

RF-PECVD掺溴非晶碳氢膜的Raman光谱分析

冯建鸿^{1, 2}, 卢铁城^{1, 3}, 吴卫东^{1*}, 贾鹏²

1. 四川大学物理系、辐射物理及技术教育部重点实验室, 四川 成都 610064

2. 中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900

3. 中国科学院国际材料物理中心, 辽宁 沈阳 110015

摘要 在室温条件下, 以溴乙烷为单体、氢气为载气, 用 13.56 MHz 射频等离子体化学气相沉积方法(RF-PECVD)在硅片衬底上生长了掺溴非晶碳氢薄膜(α C: Br: H)。通过对对其进行 Raman 光谱分析, 研究了工作气压对薄膜结构的影响。结果显示: 随着气体工作压力从 20 Pa 下降至 5 Pa, 样品 D 峰强度增强, I_D/I_G 值逐步由 1.18 增加至 1.36, G 峰的位置向高频轻微移动; 与此同时, 薄膜生长方式逐步转为低能态形式生长, 薄膜中 sp^2 C 逐步由链式结构向环式结构转化。

关键词 拉曼光谱; 射频等离子体化学气相沉积方法; 掺溴非晶碳氢薄膜; sp^2

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)12-3309-03

引言

非晶碳氢及掺杂非晶碳氢薄膜因在力学、热学、电学、化学等多方面的优异性能, 其研究已被国内外广泛报道^[1-3]。在惯性约束聚变(ICF)研究中, 非晶碳氢因其特殊性能常被用作烧蚀层材料, 由于等离子体精密诊断及降低超热电子对氘/氚(D/T)燃料预热效应的需要, 常在非晶碳氢掺杂一定含量的中、高 Z 元素(如 Ge, Br, Se 等)^[4, 5]。薄膜的性质与膜中原子的成键情况密切相关, 所以得到非晶碳氢及掺杂非晶碳氢薄膜中碳碳网络结构中 sp^2 C 和 sp^3 C 键合形式与相对含量就具有非常重要的意义。

用射频等离子体化学气相沉积方法(RF-PECVD), 室温条件在 Si 衬底上生长了掺溴非晶碳氢薄膜(α C: Br: H)。用 Raman 光谱及解谱分析, 研究了气体工作压力变化对样品结构的影响。

1 实验

采用电感耦合 RF PECVD 方法, 以溴乙烷(C_2H_5Br)为单体, 氢气(H_2)为载气, 在硅片衬底上进行了掺溴非晶碳氢薄膜成膜实验, 工作射频源频率为 13.56 MHz, 高纯氢纯度为 99.999%, C_2H_5Br 纯度为 99.5%, 实验工作参数如表 1

所示。利用美国 Thermo 公司的 Nicolet Almega XR 激光共焦拉曼光谱仪对薄膜进行了 Raman 光谱测试, 激发波长为 532 nm(氩离子激光器), 光谱测量范围为 1 000~2 000 cm^{-1} 。

Table 1 Growth conditions of a C: Br: H thin films by RF PECVD

Gas pressure / Pa	H_2 flux / sccm	C_2H_5Br flux / sccm	Power / W	Tem preture / °C
5~20	1.5	0.5	5	room T

2 结果与讨论

拉曼光谱被广泛用于碳和碳相关材料结构与形态分析研究中^[6-7]。金刚石在 1332 cm^{-1} 处有一尖锐的吸收峰, 理想石墨晶体在 1575 cm^{-1} 处有一尖锐吸收峰。晶格损伤等原因引起的无序石墨, 其由于 sp^2 C 链或 sp^2 C 环原子对的集群伸缩振动(Stretching vibration)导致在吸收峰 1575 cm^{-1} 处的变宽, 称为 G 带; 同时由于 sp^2 C 呼吸振动(Breathing vibration)在 1355 cm^{-1} 处出现由无序引起的吸收带, 称为 D 带^[8], 若无序化程度进一步增加, 这两个峰进一步变宽而形成一个更宽的吸收带。需要特别指出的是如果样品中没有六角碳环就没有 D 峰^[9-11], D 峰和 G 峰峰面积之比即 I_D/I_G 值的变化反映了薄膜中 sp^2 C/ sp^3 C 相对比例的变化^[9, 12, 13]。

