

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 (a-C:Br:H)。通过对其进行 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^2C 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^2C 和 sp^3C 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), 室温条件下在 Si 衬底上生长了掺溴非晶碳氢薄膜(a-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	Temperature /°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 1 575 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^2C 链或 sp^2C 环原子对的集群伸缩振动(Stretching vibration)导致在吸收峰 1 575 cm^{-1} 处的变宽, 称为 G 带; 同时由于 sp^2C 呼吸振动(Breathing vibration)在 1 355 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^2C/sp^3C 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: wuweidongding@163.com

图 1 为不同工作气压条件下 a-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 C 架构, sp^2 C 成分则以链式而非 sp^2 C 环式存在。这说明随着气体工作压力降低,薄膜中 sp^2 C 逐步由链式结构向环式结构转化;与此同时,到

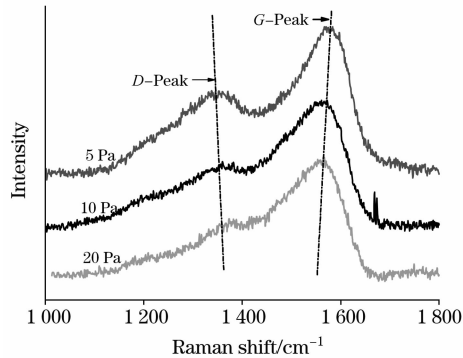


Fig. 1 Raman spectra of a-C : Br : H thin films deposited under different gas pressure

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 C 和 sp^3 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。

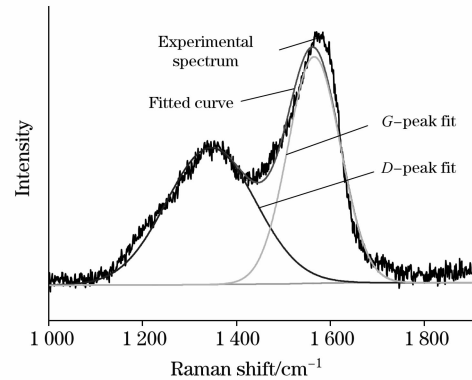


Fig. 2 Raman spectrum and its decomposition spectra of the a-C : Br : H thin film

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 C 为主; I_D/I_G 值增大表示薄膜中 sp^2 成分向 sp^2 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 C 向 sp^2 C 成分转变跟随 sp^2 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 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

工作压力条件电感耦合 RF-PECVD 制备的 a-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 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 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] Shroder 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, Zerbi G, et al. *Philosophical Transactions of Royal Society of London, Series A*, 2004, 362: 2425.
- [12] Tsai H, Bogy D B. *J. Vac. Sic. Technol. A*, 1987, 5: 3287.
- [13] Nemanich R J, Glass J T, Lucovsky Getal. *J. Vac. Sic. 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 (a-C : Br : H) Films Deposited by RF-PECVD

FENG Jian-hong^{1,2}, LU Tie-cheng^{1,3}, WU Wei-dong^{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 (a-C : Br : H) thin films were deposited on silicon wafers by rf.-plasma 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 (H₂) as a carrier gas. The structures of the films prepared by partial pressure of mixed gas (C₂H₅Br/H₂) 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 C₂H₅Br/H₂ is reduced gradually from 20 to 5 Pa. Meanwhile, the growth of thin film turns gradually into low energy mode promoting the transform of sp²-C from chains to rings.

Keywords Raman spectroscopy; RF-PECVD; a-C : Br : H; sp²

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

* Corresponding author