

Komposisi Ikatan Kimia dan Mekanisme Pertumbuhan Filem Nipis $a\text{-CN}_x$ oleh Teknik rf-PECVD Suhu Rendah

(Chemical Bonding Composition and Growth Mechanism of $a\text{-CN}_x$ Thin Films by Low-Temperature rf-PECVD Technique)

SITI AISYAH ABD AZIZ & ROZIDAWATI AWANG*

ABSTRAK

Dalam kajian ini, filem nipis karbon nitrida amorfus ($a\text{-CN}_x$) telah dimendapkan menggunakan teknik pemendapan wap kimia secara peningkatan berfrekuensi radio, (radio-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition, rf-PECVD). Sampel disediakan pada suhu substrat yang berbeza iaitu pada 80, 100, 120, 150 dan 180 °C dan kesannya ke atas morfologi, kadar pemendapan serta komposisi ikatan kimia sampel dikaji. Seterusnya, mekanisme pertumbuhan filem nipis $a\text{-CN}_x$ daripada campuran gas asetilena (C_2H_2) dan nitrogen (N_2) dicadangkan. Ketebalan filem nipis dan morfologi filem nipis $a\text{-CN}_x$ diciri menggunakan mikroskop elektron imbasan pancaran medan (field emission scanning electron microscopy, FESEM). Manakala komposisi ikatan kimia diperoleh daripada pencirian menggunakan spektroskopi infra-merah jelmaan Fourier (Fourier transform infrared spectroscopy FTIR). Morfologi filem nipis $a\text{-CN}_x$ kelihatan seperti kobis bunga yang padat dan butiran yang seragam. Manakala sampel yang dimendapkan pada suhu 100 dan 180 °C menunjukkan struktur butiran bersaiz nano pada keseluruhan permukaan filem. Kadar pemendapan filem nipis $a\text{-CN}_x$ maksimum pada suhu pemendapan 120 °C dan minimum pada 180 °C. Secara keseluruhannya, semua sampel menunjukkan kehadiran ikatan C-N, C=C, C=N, C≡N, C-H dan N-H/O-H iaitu ikatan yang berpadanan wujud dalam filem nipis $a\text{-CN}_x$. Dalam kajian ini, mekanisme pertumbuhan filem nipis $a\text{-CN}_x$ membincangkan pembentukan C-H, C-N dan keluaran sampingan HCN hasil daripada penguraian gas C_2H_2 dan N_2 . Pertumbuhan filem $a\text{-CN}_x$ juga disebabkan tindak balas kinetik semasa proses pemendapan iaitu penjerapan spesies karbon dan nitrogen pada permukaan pertumbuhan filem dan nyahjerapan spesies nitrida tepu, kesan daripada spesies bertenaga serta mobiliti spesies yang tinggi pada permukaan pertumbuhan. Maka, komposisi ikatan kimia dan kadar pemendapan filem dipengaruhi oleh keseimbangan antara molekul CN dengan atom C dan N mencapai permukaan pertumbuhan filem.

Kata kunci: FTIR; morfologi; saiz nano

ABSTRACT

In this study, amorphous carbon nitride ($a\text{-CN}_x$) thin films were deposited using radio-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (rf-PECVD) technique. Samples were prepared at different substrate temperatures of 80, 100, 120, 150, and 180 °C and the effect on morphology, deposition rate and chemical bonding composition were studied. Next, the growth mechanism of $a\text{-CN}_x$ thin films using acetylene (C_2H_2) and nitrogen (N_2) as gas precursor. Film thickness and morphology of $a\text{-CN}_x$ thin film were characterized using field emission scanning electron microscopy, (FESEM). while the chemical bonding composition was obtained using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The morphology of the $a\text{-CN}_x$ thin film looks like a uniform structural shape of a cauliflower. Whereas samples deposited at 100 and 180 °C show nanosize granular structure on the entire surface of the film. Maximum deposition rate of $a\text{-CN}_x$ thin films at deposition temperature of 120 °C and minimum at 180 °C. Overall, all samples show the presence of C-N, C=C, C=N, C≡N, C-H and N-H/O-H bonds, which are the corresponding bonds present in $a\text{-CN}_x$ thin films. In this study, the growth mechanism of $a\text{-CN}_x$ thin films discusses the formation of C-H, C-N and HCN by-products resulting from the decomposition of C_2H_2 and N_2 gas. The growth of $a\text{-CN}_x$ films was also due to the kinetic reactions during the deposition process: the adsorption of carbon and nitrogen species on the surface of the film growth and the desorption of saturated nitride species, caused by energetic species, and the high mobility of the species on the growth surface. Thus, the chemical bonding composition and deposition rate of the film is influenced by the equilibrium between the CN molecules and the C and N atoms reaching the film growth surface.

Keywords: FTIR; morphology; nano size

PENGENALAN

Filem nipis karbon nitrida amorfus, ($a\text{-CN}_x$) adalah bahan yang menarik untuk dikaji disebabkan mempunyai sifat

elektrik dan optik seperti kekonduksian elektrik yang berubah-ubah dan jurang optik yang sesuai untuk peranti elektronik dan sensor kelembapan (Awang et al. 2018;

