

## Kesan Kuasa Frekuensi Radio terhadap Komposisi Ikatan Kimia Filem Nipis $a\text{-CN}_x$ sebagai Pengesan Kelembapan (Influence of RF Power on Chemical Bonding Composition on $a\text{-CN}_x$ Thin Films as Humidity Sensor)

SITI AISYAH ABD AZIZ & ROZIDAWATI AWANG\*

### ABSTRAK

Filem nipis  $a\text{-CN}_x$  mempunyai ikatan kimia  $C\text{-N}$  ( $sp^3$ ),  $C=N$  ( $sp^2$ ) dan  $C\equiv N$  ( $sp^1$ ). Ikatan  $C=N$  dan  $C\equiv N$  mudah diputuskan oleh serangan hidrogen semasa proses pemendapan filem untuk membentuk ikatan  $C\text{-H}$  dan  $N\text{-H}$ . Pembentukan komponen  $sp^2$  grafit dalam filem nipis  $a\text{-CN}_x$  yang disebabkan oleh kewujudan atom nitrogen menyumbang kepada penurunan rintangan elektrik dan peningkatan konduktiviti elektrik. Ciri ini adalah penting untuk aplikasi filem nipis  $a\text{-CN}_x$  sebagai pengesan kelembapan. Dalam kajian ini, filem nipis karbon nitrida amorfus ( $a\text{-CN}_x$ ) disediakan di atas substrat kuartz dan silikon (111) menggunakan teknik PECVD. Sampel disediakan pada kuasa frekuensi radio (RF) yang berbeza iaitu pada 40, 50, 60, 70 dan 80 W dan dikaji kesannya ke atas komposisi ikatan kimia dan morfologi filem serta keupayaannya sebagai pengesan kelembapan. Puncak  $D$  ( $sp^2C$ ) dan  $G$  ( $sp^3C$ ) yang jelas dicerap menggunakan spektroskopi Raman dalam semua filem nipis  $a\text{-CN}_x$  yang disediakan dengan keamatan tertinggi didapati pada kuasa RF 70 W. Mikrokraf daripada mikroskop elektron imbasan pancaran medan (FESEM) menunjukkan morfologi permukaan semua sampel mempunyai struktur butiran berbentuk seperti kobis bunga yang seragam. Spektroskopi fotoelektron sinar X (XPS) mengesahkan kehadiran ikatan  $C\text{-C}/C=C$ ,  $C=N$  dan  $C\equiv N$  dalam filem nipis  $a\text{-CN}_x$ . Kesemua filem nipis  $a\text{-CN}_x$  yang dihasilkan menunjukkan tindak balas terhadap kelembapan berbeza dengan kepekaan antara 60-70%. Filem nipis  $a\text{-CN}_x$  yang disediakan pada kuasa RF 70 W menunjukkan kepekaan tertinggi kesan daripada ketakaturan karbon dan kandungan  $sp^3C$  yang lebih tinggi.

Kata kunci: Karbon nitrida; PECVD; saiz kelompok

### ABSTRACT

The  $a\text{-CN}_x$  thin film has chemical bonding of  $C\text{-N}$  ( $sp^3$ ),  $C=N$  ( $sp^2$ ) and  $C\equiv N$  ( $sp^1$ ).  $C=N$  and  $C\equiv N$  bonds are easily resolved by hydrogen attack during the film deposition process to form  $C\text{-H}$  and  $N\text{-H}$  bonds. The formation of graphite  $sp^2$  components in the  $a\text{-CN}_x$  thin film caused by the presence of nitrogen atom contributes to the reduction of the electrical resistance and enhances the electrical conductivity. These features are essential for  $a\text{-CN}_x$  thin film application as a humidity sensor. In this study, amorphous carbon nitride films ( $a\text{-CN}_x$ ) are deposited on the quartz and silicon (111) substrate using PECVD techniques. The samples were deposited at different RF power at 40, 50, 60, 70 and 80 W and analyzed their effects on film chemical composition and films morphology as well as their ability as humidity sensor.  $D$  ( $sp^2C$ ) peak and  $G$  ( $sp^3C$ ) peak are clearly observed using Raman spectroscopy in all  $a\text{-CN}_x$  thin films with the highest intensity obtained at RF 70 W. Films micrograph observed by field emission scanning electron microscopy (FESEM) show that surface morphology of all samples have a uniform structural shape of cauliflower. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) confirmed the presence of  $C\text{-C}/C=C$ ,  $C=N$  and  $C\equiv N$  bonds in the  $a\text{-CN}_x$  thin film. All the  $a\text{-CN}_x$  thin films showed a response to different humidity with sensitivity between 60-70%. The  $a\text{-CN}_x$  thin film deposited at RF 70 W power indicates the highest sensitivity due to carbon disorder and higher  $sp^3C$  content.

Keywords: Carbon nitride; cluster size; PECVD

### PENGENALAN

Kajian mengenai filem nipis karbon nitrida telah dilakukan sejak 20 tahun yang lalu. Karbon nitrida telah disintesis oleh sekumpulan penyelidik setelah Liu dan Cohen meramalkan kekuatan bahan  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  secara teorinya setanding dengan atau lebih kuat daripada berlian (Liu et al. 1989). Walau bagaimanapun, tiada penemuan yang kukuh kerana kesukaran penghasilan karbon nitrida pada fasa tersebut (Motta et al. 2004). Tetapi, pertumbuhan filem nipis karbon nitrida dalam bentuk amorfus ( $a\text{-CN}_x$ ) boleh