收稿日期: 2008-11-18, 修订日期: 2009-02-20

基金项目: 国家高技术发展计划项目资助

作者简介: 冯建鸿, 1976 年生, 四川大学物理系助理研究员 e-mail: fjhsunwind@sina.com

* 通讯联系人 e-mail: www.eidongding@163.com

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

图 1 为不同工作气压条件下 $\alpha\text{-C: Br: H}$ 薄膜的 Raman 光谱图。从图 1 可以看出工作气压分别为 20 和 10 Pa 的样品, 拉曼谱线为非对称高斯峰, 工作气压为 5 Pa 的样品, 拉曼谱线为比较尖锐的肩峰; 且随着压力降低, 拉曼谱线不对称程度逐渐减弱, D 峰强度逐渐增强。根据 Orwa 等^[14] 研究结果, 非对称单峰显示薄膜中含有 $sp^3\text{C}$ 架构, $sp^2\text{C}$ 成分则以链式而非 $sp^2\text{C}$ 环式存在。这说明随着气体工作压力降低, 薄膜中 $sp^2\text{C}$ 逐步由链式结构向环式结构转化; 与此同时, 到

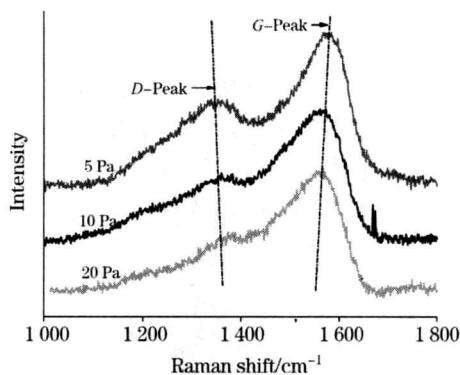


Fig. 1 Raman spectra of $\alpha\text{-C: Br: H}$ thin films deposited under different gas pressure

Table 2 Results of the Raman analysis from films deposited under different gas pressure

Pressure/ Pa	G band		D band		I_D/I_G
	G position/ cm^{-1}	FWHM/ cm^{-1}	D position/ cm^{-1}	FWHM/ cm^{-1}	
20	1 541.8	126.63	1 360.5	328.00	1.18
10	1 550.3	109.81	1 352.1	284.08	1.27
5	1 565.4	131.56	1 345.7	223.80	1.36

表 2 给出了各样品解谱结果, 表 2 结果显示: 随着工作压力从 20 Pa 下降至 5 Pa, I_D/I_G 值逐步由 1.18 增加至 1.36; 且 G 峰的位置由 1 541.8 cm^{-1} 向高频轻微移动。 I_D/I_G 值大于 1 说明薄膜中碳键以 $sp^2\text{C}$ 为主; I_D/I_G 值增大表示薄膜中 sp^2 成分向 $sp^2\text{C}$ 环聚集的有序化, 这种有序化包含 sp^2 成分聚集长大的过程, 也可以是 $sp^3\text{C}$ 向 $sp^2\text{C}$ 成分转变跟随 $sp^2\text{C}$ 环聚集; G 峰的高频迁移是由于薄膜生长前驱体组分(分子碎片)及碳碳网络成键方式的变化, 这主要是由于工作压力降低, 气体电离率增大, 分子碎片中 $sp^2\text{C}$ 相对含量增大, 薄膜生长方式转为低能态形式生长为主的结果。

3 小结

本文通过双高斯拟合, Raman 光谱解谱的方法, 对不同

达衬底的碳(及含碳分子)碎片的能量也降低, 使得大量碳(及含碳分子)碎片被吸附在薄膜亚稳态表面, 以低能态形式生长, 进一步形成类石墨相结构。

为了进一步分析薄膜中 $sp^2\text{C}$ 和 $sp^3\text{C}$ 含量的变化, 我们对 Raman 谱进行了 Gaussian 解谱分析。分峰时采用双高斯拟合, 荧光效应产生的背景影响采用 Shirley 方法进行了处理。图 2 给出了工作压力为 10 Pa 时制备薄膜的分峰结果, 其他工作压力条件下的结果类似。