Kaneko et al. 2017; Kayed 2019). Filem nipis a-CN_x boleh dihasilkan daripada pelbagai teknik pemendapan seperti elektron siklotron resonans gelombang mikro (Sawahata et al. 2014), percikan magnetron (Cometto et al. 2018) dan pemendapan wap kimia secara peningkatan plasma (PECVD) (Aziz et al. 2017a). Dalam kajian ini, teknik rf-PECVD digunakan untuk menghasilkan filem nipis a-CN_x kerana boleh menghasilkan luas pemendapan besar yang homogen dan menyeluruh, kadar pemendapan yang tinggi (Kim et al. 1997) dan suhu substrat yang rendah (Khanis et al. 2013). Teknik ini juga mempunyai kelebihan dalam menghasilkan lekatan filem yang baik pada substrat dan ketebalan yang seragam serta menghasilkan filem yang bebas kecacatan dan lompong berbanding teknik-teknik yang lain (Ritikos et al. 2009). Parameter pemendapan seperti suhu substrat (Mao et al. 2018), kuasa rf (Aziz et al. 2017b) dan tekanan pemendapan (Purhanudin & Awang 2016) mempunyai kesan yang ketara ke atas sifat-sifat filem nipis a-CN_x yang dihasilkan daripada teknik PECVD seperti mempengaruhi pembentukan morfologi filem (Aziz et al. 2013). Selain daripada itu, penyebatan nitrogen ke dalam filem juga mempengaruhi keadaan hibridisasi dan penggantian fasa sp²C kepada fasa sp³C dalam struktur filem (Kayed 2018). Penggabungan nitrogen dalam filem nipis CN_x juga mewujudkan ikatan kimia dalam rangkaian karbon yang lebih stabil dan mengakibatkan pengurangan tekanan dalam struktur filem dan penurunan rintangan elektrik (Ray et al. 2014). Ciri-ciri yang dipertingkatkan ini menjadikan filem tipis CN_x sebagai bahan yang berpotensi untuk aplikasi elektronik.

Motivasi utama kajian ini adalah untuk mengkaji kesan suhu substrat terhadap kadar pemendapan dan komposisi ikatan kimia filem nipis CN_x yang dimendapkan menggunakan teknik rf-PECVD pada suhu rendah. Selanjutnya mencadangkan mekanisme pertumbuhan filem nipis a-CN_x daripada campuran gas asetilena (C₂H₂) dan nitrogen (N₂) menggunakan teknik rf-PECVD.

Beberapa kajian terdahulu mendapati bahawa peningkatan suhu substrat menyebabkan penurunan kandungan N dalam filem nipis a-CN_x yang dihasilkan (Sjöström et al. 1996). Kekurangan kandungan N dalam pertumbuhan filem nipis a-CN_x pada suhu pemendapan tertentu mungkin disebabkan oleh penyerapan spesies C≡N dan C=NH daripada permukaan pertumbuhan. Fenomena ini terjadi dengan pembentukan molekul sianogen (C₂N₂) meruap sehingga mengakibatkan kekurangan nitrogen dalam filem (Hsu & Hong 1999).

KAEDAH UJI KAJI

Dalam kajian ini, filem nipis karbon nitrida amorfus (a-CN_x) dimendapkan di atas substrat kuarza menggunakan sistem rf-PECVD yang dibina sendiri dengan konfigurasi elektrod plat selari. Campuran gas asetilena (C₂H₂) dan nitrogen (N₂) digunakan sebagai gas pelopor. Gambar rajah skematik kebuk

pemendapan ditunjukkan dalam Rajah 1. Filem nipis a-CN_x dimendapkan pada suhu substrat berbeza iaitu 80, 100, 120, 150 dan 180 °C pada kuasa rf 70 W selama 45 min. Tekanan pemendapan dan jarak elektrod, masing-masing ditetapkan pada 0.8 mbar dan 1 cm. Sebelum proses pemendapan dilakukan, substrat didedahkan kepada rawatan plasma hidrogen dengan kadar aliran hidrogen 50 sccm selama 10 min, dan kuasa rf ditetapkan pada 50 W. Rawatan hidrogen dilakukan bertujuan menghilangkan bendasing pada permukaan substrat dan memastikan lekatan filem nipis yang lebih baik pada permukaan substrat. Mikroskop Elektron Imbasan Pancaran Medan (FESEM) digunakan untuk pencirian morfologi dan ketebalan filem. Untuk mengukur ketebalannya, sampel filem nipis dipotong dan ukuran ketebalan dicerap daripada sisi tepi sampel. Daripada nilai ketebalan tersebut, kadar pemendapan dihitung (nm/min). Manakala komposisi ikatan kimia diperoleh daripada pencirian menggunakan FTIR.

HASIL DAN PERBINCANGAN

Rajah 2 menunjukkan mikrograf FESEM filem nipis a-CN_x yang dimendapkan pada suhu pemendapan yang berbeza 80-180 °C dengan skala pembesaran/magnifikasi 30000 k×. Secara keseluruhannya, sampel filem nipis a-CN_x yang disediakan pada suhu pemendapan 80, 120 dan 150 °C menunjukkan struktur seperti kobis bunga yang padat dan butiran yang seragam dengan saiz butiran sekitar 20-50 nm. Manakala sampel yang dimendapkan pada suhu 100 dan 180 °C menunjukkan struktur butiran bersaiz 5 nm pada keseluruhan permukaan filem.

Rajah 3 menunjukkan kesan suhu pemendapan kepada kadar pemendapan filem nipis a-CN_x. Daripada rajah tersebut, kadar pemendapan filem nipis a-CN_x yang dimendapkan pada suhu 120 °C adalah yang tertinggi manakala sampel yang dimendapkan pada suhu 180 °C menunjukkan kadar pemendapan terendah berbanding sampel lain. Menggunakan teknik rf-PECVD, spesies reaktif di dalam plasma untuk berlakunya pemendapan adalah terdiri daripada ion dan radikal hidrokarbon yang terbentuk daripada penguraian gas prekursor iaitu C₂H₂ dan N₂ serta tindak balas sekunder radikal (Yasuda & Hirotsu 1978) dengan molekul C₂H₂ dan N₂. Spesies reaktif di dalam plasma memainkan peranan penting dan menyumbang kepada pertumbuhan filem. Dalam kajian ini, kadar pemendapan yang perlahan berlaku pada suhu pemendapan yang rendah <100 °C adalah disebabkan suhu substrat mempengaruhi mobiliti permukaan yang berkesan kepada prekursor untuk mencapai tapak nukleasi semasa pemendapan. Kadar pemendapan tertinggi adalah pada suhu pemendapan 120 °C. Namun begitu, apabila suhu pemendapan ditingkatkan melebihi 120 °C, kadar pemendapan filem mulai berkurang. Pada suhu tersebut, hakisan boleh berlaku hasil daripada pembedilan ion dan mengganggu proses pemendapan. Keadaan ini dikenali sebagai proses punaran hidrogen pada permukaan filem nipis a-CN_x yang menyebabkan kadar pemendapan

berkurang walaupun adanya mobiliti permukaan yang berkesan. Selain daripada itu, Rodil et al. (2003) menemukan kewujudan hidrogen sianida (HCN) pada suhu pemendapan yang tinggi. Oleh itu, dalam kajian ini, kestabilan spesies HCN turut menyebabkan penurunan kadar pemendapan terutama selepas suhu pemendapan melebihi 120 °C.

