthesis of carbon nitride films by low-power inductively coupled plasma-activated transport reactions from a solid carbon source. *Appl. Phys. A*, 1999, **69**: 241—244
- [5] Popov C, Plass M F, Kassing R, et al. Plasma chemical vapor deposition of thin carbon nitride films utilizing transport reactions. *Thin Solid Films*, 1999, **355/356**: 406—411
- [6] Popov C, Plass M F, Zambov L M, et al. Physical properties of carbon nitride films synthesized using atomic transport reactions. *Surf. Coat. Technol.*, 2000, **125**: 278—283
- [7] Popov C, Plass M F, Zambov L M, et al. Application-relevant characterization of magnetron-sputtered carbon nitride Films. *Diam. Relat. Mater.*, 1999, **8**: 1857—1862
- [8] Kaufman J H, Metin S, Saperstein D D. Symmetry breaking in nitrogen-doped amorphous carbon: infrared observation of the Raman-active G and D bonds. *Phys. Rev. B.*, 1989, **39**: 13053—13060
- [9] Plass M F, Popov C, Ivanov B, et al. Correlation between photoluminescence, optical and structural properties of amorphous nitrogen-rich carbon nitride films. *Appl. Phys. A*, 2001, **72**: 21—27
- [10] Lorentz H A. *The Theory of Electrons*. Leipzig: BG Teubner Publisher, 1909