

文章编号: 0258-7025(2002)Supplement-0465-04

离子辅助轰击对激光烧蚀法制备非晶碳膜的影响

郭建 杨益民

(湘潭大学物理系, 湘潭 411105)

摘要 离子辅助轰击能有效改善非晶碳膜(a-C)的质量。用脉冲激光(532 nm, 3.5×10^8 W/cm²)烧蚀石墨靶,同时用 Ar⁺ 轰击膜面,在 Si(100)衬底上沉积 a-C 膜。用扫描电镜和拉曼光谱对膜结构作了分析。结果表明,在较低气压和较高的射频功率下制备的 a-C 膜质量较好,同时,激光重复频率对膜生长也有显著影响。

关键词 离子辅助轰击, 非晶碳, 激光烧蚀

中图分类号 O484.1 **文献标识码** A

Influence of Ion-assisted Bombardment on Amorphous Carbon Film Deposited by Laser Ablation

GUO Jian YANG Yi-min

(Department of Physics, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

Abstract Ion-assisted bombardment is an effective method to improve a-C film. a-C films were deposited on Si (100) by pulse laser (532 nm, 3.5×10^8 W/cm²) ablating graphite target with Ar⁺ bombarding growing films simultaneously. Scanning electrical microscope and Raman spectra were applied to analysis film structure. As a result, lower working pressure and higher RF power is helpful to prepare a-C film, meanwhile, laser repetition has evident influence on film's growth.

Key words ion-assisted bombardment, amorphous carbon, laser ablation

1 引言

激光烧蚀是制备非晶硬碳膜最常用的方法之一。获得高质量碳膜的关键在于提高碳等离子体的电离度和平均离子能量。人们已采用了多种方案来解决这一问题,如采用脉宽更窄、波长更短或强度更高的脉冲激光源,在激光致等离子体运动路径上强流放电以进一步加热和推动离子流^[1],采用磁过滤器滤除中性微粒^[2]等等。本文采用离子辅助轰击方法对激光致等离子体和膜生长施加影响。

从70年代开始就有人报道在 Ar 或 Ar⁺ 存在的情况下 C⁺ 束在冷衬底上淬火形成的无氢非晶层仍具有某些类金刚石特征。可是这些早期用离子束进行的实验生长速率极低,规律不够明显。近十年来,激光技术飞速发展,用激光烧蚀方法制备非晶碳膜生长速率已超过 $0.3 \mu\text{m/h}$ ^[1],这为系统研究离子轰击作用提供了很大的方便。

2 实验

用 Nd:YAG 二次谐波(532 nm)脉冲激光在 Ar⁺ 辅助轰击条件下制备 a-C 膜(图1)。激光功率密度约 3.5×10^8 W/cm²。激光以 45° 斜入射到多晶

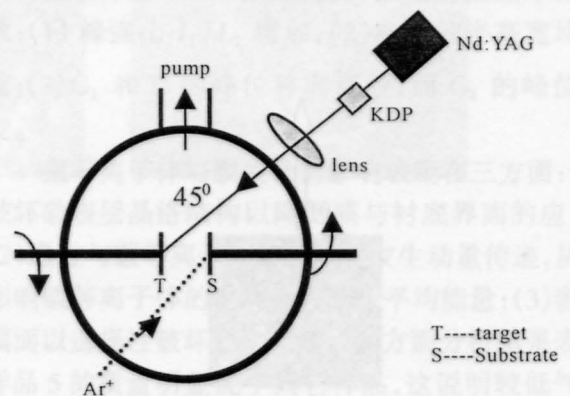


图1 Nd:YAG(532 nm)脉冲激光沉积 a-C 膜的实验装置图

Fig.1 Schematics of the experimental setup for Nd:YAG (532 nm) pulse excimer laser deposition of a-C films

石墨平板上,烧蚀坑尺寸约 0.07 cm^2 。采用单晶硅片(沉积面抛光,100 向)作衬底。靶与衬底间距为 4 cm 。沉积时衬底保持室温,靶和衬底以

1.8 rpm/min 反向旋转。 Ar^+ 由射频源激发 (13.56 MHz)。其它条件见表 1。

表 1 脉冲激光沉积 a-C 膜实验条件

Table 1 Parameters for preparing a-C samples

sample	repetition frequency of laser	time of growing	parameters of the argon plasma		
			RF power	voltage	working pressure
#3	5 Hz	1.5 min	15 W	300 V	4 Pa
#6	1 Hz	7.5 min	15 W	300 V	4 Pa
#5	1 Hz	2.5 min	30 W	400 V	0.5 Pa

单晶硅衬底 ($20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$) 先经乙醇、丙酮混合液超声清洗,然后用去离子水漂洗。放入真空室内后,再用在射频功率 50 W 、板压 480 V 、气压 6 Pa 条件下激发的氩等离子体溅射清洗 15 min 。