Rajah 4 menunjukkan spektrum FTIR filem nipis a-CN_x yang disediakan pada suhu pemendapan yang berbeza. Spektrum tersebut dikelaskan kepada tiga kelompok utama iaitu kelompok I, II dan III pada julat nombor gelombang 1000 hingga 4000 cm⁻¹.

Rajah 5 menunjukkan spektrum FTIR filem nipis a-CN_x fokus kepada kelompok I iaitu pada julat nombor gelombang sekitar 1300-1800 cm⁻¹. Berdasarkan rajah tersebut, jalur getaran pada julat nombor gelombang 1350-1400 cm⁻¹ menunjukkan ikatan C-N (fasa sp³). Manakala pada julat nombor gelombang 1400-1500 dan 1500-1800 cm⁻¹ masing-masing menunjukkan ikatan C=C dan C=N (fasa sp²). Jalur C-N bertindih dengan jalur karbon ketakateraturan (jalur D) pada nombor gelombang 1360 cm⁻¹ manakala jalur C=N bertindih dengan jalur karbon sp² grafit (jalur G) iaitu pada nombor gelombang 1600 cm⁻¹ sama seperti yang dilaporkan oleh Yu et al. (2002).

Daripada rajah tersebut, secara keseluruhannya, filem nipis a-CN_x yang dimendapkan pada suhu pemendapan 100 °C menunjukkan keamatan puncak C-N, C=C dan C=N tertinggi berbanding sampel lain. Pembentukan ikatan C=N dalam filem nipis a-CN_x adalah disebabkan oleh pembedilan ion N⁺ semasa pemendapan. Tetapi apabila suhu tinggi, ion N⁺ berkurang kerana cenderung kepada pembentukan molekul C₂N₂ (Hsu & Hong 1999). Maka, kajian ini turut mendapati keamatan ikatan C=N berkurang apabila suhu ditingkatkan melebihi 100 °C.

Rajah 6 menunjukkan jalur penyerapan pada 2100-2250 cm⁻¹ berpadanan dengan mod regangan ikatan C≡N (fasa sp¹). Berdasarkan rajah tersebut, didapati sampel yang dimendapkan pada suhu 100 °C menunjukkan keamatan puncak C≡N yang paling tinggi berbanding sampel lain. Menurut Hammer et al. (1997), puncak C≡N muncul daripada rantaian mengandungi nitrogen dan ikatan C berganda serta penamatan kumpulan nitril. Keamatan puncak ikatan C≡N berkurang apabila suhu pemendapan ditingkatkan melebihi 100 °C. Hal ini mungkin disebabkan kebarangkalian pelanggaran molekul nitrogen yang rendah dalam persekitaran plasma. Oleh itu, molekul nitrogen akan bertindak balas dengan permukaan filem sebagai molekul N₂ disebabkan kepekatan setempat nitrogen yang tinggi dalam kawasan terkesan. Selain itu, pengurangan keamatan puncak C≡N pada suhu yang tinggi mungkin disebabkan nyahjerapan spesies C≡N dan C=N daripada permukaan filem membentuk molekul C₂N₂ meruap dan mengakibatkan kekurangan nitrogen dalam filem sama seperti yang dilaporkan oleh Hsu dan Hong (1999). Hasil yang sama diperoleh oleh Bousetta et al. (1994) dan Kundoo et al. (2003).

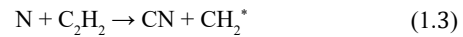
Rajah 7 menunjukkan kelompok III yang terdiri daripada kumpulan hidroksil iaitu mod regangan C-H dan ikatan getaran meregang N-H/O-H pada julat nombor gelombang antara 2900-3800 cm⁻¹. Kelompok tersebut menunjukkan keamatan puncak kumpulan C-H yang kuat dan jalur kumpulan N-H yang lebar. Berdasarkan rajah tersebut, filem nipis a-CN_x yang dimendapkan pada suhu pemendapan 100 °C menunjukkan keamatan puncak N-H/O-H paling tinggi berbanding sampel lain. Namun, keamatan puncak C-H yang tertinggi adalah pada sampel yang dimendapkan pada suhu pemendapan 120 °C. Ini menunjukkan filem nipis CN_x bercampur dengan a-C:H terhidrogen dan mempunyai isi padu a-C:H tertinggi dalam filem nipis yang dimendapkan pada suhu pemendapan 120 °C. Peningkatan kesan pembedilan ion apabila suhu pemendapan meningkat menyebabkan peningkatan kesan punaran H dan pertambahan bilangan radikal aktif dalam plasma menyumbang kepada pengurangan keamatan ikatan C-H dan N-H. Kesan punaran ini juga memberi kesan yang ketara kepada ketebalan filem nipis filem a-CN_x yang disediakan dalam kajian ini.

Secara keseluruhannya, semua sampel menunjukkan kehadiran ikatan C-N, C=C, C=N, C≡N, C-H dan N-H/O-H iaitu ikatan yang berpadanan wujud dalam filem nipis a-CN_x. Sampel yang dimendapkan pada suhu 100 °C menunjukkan keamatan transmisi puncak C-N, C=N, C≡N, C=C dan N-H adalah yang tertinggi berbanding sampel lain. Keamatan transmisi berkurang apabila suhu pemendapan ditingkatkan melebihi 100 °C. Ini menunjukkan, dalam kajian ini, pemendapan filem nipis a-CN_x dengan kandungan ikatan C-N, C=N, C≡N, C=C dan N-H yang optimum adalah pada 100 °C. Perubahan yang ketara dan drastik pada spektrum FTIR untuk filem nipis a-CN_x apabila suhu pemendapan ditingkatkan daripada 80 kepada 100 °C. Hal ini berlaku apabila terdapat perubahan struktur akibat penyebatan nitrogen ke dalam filem sama seperti yang dilaporkan oleh Ferrari et al. (2003).