dihasilkan dengan mudah. Pelbagai teknik boleh digunakan untuk menghasilkan filem nipis  $a\text{-CN}_x$  seperti percikan magnetron (Nakayama et al. 1993), pemendapan wap kimia (CVD) (Zhang et al. 1996), pemendapan pancaran ion (Hammer et al. 1996) dan pemendapan wap kimia secara peningkatan plasma (PECVD) (Awang et al. 2017). Antara teknik tersebut, PECVD digunakan kerana mempunyai beberapa kelebihan iaitu pemendapan yang luas dan homogen, lekatan yang baik serta ketumpatan liang jejaram yang rendah (Othman et al. 2011). Pemendapan

menggunakan teknik PECVD juga dapat dijalankan pada suhu rendah. Selain itu, sifat filem nipis karbon nitrida amorfus sebagai bahan penderian bagi pengesan kelembapan dikaji kerana kekonduksian elektrik mereka sangat baik, sambutan yang cepat kepada perubahan kelembapan relatif dan kebolehlungan yang baik (Lee & Lee 2005). Menurut Lee et al. (2006), kecacatan hidrogen dalam filem nipis a-CN<sub>x</sub> menyediakan tapak penjerapan yang sesuai untuk bertindak balas dengan molekul air. Wap air bertindak balas dengan permukaan filem nipis a-CN<sub>x</sub> menyebabkan kumpulan hidroksil terikat dengan permukaan filem dan di antara permukaan karbon.

Dalam teknik PECVD, penggabungan nitrogen dalam filem boleh dipengaruhi oleh perubahan kuasa RF disebabkan penjanaan plasma yang berbeza (Khanis et al. 2013). Dalam kajian kami yang lepas, filem nipis a-CN<sub>x</sub> menunjukkan keamatan ikatan kimia meningkat apabila kuasa RF bertambah (Aziz et al. 2017). Walau bagaimanapun, komposisi kimia, tahap ketakteraturan dan sifat kegrafitan filem serta ciri filem sebagai pengesan kelembapan belum dibincangkan.

Dalam kajian ini, objektif utama adalah untuk mengkaji kesan kuasa RF ke atas komposisi dan struktur ikatan kimia filem nipis a-CN<sub>x</sub> sebagai pengesan kelembapan. Pencirian sampel menggunakan Raman spektroskopi dijalankan untuk mengetahui kandungan sp<sup>2</sup>C grafit dalam filem a-CN<sub>x</sub> yang mempengaruhi sifat elektrik manakala morfologi sampel dicerap menggunakan mikroskop elektron imbasan pancaran medan (FESEM). Sampel pada 70 W dipilih untuk pencirian menggunakan spektroskopi fotoelektron sinar-X (XPS) kerana menunjukkan keamatan puncak D dan G yang tertinggi serta kepekanaan kelembapan filem yang tinggi berbanding sampel lain. Sifat elektrik bahan a-CN<sub>x</sub> ini bergantung kepada ikatan kimia atom karbon dan nitrogen kerana penghibridan atom carbon (sp, sp<sup>2</sup> dan sp<sup>3</sup>) yang berbeza.

#### KAEDAH UJI KAJI

Filem nipis nitrida karbon amorfus (a-CN<sub>x</sub>) dimendapkan di atas substrat kuartza dan silikon (111) bersaiz (2.5 × 2.5 cm) menggunakan teknik PECVD yang dibangunkan di Pusat Pengajian Fizik Gunaan, UKM. Sebelum pemendapan dilakukan, proses rawatan hidrogen dilakukan dengan kadar aliran 50 sccm pada kuasa RF 50 W selama 10 min. Rawatan ini dilakukan bagi menghapus bendasing pada permukaan substrat serta menambah baik lekatan filem nipis ke atas permukaan substrat. Dalam kajian ini, gas asetelina dan gas nitrogen digunakan sebagai gas pelopor. Kadar aliran gas asetelina dan nitrogen masing-masing ditetapkan pada 20 dan 50 sccm. Suhu pemendapan, jarak elektrod, tekanan pemendapan dan masa pemendapan juga dimalarkan masing-masing pada 100°C, 1 cm serta 0.8 mbar selama 30 min. Penyediaan sampel adalah dengan mengubah kuasa frekuensi radio iaitu pada 40, 50, 60, 70 dan 80 W.

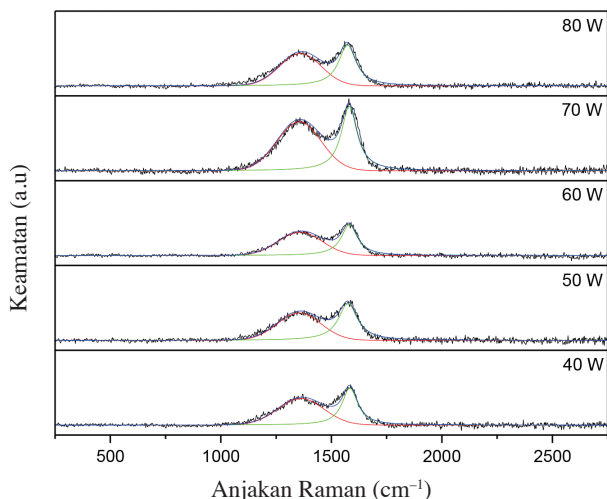
Pencirian ikatan kimia dan komposisi elemen kimia dalam filem nipis a-CN<sub>x</sub> dilakukan menggunakan

spektroskopi Raman dan spektroskopi fotoelektron sinar X (XPS). Morfologi dan ketebalan filem masing-masing dicerap dan diukur melalui imbasan permukaan dan keratan rentas sampel dengan menggunakan FESEM. Pengujian prestasi dan kepekanaan filem nipis a-CN<sub>x</sub> sebagai pengesan kelembapan dicerap menggunakan sistem pengesan kelembapan (Shahidan & Awang 2016). Elektrod perak dimendapkan ke atas filem nipis menggunakan teknik percikan magnetron untuk dijadikan sebagai peranti pengesan kelembapan jenis rintangan. Kepekanaan filem nipis a-CN<sub>x</sub> dikira menggunakan (1) (Chu et al. 2013) dengan R<sub>h</sub> merupakan nilai rintangan semasa proses kelembapan; manakala R<sub>o</sub> merupakan nilai rintangan semasa proses pengeringan.