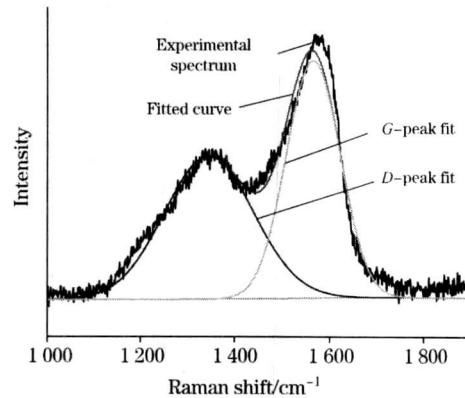


Fig. 2 Raman spectrum and its decomposition spectra of the $\alpha\text{-C: Br: H}$ thin film

工作压力条件电感耦合 RF-PECVD 制备的 $\alpha\text{-C: Br: H}$ 膜表面结构进行了分析, 利用特征峰的展宽、频移、强度的变化等信息研究了气体工作压力的变化对薄膜中 $sp^2\text{C}$ 相对含量及碳碳网络成键方式的影响。实验结果显示: 随着气体工作压力从 20 Pa 下降至 5 Pa, 样品 Raman 光谱不对称程度逐渐减弱, D 峰强度增强, I_D/I_G 值逐步由 1.18 增加至 1.36, G 峰的位置向高频轻微移动; 与此同时, 薄膜逐步转为低能态形式生长, $sp^2\text{C}$ 由链式结构向环式结构转化。

参 考 文 献

- [1] Mokuno Y, Chayahara A, Horino Y, et al. Surface and Coatings Technology, 2002, 156: 328.
- [2] Angus J C, Buck F A. Materials Research, 1989, 14: 38.
- [3] Roy M, Mali K, Joshi N, et al. Diamond and Related Materials, 2007, 16(3): 517.
- [4] Theobald M, Baclet P, Legaie O. J. Vac. Sci. Technol. A, 2001, 19(1): 118.
- [5] Raymond B, Michael S, Robert C. J. Vac. Sci. Technol. A, 1995, 13(3): 948.
- [6] Filik J, May P W, Pearce S R J, et al. Diamond and Related Materials, 2003, 12: 974.
- [7] Xu Junqi, Fan Huiqing, Kousaka Hiroyuki, et al. Surface & Coatings Technology, 2007, 201: 6631.
- [8] Krishnaswamy J, Rengan A, Narayan J, et al. Appl. Phys. Lett., 1989, 54: 2455.
- [9] Shrader R E, Nemanich R J, Glass J T. Physical Review B, 1990, 41: 3738.
- [10] Ferrari A C, Robertson J. Phys. Rev. B, 2000, 61: 14095.
- [11] Castiglioni C, Tommasini M, Zerbini G, et al. Philosophical Transactions of Royal Society of London, Series A, 2004, 362: 2425.
- [12] Tsai H, Bogy D B. J. Vac. Sci. Technol. A, 1987, 5: 3287.
- [13] Nemanich R J, Glass J T, Lucovsky G, et al. J. Vac. Sci. Technol. A, 1988, 6: 1783.
- [14] Orwa J O, Andrienko I, Peng J L, et al. J. Appl. Phys., 2004, 96(11): 6286.

Raman Spectra Analysis of Bromine Doped Hydrogenated Amorphous Carbon (α C: Br: H) Films Deposited by RF-PECVD

FENG Jianguo^{1, 2}, LU Tiecheng^{1, 3}, WU Weidong^{1*}, JIA Peng²

- 1. Department of Physics, Key Laboratory for Irradiation Physics and Technology of Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610064, China
- 2. Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China
- 3. International Center for Material Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, China

Abstract Bromine doped hydrogenated amorphous carbon (α C: Br: H) thin films were deposited on silicon wafers by rf-enhanced chemical vapor deposition (RF-PECVD) with a frequency of 13~56 MHz at room temperature using pure bromoethane as a precursor of carbon source mixed with hydrogen (H_2) as a carrier gas. The structures of the films prepared by partial pressure of mixed gas (C_2H_5Br/H_2) were studied by Raman spectroscopy. The results indicate that the intensity of the Raman D peak is stronger, the Raman G peak positions shift up a little, and the value of I_D/I_G increases from 1.18 to 1.36, if the gas pressure of mixed C_2H_5Br/H_2 is reduced gradually from 20 to 5 Pa. Meanwhile, the growth of thin film turns gradually into low energy mode promoting the transform of sp^2 C from chains to rings.

Keywords Raman spectroscopy; RF-PECVD; α C: Br: H; sp^2

(Received Nov. 18, 2008; accepted Feb. 20, 2009)

* Corresponding author