Ilustrasi mekanisme pertumbuhan filem nipis a-CN_x yang dicadangkan ditunjukkan dalam Rajah 8. Secara umumnya, mekanisme pertumbuhan filem nipis a-CN_x yang dihasilkan daripada sistem rf-PECVD melibatkan tiga proses utama iaitu daripada rajah tersebut: Proses penguraian gas C₂H₂ dan N₂; penjerapan semasa tindak balas fasa gas sekunder antara radikal reaktif dan ion dengan molekul C₂H₂ dan N₂; penyerapan semasa tindak balas permukaan (Behnisch et al. 1993). Penguraian gas C₂H₂ menghasilkan pembentukan radikal bebas C₂H* dan H*. Radikal ini disebatkan ke dalam filem secara langsung dan menyumbang kepada; dan pertumbuhan filem dan keluaran sampingan.

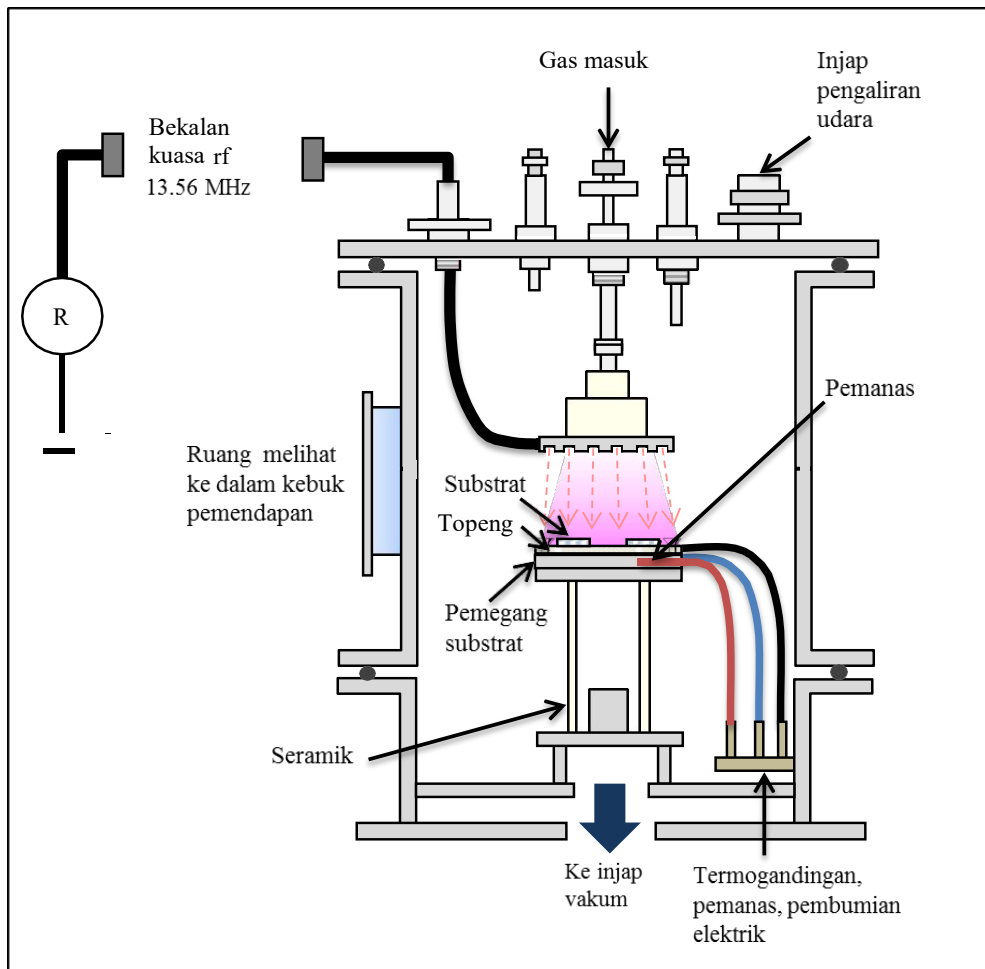
Dalam kajian ini, mekanisme pertumbuhan filem nipis a-CN_x melibatkan pembentukan C-H, C-N dan keluaran sampingan HCN hasil daripada penguraian gas C₂H₂ dan N₂. Secara umumnya, pemecahan molekul C₂H₂ dalam nyahcas berbara berlaku daripada pemecahan ikatan C≡C oleh hentaman elektron daripada plasma. Menurut Yasuda et al. (1975), keadaan metastabil

molekul nitrogen teruja (N_2^*) mempunyai tenaga yang tinggi secara relatif. Spesies tersebut terlibat dalam pembentukan CH. Dalam kajian ini, apabila tenaga N_2^* lebih tinggi daripada tenaga ikatan $C\equiv C$, tindak balas yang mungkin terjadi adalah seperti dalam Persamaan (1.1). Seterusnya, kumpulan CN terbentuk daripada tindak balas hidrokarbon dengan atom nitrogen yang menyebabkan pembentukan hidrogen sianida ($HC\equiv N$) dan CH oleh tindak balas fasa plasma seperti Persamaan (1.2). Hidrogen sianida kebiasaannya dilaporkan sebagai tindak balas keluaran sampingan (Zabolotny & Gesser 1962). Pelbagai jenis spesies reaktif dalam nyahcas ini membolehkan kemungkinan tindak balas lain. Radikal metilena boleh terbentuk seperti tindak balas dalam Persamaan (1.3) manakala spesies CH muncul daripada tanggapan elektron atom hidrogen daripada radikal CH_2 seperti yang ditunjukkan dalam Persamaan (1.2) dan (1.3). Persamaan (1.1), (1.2) dan (1.3) ditunjukkan seperti berikut:

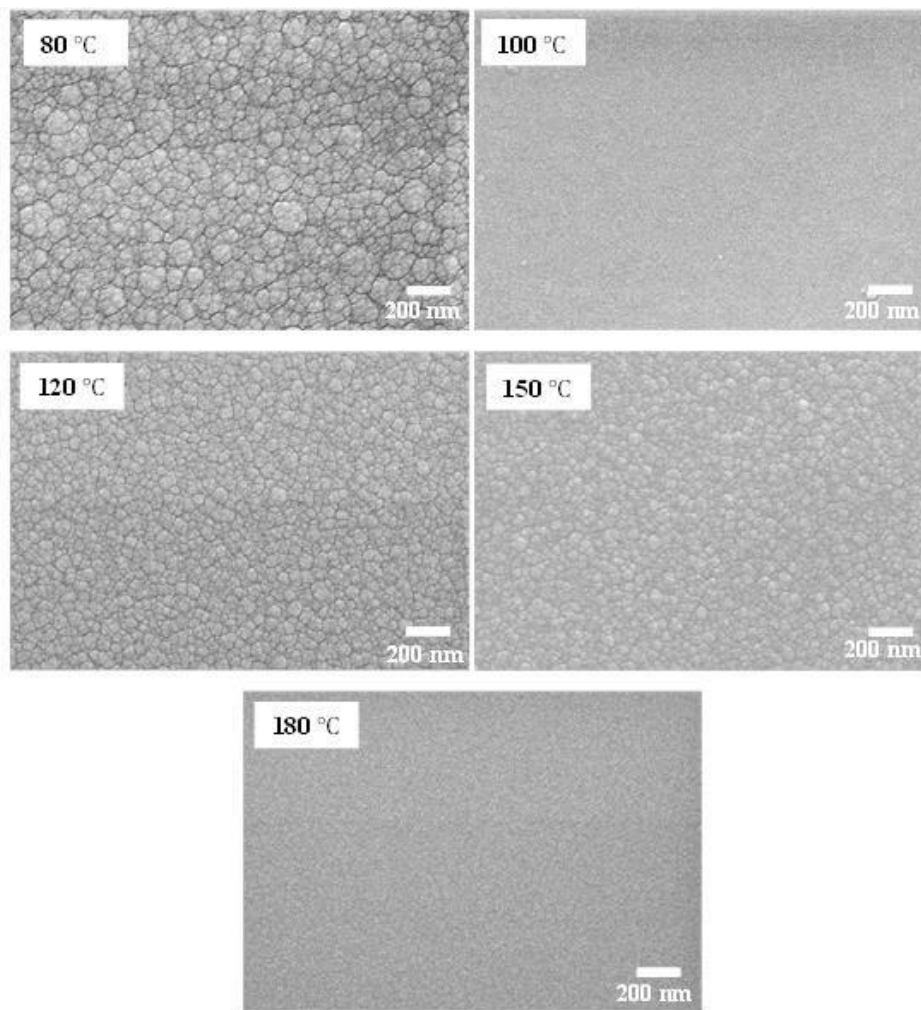


Berdasarkan Persamaan (1.1) - (1.3), nitrogen memainkan peranan utama dalam penjanaan CH. Kebanyakan bahan organik mudah bertindak balas dengan molekul nitrogen teruja dan atom nitrogen yang dihasilkan dalam nyahcas berbara. Sebatian organik adalah mudah dimusnahkan apabila bertindak balas dengan atom nitrogen untuk membentuk hidrogen sianida, sianogen dan gas yang mempunyai berat molekul rendah (Wright & Winkler 1968).

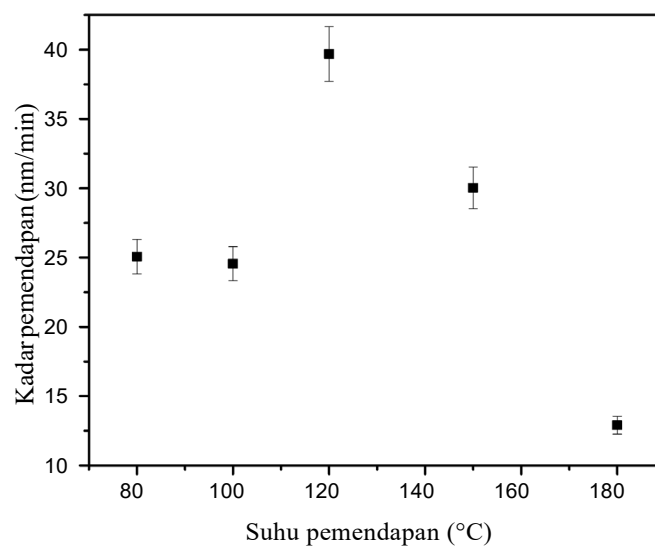
Pertumbuhan filem $a-CN_x$ juga disebabkan tindak balas kinetik semasa proses pemendapan iaitu: penjerapan spesies karbon dan nitrogen pada permukaan pertumbuhan filem dan nyahjerapan spesies nitrida tepu, kesan daripada spesies bertenaga serta mobiliti spesies yang tinggi pada permukaan pertumbuhan. Maka, komposisi dan kadar pemendapan filem dipengaruhi oleh keseimbangan antara molekul CN dengan atom C dan N mencapai permukaan pertumbuhan filem. Spesies radikal dalam plasma memainkan peranan penting



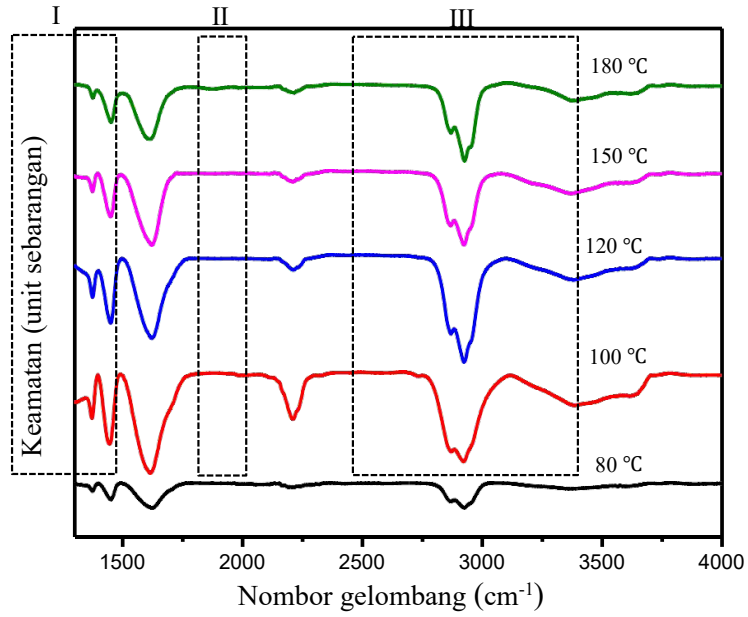
RAJAH 1. Skematik kebuk pemendapan bagi sistem rf PECVD