$$\text{Kepekanaan, } S = \frac{R_h - R_o}{R_o} \times 100\%. \quad (1)$$

#### KEPUTUSAN KAJIAN DAN PERBINCANGAN

Rajah 1 menunjukkan spektrum Raman bagi filem nipis a-CN<sub>x</sub> dimendapkan pada kuasa RF yang berbeza. Semua sampel menunjukkan pembentukan puncak ketakteraturan, (D, disorder) dan puncak graphit (G, *graphite*) yang jelas. Puncak D dan G masing-masing terbentuk pada kedudukan gelombang 1359 dan 1583 cm<sup>-1</sup>. Keputusan ini selari dengan kajian lepas bahawa puncak spektrum Raman untuk filem nipis a-CN<sub>x</sub> adalah antara 1200 dan 1600 cm<sup>-1</sup> (Lee et al. 1997). Jalur D menunjukkan kehadiran gelang aromatik daripada ikatan sp<sup>2</sup> dan dikenal pasti sebagai jalur ketakteraturan yang diaktifkan (Ferrari et al. 2000). Dengan erti kata lain, filem nipis a-CN<sub>x</sub> yang disediakan mengandungi matriks grafit tak tertib dengan sebahagian kandungan sp<sup>3</sup>-C (Yap et al. 1998). Selain itu, puncak D yang lebar menunjukkan struktur amorfus dalam filem (Kundoo et al. 2003). Manakala Jalur G muncul daripada pelbagai struktur ikatan sp<sup>2</sup> seperti rangkaian *olefinic* dan gelang bergrafit yang berkaitan dengan getaran ikatan regangan bagi semua tapak sp<sup>2</sup>. Dalam konteks ini, jalur D mewakili sp<sup>2</sup> dengan sedikit karbon sp<sup>3</sup> manakala jalur G mewakili kandungan karbon sp<sup>2</sup> yang agak tinggi (Ilie et al. 2000). Daripada rajah tersebut, peningkatan kuasa RF menyebabkan tahap keteraturan filem a-CN<sub>x</sub> bertambah. Kedudukan puncak G pada kuasa RF yang berbeza digambarkan dalam Rajah 2(a). Daripada rajah tersebut apabila kuasa RF ditingkatkan, kedudukan puncak G beralih kepada nombor gelombang yang lebih besar. Menurut Robertson (1997), peralihan kedudukan puncak G dalam filem nipis a-CN<sub>x</sub> kepada nombor gelombang lebih tinggi menunjukkan bahawa panjang ikatan atom sp<sup>2</sup>-C menjadi semakin berkurangan. Peralihan tersebut juga menunjukkan pengurangan dalam pecahan ikatan sp<sup>3</sup> seterusnya penambahan ikatan sp<sup>2</sup>-C. Selain itu, peralihan tersebut menyebabkan kumpulan aromatik digantikan dengan kumpulan C=C *olefinic* menurut Ferrari et al (2003). Oleh itu, dalam kajian ini, peningkatan kuasa RF boleh menyebabkan panjang ikatan atom sp<sup>2</sup>-C menjadi



RAJAH 1. Spektrum Raman filem nipis a-CN<sub>x</sub> (dipadankan dengan fungsi *Gaussian* dan *Lorentzian*) dimendapkan pada kuasa RF yang berbeza

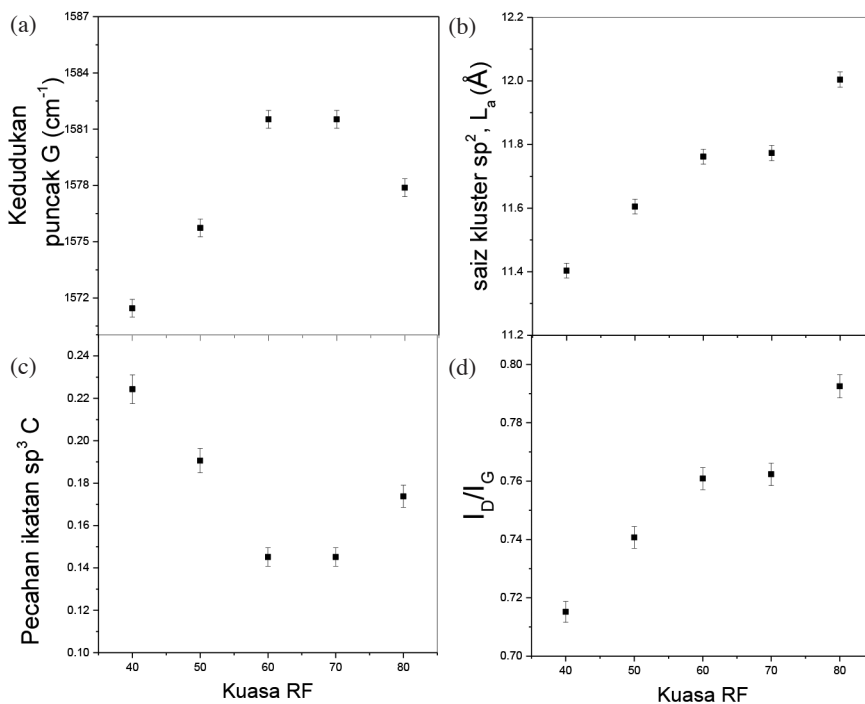
semakin berkurang, pengurangan dalam pecahan ikatan sp<sup>3</sup> seterusnya penambahan ikatan sp<sup>2</sup>-C dan penggantian kumpulan aromatik dalam filem nipis a-CN<sub>x</sub> kepada kumpulan C=C *olefinic*.