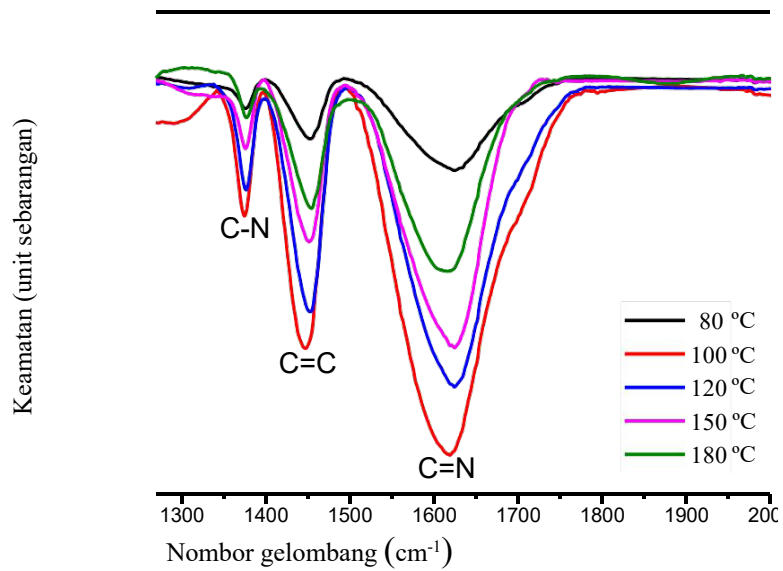
RAJAH 2. Morfologi filem nipis $a\text{-CN}_x$ yang dimendapkan pada suhu pemendapan berbeza (80-180 °C)



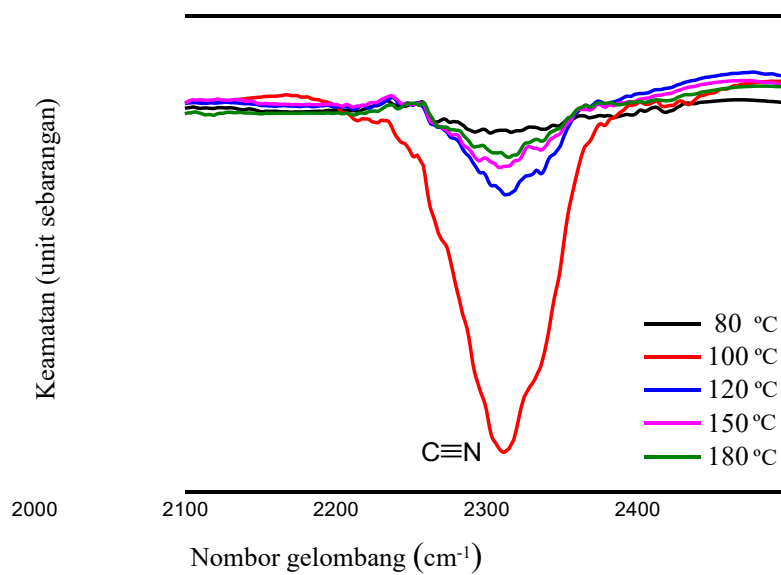
RAJAH 3. Kadar pemendapan filem nipis $a\text{-CN}_x$ pada suhu pemendapan yang berbeza



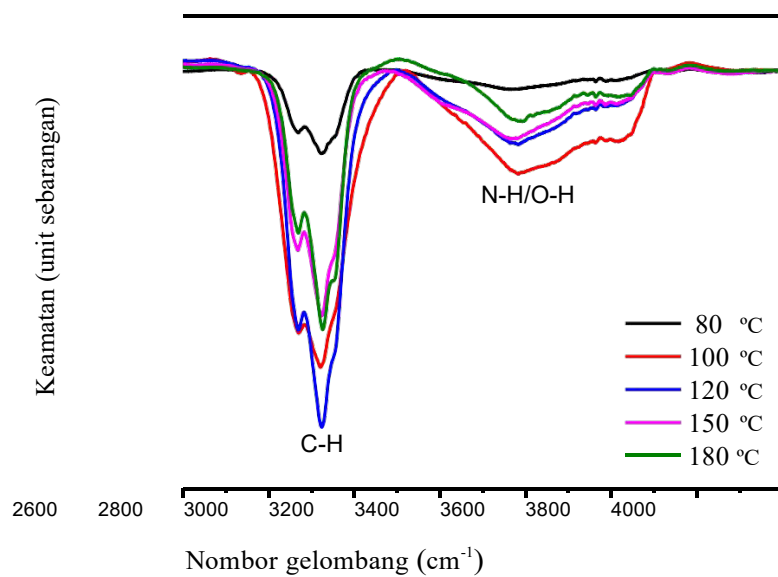
RAJAH 4. Spektrum FTIR filem nipis a-CN_x pada suhu pemendapan yang berbeza



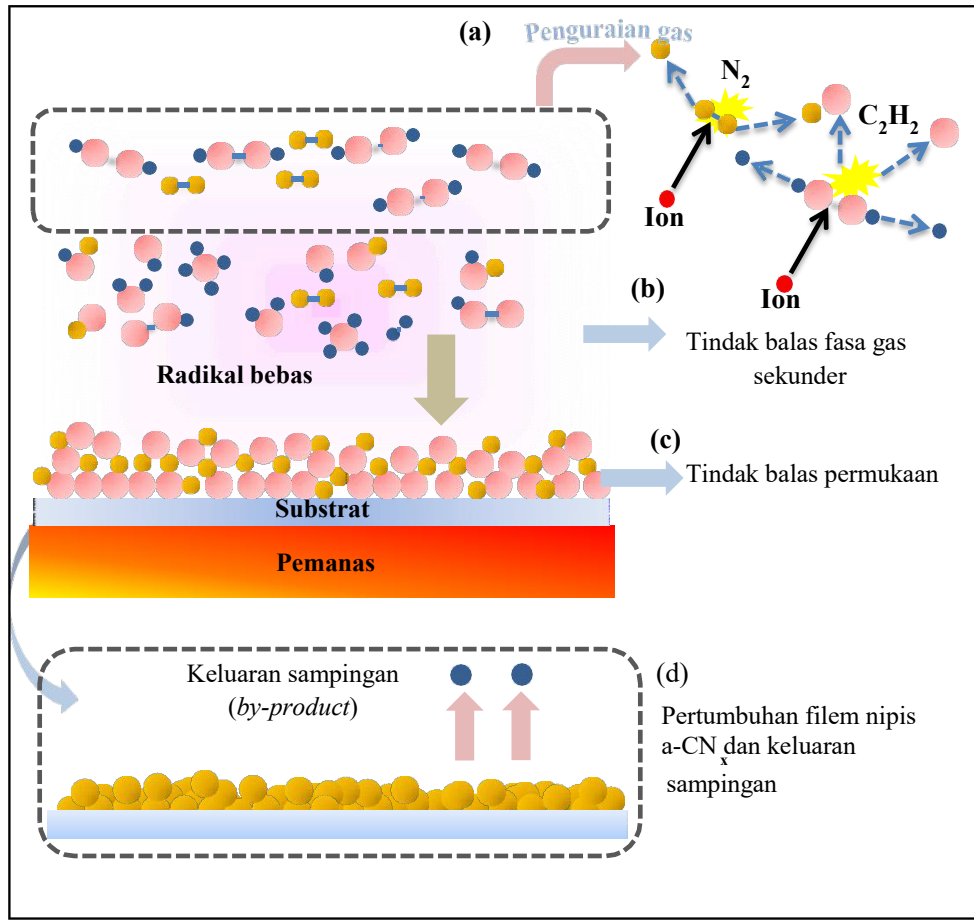
RAJAH 5. Spektrum FTIR filem nipis a-CN_x bagi kelompok I pada julat nombor gelombang 1300-1800 cm⁻¹



RAJAH 6. Spektrum FTIR filem nipis a-CN_x bagi kelompok II pada julat nombor gelombang 2100-2300 cm⁻¹



RAJAH 7. Spektrum FTIR filem nipis a-CN_x bagi kelompok III pada julat nombor gelombang 2800-3800 cm⁻¹



RAJAH 8. Ilustrasi mekanisme pertumbuhan filem nipis a-CN_x menggunakan teknik rf-PECVD

KESIMPULAN

Dalam kajian ini, filem nipis a-CN_x dihasilkan daripada teknik rf-PECVD menggunakan gas asetilena sebagai gas prekursor. Morfologi filem nipis a-CN_x kelihatan seperti kobis bunga yang padat dan seragam. Manakala sampel yang dimendapkan pada suhu 100 °C dan 180 °C menunjukkan struktur butiran bersaiz nano pada keseluruhan permukaan filem. Kadar pemendapan filem nipis a-CN_x maksimum pada suhu pemendapan 120 °C dan minimum pada 180 °C. Bilangan molekul gas prekursor yang terurai di dalam plasma serta kesan punaran memberi kesan yang ketara kepada ketebalan filem nipis filem a-CN_x yang disediakan dalam kajian ini. Pencirian terhadap komposisi ikatan kimia menunjukkan semua sampel mengandungi ikatan C-N, C=C, C=N, C≡N, C-H dan N-H/O-H iaitu ikatan yang

berpadanan wujud dalam filem nipis a-CN_x. Analisis ikatan kimia menunjukkan bahawa sampel yang disediakan pada suhu 100 °C mempunyai kandungan ikatan C-N, C=N, C≡N, C=C, C-H dan N-H yang tertinggi. Kandungan ikatan-ikatan tersebut amat penting untuk sifat elektrik filem nipis a-CN_x yang amat menarik untuk kajian lanjut.

PENGHARGAAN

Penyelidikan ini dibiaya oleh FRGS/2/2013/SG02/UKM/02/1 dan FRGS/1/2018/STG02/UKM/02/6 daripada Kementerian Pengajian Tinggi (KPT), Malaysia. Penulis mengucapkan terima kasih kepada Pusat Pengajian Fizik Gunaan serta Pusat Pengurusan Penyelidikan dan Instrumentasi, Universiti Kebangsaan Malaysia untuk kemudahan yang disediakan.