Rajah 2(b) menunjukkan saiz kluster sp<sup>2</sup> pada kuasa RF yang berbeza. Daripada rajah tersebut, peningkatan saiz kluster yang menunjukkan ikatan karbon sp<sup>2</sup> dan komponen grafit yang bertambah apabila kuasa RF ditingkatkan. Menurut Chandrashekaraiyah et al. (2016), peningkatan

ikatan sp<sup>2</sup> grafit menunjukkan bahawa gas pelopor untuk pertumbuhan filem nipis a-CN<sub>x</sub> mengandungi ikatan yang tidak tepu yang kemudiannya terpelihara semasa proses pemendapan. Dalam kajian ini, gas C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> digunakan. Dalam kajian yang lepas oleh (Othman et al. 2011), gas metana (CH<sub>4</sub>) digunakan semasa pemendapan filem. Saiz kluster filem yang dimendapkan menggunakan gas metana berkurang apabila kuasa RF bertambah dan lebih kecil berbanding filem yang dimendapkan menggunakan gas C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Maka, penggunaan gas C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> boleh mempengaruhi saiz kluster yang diperolehi. Justeru, pemendapan filem nipis a-CN<sub>x</sub> pada kuasa RF lebih tinggi boleh menyebabkan pergerakan atom pada permukaan meningkat dan menjadikan tahap grafit yang lebih tinggi.

Pecahan ikatan sp<sup>3</sup> pada kuasa RF yang berbeza dapat dilihat dalam Rajah 2(c). Pecahan ikatan sp<sup>3</sup>C berkurang apabila kuasa RF bertambah. Hal ini adalah disebabkan rangkaian C-C berubah daripada sp<sup>3</sup>C-C kepada sp<sup>2</sup>C-C seperti yang dinyatakan oleh Robertson (1997). Hal ini sejajar dengan saiz kluster yang diperolehi.

Rajah 2(d) menunjukkan nisbah I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> pada kuasa RF yang berbeza. Nisbah keamatan jalur D dan G memberikan maklumat struktur kualitatif mengenai susunan tertib dan bilangan struktur aromatik. Daripada rajah tersebut, nisbah I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> meningkat dengan peningkatan kuasa RF. Peningkatan ini boleh disebabkan oleh kandungan ikatan dan saiz kluster sp<sup>2</sup> serta pengurangan nisbah sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> (Ferrari et al. 2003) atau pecahan ikatan hybridisasi sp<sup>2</sup> yang besar (Chandrashekaraiyah et al. 2016). Rajah tersebut menunjukkan peningkatan kuasa RF menyebabkan



RAJAH 2. Variasi kedudukan puncak G (a), saiz kluster sp<sup>2</sup> (b), pecahan ikatan sp<sup>3</sup>C (C) dan nisbah I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> (d) pada kuasa RF yang berbeza

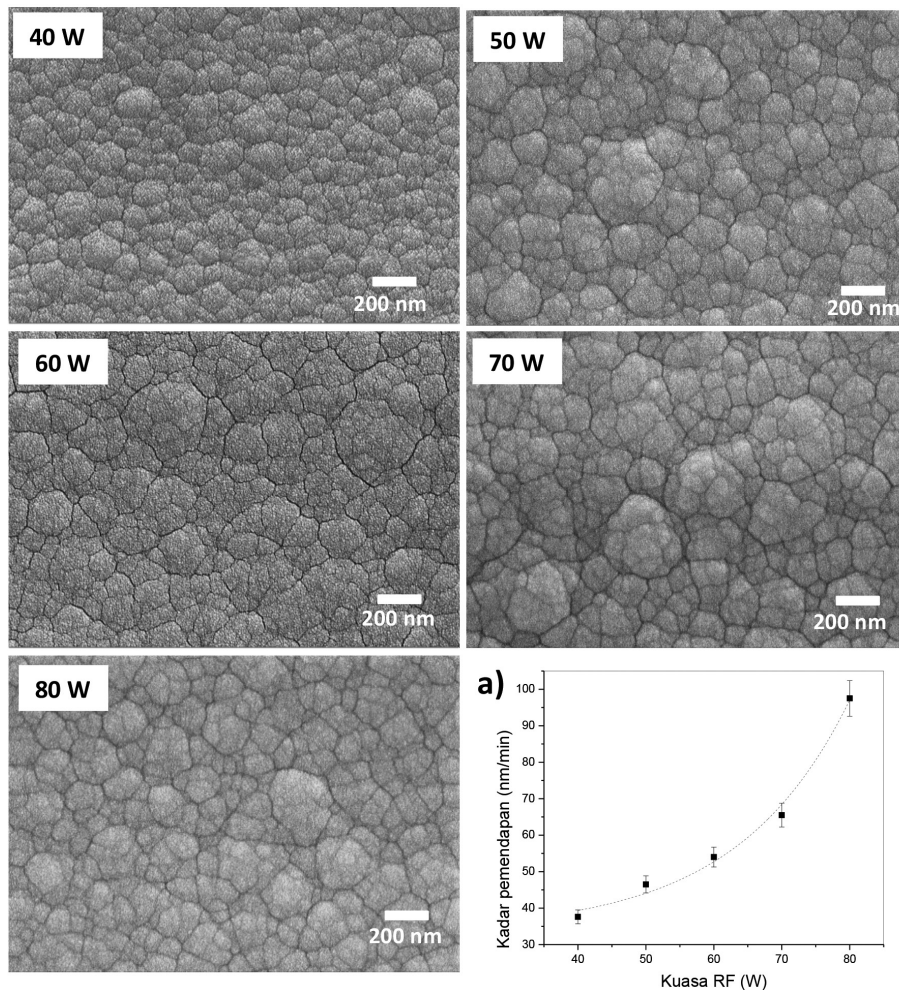


penyebatan atom nitrogen ke dalam filem bertambah dan mendorong kepada peningkatan saiz kluster  $sp^2$  dan menggantikan tapak karbon dalam ikatan  $sp^2$  C=C serta membawa kepada pembentukan grafit seperti struktur C=N. Peningkatan nisbah  $I_d/I_g$  menunjukkan peningkatan tahap ketakteraturan dalam fasa grafit filem. Peningkatan  $I_d/I_g$  menunjukkan saiz hibridisasi  $sp^2$  bertambah. Pertambahan kuasa RF berkemungkinan menyebabkan pertambahan spesies ionik bertenaga semasa dalam persekitaran plasma dan menyebabkan pembedilan ion pada permukaan filem. Selain itu, kesan ion bertenaga melemahkan ikatan  $sp^3$  pada permukaan dan mengaruhkan struktur ketakteraturan melalui pembentukan ikatan dan kecacatan (Othman et al. 2011).

Kesimpulannya, keputusan ini menunjukkan bahawa tahap ketakteraturan karbon yang terbentuk dalam filem nipis  $a-CN_x$  meningkat apabila kuasa RF bertambah. Keputusan kajian ini menunjukkan filem nipis  $a-CN_x$  yang disediakan pada kuasa RF 70 W mempunyai kuantiti karbon bergrafit tertinggi berbanding sampel  $a-CN_x$  yang lain.

Rajah 3 menunjukkan mikrograf FESEM untuk morfologi filem nipis  $a-CN_x$  yang disediakan pada kuasa

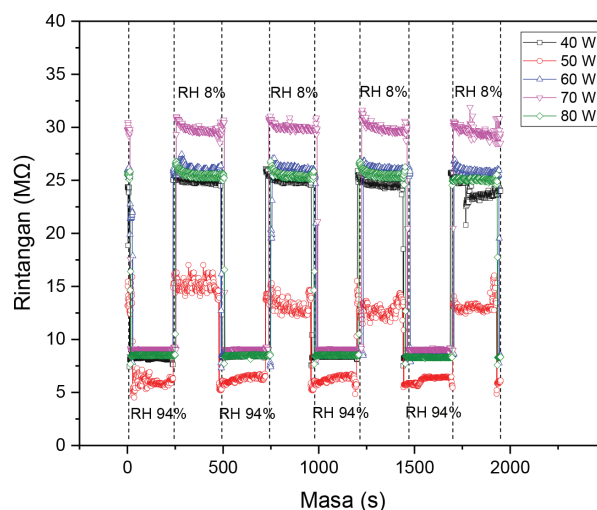
RF berbeza. Secara keseluruhannya, morfologi filem menunjukkan struktur seperti kobis bunga yang padat dan butiran tidak seragam bersaiz 34-89 nm (diperoleh daripada perisian ImageJ) meliputi permukaan substrat. Struktur yang kelihatan berupa gumpalan yang didalamnya mengandungi butiran kecil. Wujud sempadan butiran antara gumpalan (antara butiran) dan antara butiran di dalam gumpalan tersebut (dalam butiran). Struktur gumpalan pada permukaan filem kelihatan sedikit membesar apabila kuasa RF ditingkatkan sehingga 70 W tetapi sedikit mengecil apabila kuasa RF ditingkatkan melebihi 70 W. Saiz gumpalan semakin meningkat mungkin kerana kesan peningkatan kuasa RF yang meningkatkan pembedilan ion daripada persekitaran plasma. Kesan tersebut menyebabkan zarah mudah bertaut. Saiz gumpalan tidak lagi meningkat apabila kuasa RF diberikan melebihi 70 W mungkin disebabkan suhu permukaan meningkat pada kuasa RF yang lebih tinggi menyebabkan tenaga kinetik atom jerap semakin meningkat. Atom jerap cenderung untuk tidak bergumpal setelah menjumpai tapak penumbuhan yang sesuai kerana tenaga kinetik yang tinggi (Ganesh et al. 2015). Keputusan ini menunjukkan korelasi yang baik



RAJAH 3. Morfologi filem nipis  $a-CN_x$  yang dimendapkan pada kuasa RF berbeza (40-80 W) dan kadar pemendapan filem nipis  $a-CN_x$  pada kuasa RF yang berbeza (a)

dengan saiz kluster yang diperoleh dalam spektrum Raman. Kadar pemendapan filem nipis a-CN<sub>x</sub> dipaparkan dalam Rajah 3(f). Kadar pemendapan filem nipis a-CN<sub>x</sub> bertambah hampir linear sekitar 37.6 nm/min dengan peningkatan kuasa RF sehingga 70 W. Pengiraan kadar pemendapan adalah daripada hasil bahagi ketebalan filem dengan masa pemendapan. Walau bagaimanapun, kadar pemendapan meningkat secara mendadak sehingga 97.5 nm/min apabila kuasa RF ditingkatkan melebihi 70 W. Pertambahan kuasa RF menyebabkan peningkatan pembentukan radikal C-N dalam plasma seterusnya menjadikan ketumpatan plasma semakin meningkat bila kuasa RF ditingkatkan (Hao et al. 2005). Maka, berlaku peningkatan kadar pemendapan. Hasil kajian yang sama turut diperoleh oleh penyelidik lain (Khanis et al. 2013) iaitu berlaku peningkatan kadar pemendapan apabila kuasa RF ditingkatkan. Dalam kajian ini, peningkatan kuasa RF menyebabkan pembentukan radikal C-N dan peningkatan penceraian gas dalam plasma. Radikal yang terbentuk daripada penceraian gas menyebabkan pertambahan kadar pemendapan.