RUJUKAN

- Alibart, F., Peponas, S., Charvet, S. & Benlahsen, M. 2011. The effect of the terminating bonds on the electronic properties of sputtered carbon nitride thin films. *Thin Solid Films* 519(10): 3430-3436.
- Awang, R., Purhanudin, N. & Salman, N.S. 2018. Effect of radio frequency power on a-CN_x film properties and its performance as humidity sensors. *Sains Malaysiana* 47(11): 2863-2867.
- Aziz, N.F.H., Ritikos, R., Kamal, S.A.A., Hussain, N.S.M. & Awang, R. 2013. Effect of N₂ composition ratio and annealing on morphology and optical properties of a-CN_x thin films. *AIP Conference Proceedings* 1571: 125-131.
- Aziz, S.A.A. & Awang, R. 2017a. Influence of RF power on chemical bonding composition on a- CN_x thin films as humidity sensor. *Sains Malaysiana* 46(10): 1951-1958.
- Aziz, S.A.A., Purhanudin, N. & Awang, R. 2017b. Chemical bonding and humidity sensing properties of amorphous carbon nitride (a-CN_x) by acetylene gas. *AIP Conference Proceedings* 1838: 020010.
- Behnisch, J., Holländer, A. & Zimmermann, H. 1993. Surface modification of polyethylene by remote dc discharge plasma treatment. *Journal of Applied Polymer Science* 49(1): 117-124.
- Bousetta, A., Lu, M., Bensaoula, A. & Schultz, A. 1994. Formation of carbon nitride films on Si(100) substrates by electron cyclotron resonance plasma assisted vapor deposition. *Applied Physics Letters* 65(6): 696-698.
- Cometto, O., Dennett, C.A., Tsang, S.H., Short, M.P. & Teo, E.H.T. 2018. A thermal study of amorphous and textured carbon and carbon nitride thin films via transient grating spectroscopy. *Carbon* 130: 355-361.
- Ferrari, A.C., Rodil, S.E. & Robertson, J. 2003. Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides. *Physical Review B* 67(15): 155306.
- Hammer, P., Baker, M.A., Lenardi, C. & Gissler, W. 1997. Synthesis of carbon nitride films at low temperatures. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 15(1): 107-112.
- Hellgren, N., Macák, K., Broitman, E., Johansson, M.P., Hultman, L. & Sundgren, J. 2003. Influence of plasma parameters on the growth and properties of magnetron sputtered CN_x thin films. *Journal of Applied Physics* 88(1): 524-532.
- Hsu, C.Y. & Hong, F.C.N. 1999. The effect of substrate temperature on the growth of CN_x films with beta-C₃N₄-like microcrystallites by an inductively coupled plasma (ICP) sputtering method. *Diamond and Related Materials* 8(7): 1315-1323.
- Kaneko, S., Mele, P., Endo, T., Tsuchiya, T., Tanaka, K., Yoshimura, M. & Hui, D. 2017. Electrical properties of amorphous carbon nitride thin films for pressure sensor applications. *Carbon-related Materials in Recognition of Nobel Lectures by Prof. Akira Suzuki in ICCE*. Berlin: Springer. m.s. 261-275.
- Kayed, K. 2019. The optical band gap in amorphous carbon nitride thin films: Effect of sp² hybridized C atoms configurations. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures* 27(10): 796-802.
- Kayed, K. 2018. Effect of nitrogen plasma afterglow on the surface charge effect resulted during XPS surface analysis of amorphous carbon nitride thin films. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 199: 242-247.
- Khanis, N.H., Ritikos, R., Othman, M., Abdul Rashid, N.M., Siti, S.M. & Rahman, S.A. 2013. Catalyst free carbon nitride nanostructures prepared by rf-PECVD technique on hydrogenated amorphous carbon template. *Materials Chemistry and Physics* 138(2-3): 514-518.
- Kim, J.H., Ahn, D.H., Kim, Y.H. & Baik, H.K. 1997. Characterization of amorphous hydrogenated carbon nitride films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition using a helical resonator discharge. *Journal of Applied Physics* 82(2): 658-665.
- Kundoo, S., Chattopadhyay, K.K., Banerjee, A.N. & Nandy, S.K. 2003. Synthesis and optical characterization of amorphous carbon nitride thin films by hot filament assisted RF plasma CVD. *Vacuum* 69(4): 495-500.
- Mao, J., Xiong, Z. & Cao, L. 2018. Synthesis and optical properties in UV-visible range of carbon nitride thin films. *Journal of Vacuum Science and Technology* 38(5): 369-374.
- Purhanudin, N. & Awang, R. 2016. Formation of chemical bonds and morphological studies of a- CN_x: Effects of PECVD deposition pressure. *AIP Conference Proceedings* 1784: 040018.
- Ray, S.C., Mbiombi, W. & Papakonstantinou, P. 2014. Electrical and electronic properties of nitrogen doped amorphous carbon (a-CN_x) thin films. *Current Applied Physics* 14(12): 1845- 1848.
- Ritikos, R., Siong, C.C., Ab Gani, S.M., Muhamad, M.R. & Rahman, S.A. 2009. Effect of annealing on the optical and chemical bonding properties of hydrogenated amorphous carbon and hydrogenated amorphous carbon nitride thin films. *Japanese Journal of Applied Physics* 48(10): 101301.
- Rodil, S.E., Beyer, W., Robertson, J. & Milne, W.I. 2003. Gas evolution studies for structural characterization of hydrogenated carbon nitride samples. *Diamond and Related Materials* 12(3-7): 921-926.
- Sawahata, J., Teramoto, M., Nakamura, S., Kametomo, K., Satake, M., Yamamoto, S.I., Itoh, K. & Takarabe, K. 2014. Structural and optical properties of boron-doped amorphous carbon nitride thin films synthesized by microwave electron cyclotron resonance-plasma chemical vapor deposition. *Japanese Journal of Applied Physics* 53(7): 071002.
- Sjöström, H., Hultman, L., Sundgren, J.E., Hainsworth, S.V., Page, T.F. & Theunissen, G.S.A.M. 1996. Structural and mechanical properties of carbon nitride CN_x (0.2 ≤ x ≤ 0.35) films. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 14(1): 56-62.
- Wright, A.N. & Winkler, C.A. 1968. *Active Nitrogen*. New York: Academic Press.
- Yasuda, H. & Hirotsu, T. 1978. Critical evaluation of conditions of plasma polymerization. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 16(4): 743-759.

- Yasuda, H., Bumgarner, M.O. & Hillman, J.J. 1975. Polymerization of organic compounds in an electrodeless glow discharge. IV. Hydrocarbons in a closed system. *Journal of Applied Polymer Science* 19(2): 531-543.
- Yu, G.Q., Lee, S.H., Lee, D.G., Na, H.D., Park, H.S. & Lee, J.J. 2002. Synthesis and characterization of carbon nitride thin films prepared by rf plasma enhanced chemical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology* 154(1): 68-74.
- Zabolotny, E.R. & Gesser, H. 1962. The reaction of active nitrogen with simple hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry* 66(5): 854-856.

Program Fizik
Fakulti Sains dan Teknologi
Universiti Kebangsaan Malaysia
43600 UKM Bangi, Selangor Darul Ehsan
Malaysia

*Pengarang untuk surat-menyurat; email: rozida@ukm.edu.my

Diserahkan: 4 November 2019

Diterima: 13 Februari 2020