Filem nipis a-CN<sub>x</sub> telah difabrikasikan sebagai peranti sensor kelembapan jenis rintangan. Rajah 4 menunjukkan sambutan tindak balas elektrik filem terhadap kelembapan relatif yang berbeza (8-94%) bagi sampel yang dimendapkan pada kuasa RF 40, 50, 60, 70 dan 80 W dengan selang masa selama 4 min. Secara keseluruhannya, semua sampel menunjukkan sambutan dan keboleh ulangan yang baik terhadap kelembapan relatif yang berbeza. Filem nipis a-CN<sub>x</sub> menunjukkan rintangan yang rendah apabila sampel berada dalam persekitaran lembab dan rintangan meningkat dengan mendadak sebaik sahaja proses pengeringan dilakukan. Interaksi antara molekul air dan karbon nitrida berlaku secara jerapan fizikal dengan ikatan hidrogen yang lemah (Zhao et al. 2011). Pada persekitaran kelembapan tinggi, lebih banyak lapisan air terbentuk di atas permukaan filem oleh mekanisme jerapan fizikal. Kecacatan hidrogen dalam filem nipis a-CN<sub>x</sub> menyediakan tapak penjerapan yang sesuai untuk bertindak balas dengan molekul air. Maka, H<sup>+</sup> berfungsi sebagai pembawa caj dominan yang terurai daripada molekul air menyebabkan rintangan semakin berkurang. Kewujudan ikatan C-H dan N-H dalam filem dengan keamatan yang tinggi dalam sampel yang sama telah ditunjukkan dalam spektrum FTIR pada kajian yang lepas (Aziz et al. 2017).



RAJAH 4. Tindak balas dinamik filem nipis a-CN<sub>x</sub> yang dimendapkan pada kuasa RF berbeza terhadap kelembapan relatif yang berbeza, 8-94%

Jadual 1 menunjukkan kepekaan filem nipis a-CN<sub>x</sub> dikira menggunakan nisbah antara perubahan rintangan semasa persekitaran lembab kepada rintangan sampel semasa proses pengeringan. Secara keseluruhannya, semua sampel tidak menunjukkan perbezaan kepekaan yang ketara. Sampel yang dimendapkan pada kuasa RF 70 W menunjukkan kepekaan yang paling tinggi berbanding sampel lain. Kepekaan pengesanan kelembapan boleh dipengaruhi oleh saiz butiran dan keporosan filem. Morfologi filem nipis a-CN<sub>x</sub> yang dihasilkan berbentuk butiran bersaiz nano di dalam sempadan dalam butiran yang jelas dan kelihatan poros boleh meningkatkan proses penjerapan wap air kerana mempunyai banyak kawasan permukaan aktif. Kawasan permukaan aktif ini menyumbang kepada peningkatan kepekaan filem dan tindak balas elektrik yang lebih baik terhadap kelembapan. Peningkatan prestasi kelembapan untuk sampel pada kuasa RF 70 W mungkin disebabkan kecacatan dalam sampel tersebut seperti yang ditunjukkan oleh spektrum Raman yang menyumbang kepada tapak penjerapan kepada molekul air (Horváth et al. 2008). Keputusan ini juga dapat dikukuhkan oleh keamatan puncak C-H, N-H, C=N dan C≡N dalam sampel yang sama oleh spektrum FTIR seperti yang dikaji dalam Aziz et al. (2017). Daripada

JADUAL 1. Tindak balas elektrik (rintangan maksima dan minima) dan kepekaan filem nipis a-CN<sub>x</sub> pada kuasa RF yang berbeza

Kuasa RF (W)	Rintangan (kering), R <sub>o</sub> (MΩ±0.01)	Rintangan (lembab), R <sub>h</sub> (MΩ±0.01)	Kepekaan, S (%) $S = \frac{R_h - R_o}{R_o}$
40	24.95	8.19	67
50	15.16	5.98	60
60	26.01	8.65	66
70	29.85	9.08	70
80	25.55	8.51	67

kesemua sampel yang disediakan, faktor tersebut lebih jelas dipunyai oleh sampel pada RF 70 W. Justeru, hal tersebut menyumbang kepada filem yang disediakan pada kuasa RF 70 W dan menunjukkan kepekaan yang tinggi berbanding sampel yang lain.

Rajah 5(a) menunjukkan imbasan lebar spektrum XPS dalam filem nipis a-CN<sub>x</sub> yang dimendapkan pada kuasa RF 70 W. Kepekatan atom karbon dan nitrogen dikira daripada keamatan yang bersepadu daripada C1s dan N1s puncak masing masing adalah 85.16% dan 6.72%. Selain itu, kehadiran oksigen (7.36%) dalam filem nipis a-CN<sub>x</sub> juga adalah disebabkan oleh permukaan sampel yang terdedah kepada udara sekeliling sebelum dianalisis. Nisbah N/C boleh dikira daripada keluasan tahap teras C1s dan N1s dimana penggabungan nitrogen adalah sedikit iaitu nisbah atom N/C sekitar 0.08.

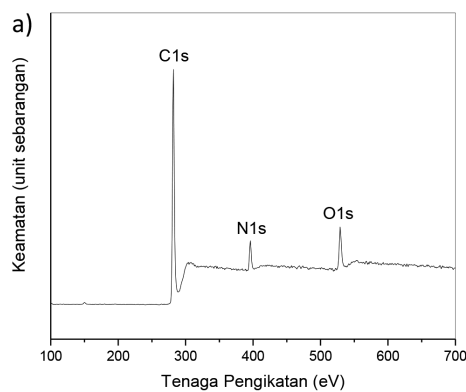
Rajah 5(b) dan 5(c) menunjukkan komposisi kimia dan tahap teras spektrum XPS untuk C1s dan N1s. Rajah 5(b) memaparkan puncak C1s yang digelungkan kepada tiga komponen dengan kedudukan tenaga pengikatan pada 284.6 eV (C-C/C=C/C-H), 285.7 eV (C=N) dan 286.9 eV (C≡N). Kedudukan tenaga pengikatan yang dicerap adalah sama dengan kajian lepas yang dilaporkan oleh Umar et al. (2017). Kandungan sp<sup>2</sup> dan sp<sup>3</sup> dalam filem nipis a-CN<sub>x</sub> didapati daripada puncak C1s. Puncak spektrum pada tenaga pengikatan 284.6 eV mewakili struktur karbon

amorfus dan ikatan sp<sup>3</sup> C-C (Marton et al. 1994). Puncak pada 285.7 eV merujuk kepada hibridisasi sp<sup>2</sup>C dalam filem nipis a-CN<sub>x</sub> berupa grafit sp<sup>2</sup>C=N dan spC manakala puncak pada 286.9 eV menunjukkan ikatan grafit sp<sup>2</sup>C-N (Cappelli et al. 2011). Rajah 5(c) menunjukkan spektrum N1s mempunyai dua komponen yang terletak pada 398.8 eV dan 400 eV yang merujuk kepada ikatan N-sp<sup>3</sup>C(N-C) dan N-sp<sup>2</sup>C (N=C).

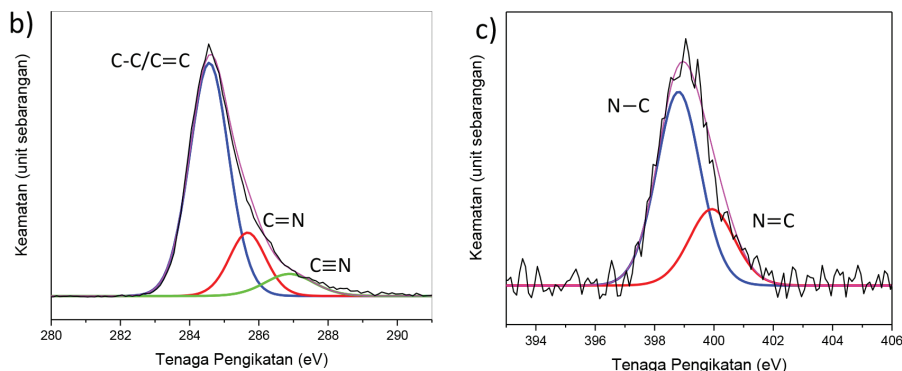
Daripada Rajah 5(b) dan 5(c), pecahan keluasan puncak oleh tapak sp<sup>2</sup> dan sp<sup>3</sup> boleh diperolehi. Maka, nisbah sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> boleh dikira. Kandungan ikatan N=C kurang daripada C≡N ini mencadangkan atom karbon cenderung untuk terikat dengan atom nitrogen (Ech-Chamikh et al. 2006). Hasil kajian ini menunjukkan kewujudan C-C/C=C/C-H, C=N, C≡N, N-sp<sup>3</sup>C(N-C) dan N-sp<sup>2</sup>C (N=C) dalam filem a-CN<sub>x</sub> menyumbang kepada peningkatan kepekaannya sebagai pegasan kelembapan.

## KESIMPULAN

Dalam kajian ini, peningkatan kuasa RF menyebabkan pengurangan dalam pecahan ikatan sp<sup>3</sup> dan penambahan ikatan sp<sup>2</sup>-C serta penggantian kumpulan aromatik dalam filem nipis a-CN<sub>x</sub> kepada kumpulan C=C *olefinic*. Peningkatan kuasa RF menggalakkan penyebatan atom nitrogen ke dalam filem seterusnya mendorong kepada



RAJAH 5. (a) Imbasan lebar spektrum XPS



RAJAH 5. (b) tahap teras C1s dan (c) tahap teras N1s filem nipis a-CN<sub>x</sub> yang dimendapkan pada kuasa RF 70 W



peningkatan saiz kluster  $sp^2$  dan menggantikan tapak karbon dalam ikatan  $sp^2$  C=C yang mendorong kepada pembentukan grafit berstruktur C=N. Kewujudan ikatan C-C/C=C/C-H, C=N, C $\equiv$ N, N- $sp^3$ C(N-C) dan N- $sp^2$ C(N=C) dalam filem a-CN $_x$  serta morfologi filem nipis a-CN $_x$  yang dihasilkan berbentuk butiran bersaiz nano di dalam sempadan antara butiran yang jelas menyumbang kepada keupayaan sampel sebagai pegasan kelembapan. Dalam kajian ini, sampel yang disediakan pada kuasa RF 70 W menunjukkan kepekaan yang tertinggi akibat ketakteraturan karbon dan kandungan  $sp^3$ C yang lebih tinggi daripada sampel lain.

#### PENGHARGAAN

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

#### RUJUKAN

- Awang, R., Aziz, N.F.H., Purhanudin, N. & Zalita, Z. 2017. Characterization of a-CN $_x$  thin films prepared by RF-PECVD technique for humidity sensor. *Sains Malaysiana* 46(3): 509-514.
- Aziz, S.A.A., Purhanudin, N. & Awang, R. 2017. Chemical bonding and humidity sensing properties of amorphous carbon nitride (a-CN $_x$ ) by acetylene gas. *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1838, No. 1, p. 020010).
- Chandrashekaraiyah, T.H., Bogdanowicz, R., Rühl, E., Danilov, V., Meichsner, J., Thierbach, S., & Hippler, R. 2016. Spectroscopic study of plasma polymerized aC:H films deposited by a dielectric barrier discharge. *Materials* 9(7): 594.
- Ech-Chamikh, E., Essafti, A., Ijdiyaou, Y. & Azizan, M. 2006. XPS study of amorphous carbon nitride (aC:N) thin films deposited by reactive RF sputtering. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90(10): 1420-1423.
- Ferrari, A.C. & Robertson, J. 2000. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B* 61(20): 14095.
- 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.
- Ganesh, V., Alizadeh, M., Shuhaimi, A., Pandikumar, A., Goh, B.T., Huang, N.M. & Rahman, S.A. 2015. Investigation of the electrochemical behavior of indium nitride thin films by plasma-assisted reactive evaporation. *RSC Advances* 5(22): 17325-17335.
- Hammer, P., Baker, M.A., Lenardi, C. & Gissler, W. 1996. Ion beam deposited carbon nitride films: Characterization and identification of chemical sputtering. *Thin Solid Films* 290: 107-111.
- Hao, J., Xu, T. & Liu, W. 2005. Effect of deposition pressure on microstructure and properties of hydrogenated carbon nitride films prepared by DC-RF-PECVD. *Journal of Non-Crystalline Solids* 351(49): 3671-3676.
- Horváth, Z.E., Koós, A.A., Kertész, K., Molnár, G., Vértesy, G., Bein, M.C. & Biró, L.P. 2008. The role of defects in chemical sensing properties of carbon nanotube films. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 93(2): 495-504.
- Ilie, A., Ferrari, A.C., Yagi, T. & Robertson, J. 2000. Effect of  $sp^2$ -phase nanostructure on field emission from amorphous carbons. *Applied Physics Letters* 76(18): 2627-2629.
- Khanis, N.H., Ritikos, R., Othman, M., Rashid, N.M.A., Gani, S.M.A. & 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): 514-518.
- 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.
- Lee, J.G. & Lee, S.P. 2006. Impedance characteristics of carbon nitride films for humidity sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* 117(2): 437-441.
- Lee, J.G. & Lee, S.P. 2005. Humidity sensing properties of CN $_x$  film by RF magnetron sputtering system. *Sensors and Actuators B: Chemical* 108(1): 450-454.
- Lee, J.S., Liu, K.S. & Lin, I.N. 1997. Electron field emission characteristics of planar diamond film array synthesized by chemical vapor deposition process. *Applied Physics Letters* 71(4): 554-556.
- Liu, A.Y. & Cohen, M.L. 1989. Prediction of new low compressibility solids. *Science* 245: 841-842.
- Marton, D., Boyd, K.J., Al-Bayati, A.H., Todorov, S.S. & Rabalais, J.W. 1994. Carbon nitride deposited using energetic species: A two-phase system. *Physical Review Letters* 73(1): 118.
- Motta, E.F. & Pereyra, I. 2004. Amorphous hydrogenated carbon-nitride films prepared by RF-PECVD in methane-nitrogen atmospheres. *Journal of Non-Crystalline Solids* 338: 525-529.
- Nakayama, N., Tsuchiya, Y., Tamada, S., Kosuge, K., Nagata, S., Takahiro, K. & Yamaguchi, S. 1993. Structural properties of amorphous carbon nitride films prepared by reactive RF-magnetron sputtering. *Japanese Journal of Applied Physics* 32(10A): L1465.
- Othman, M., Ritikos, R., Khanis, N.H., Rashid, N.M.A., Rahman, S.A., Ab Gani, S.M. & Muhamad, M.R. 2011. Effects of rf power on the structural properties of carbon nitride thin films prepared by plasma enhanced chemical vapour deposition. *Thin Solid Films* 519(15): 4981-4986.
- Robertson, J. 1997. Gap states in diamond-like amorphous carbon. *Philosophical Magazine B* 76(3): 335-350.
- Shahidan, M.F.S. & Awang, R. 2016. Effect of argon-oxygen flow rate ratio in magnetron sputtering on morphology and hygroscopic property of SnO $_2$  thin film. *Int. J. Electrochem. Sci.* 11: 6886-6901.
- Umar, Z.A., Rawat, R.S., Ahmad, R., Chen, Z., Zhang, Z., Siddiqui, J. & Baig, M.A. 2017. Structural, compositional and hardness properties of hydrogenated amorphous carbon nitride thin films synthesized by dense plasma focus device. *Surface and Interface Analysis* 49(6): 548-553.
- Yap, Y.K., Kida, S., Aoyama, T., Mori, Y. & Sasaki, T. 1998. Influence of negative dc bias voltage on structural transformation of carbon nitride at 600 C. *Applied Physics Letters* 73(7): 915-917.
- Zhang, Y., Zhou, Z. & Li, H. 1996. Crystalline carbon nitride films formation by chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters* 68(5): 634-636.
- Zhao, Z.G., Liu, X.W., Chen, W.P. & Li, T. 2011. Carbon nanotubes humidity sensor based on high testing frequencies. *Sensors and Actuators A: Physical* 168(1): 10-13.

Pusat Pengajian Fizik Gunaan  
Fakulti Sains dan Teknologi  
Universiti Kebangsaan Malaysia  
43600 UKM Bangi, Selangor Darul Ehsan  
Malaysia

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

Diserahkan: 30 Jun 2017

Diterima: 7 September 2017