用扫描电镜 (S-570, 日本 Hitachi 公司) 观察膜的表面形貌。用 Ar^+ 激光 (514.5 nm , Renishaw System RM-1000) 背散射方式在 100 mW 、室温下测得样品的显微拉曼光谱。用专用的非线性曲线拟合软件对拉曼光谱作了消卷积处理(洛伦兹线型)。

3 实验结果与分析

3.1 扫描电镜分析

膜表面形貌差异很大。样品 3 表面发生了起皱 [图 2(a)], 说明膜受到来自衬底的压应力及膜与衬底粘结不牢固。此外,在被环状皱纹围成的区域内密布着线度约 $0.1 \mu\text{m}$ 的颗粒。样品 6 膜表层发生剥落 [图 2(b)], 说明膜结构极为松散。在样品 5 表面未发现起皱或剥落现象,我们认为这是由于在相

应实验条件下碳离子平均能量较高,在膜与衬底之间形成了一层 SiC 过渡层的缘故。不过,在样品 5 表面观察到一些树枝状图案 [图 2(c)], 这可能与枝晶生长有关。在其它样品上未观察到这种图案。

3.2 拉曼光谱分析

拉曼光谱是一种无损、灵敏度高的技术,常用来标定类金刚石和金刚石的结构特征。金刚石和石墨这两种碳的同素异形体的拉曼光谱特征已人所共知,即金刚石一级拉曼光谱以 1332 cm^{-1} 处的单一尖峰为特征,大块单晶石墨以 1580 cm^{-1} 处的单一峰为特征(通常称为 G 峰)。但微晶石墨除了在 1575 cm^{-1} 处有一强、尖峰(G 峰)外,在 1355 cm^{-1} 附近还有一弱峰(通常称为 D 峰)^[3], 此峰对应晶格尺寸有限所致带边声子的一级散射。根据 Lifshitz^[3] 的统计, DLC 通常指 sp^3 含量低于 80% 的含氢或不含氢非晶碳膜。DLC 膜的拉曼光谱特征与微晶石墨的相似,差别在于峰拉宽, G 峰峰位移至 1350 cm^{-1} 附近, D 峰可能很强也可能仅表现为一个

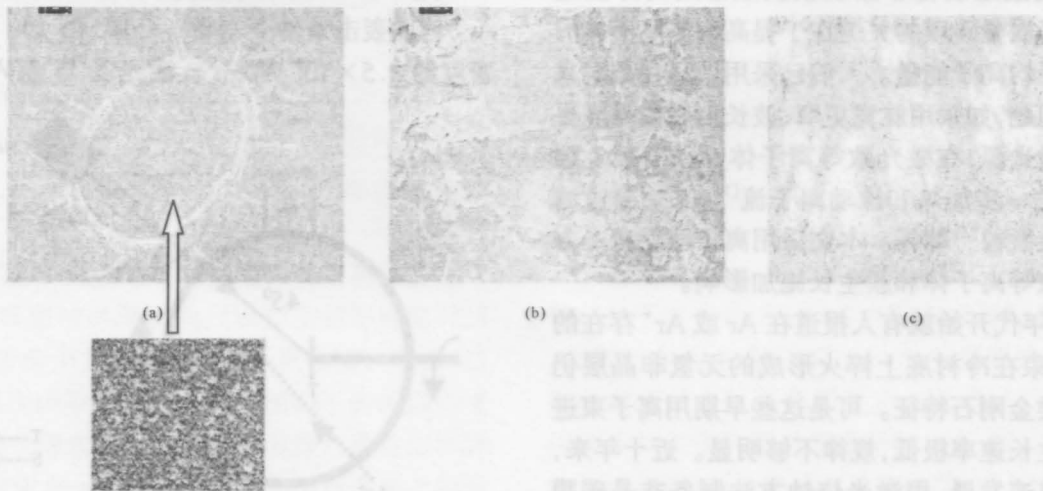


图 2 膜表面形貌。(a) 样品 3 表面发生起皱,环状皱纹围成区域密布着大量 $0.1 \mu\text{m}$ 尺度的微粒;

(b) 样品 6 膜表层发生剥落; (c) 在样品 5 表面有一些树枝状图案

Fig. 2 Micrographs of the films. (a) Wrinkles appeared on the surface of #3, impact particles were observed in the field surrounded by the circle wrinkles; (b) Surface of #6 had smashed; (c) Some branch-shape plots were observed on the surface of #5

肩。当 sp^3 含量高于 80% 时,常称为 ta-C 或 ta-C:H (ta 即 tetrahedral amorphous),在其拉曼光谱中尤其是用紫外激光激发时 G 峰可能消失。

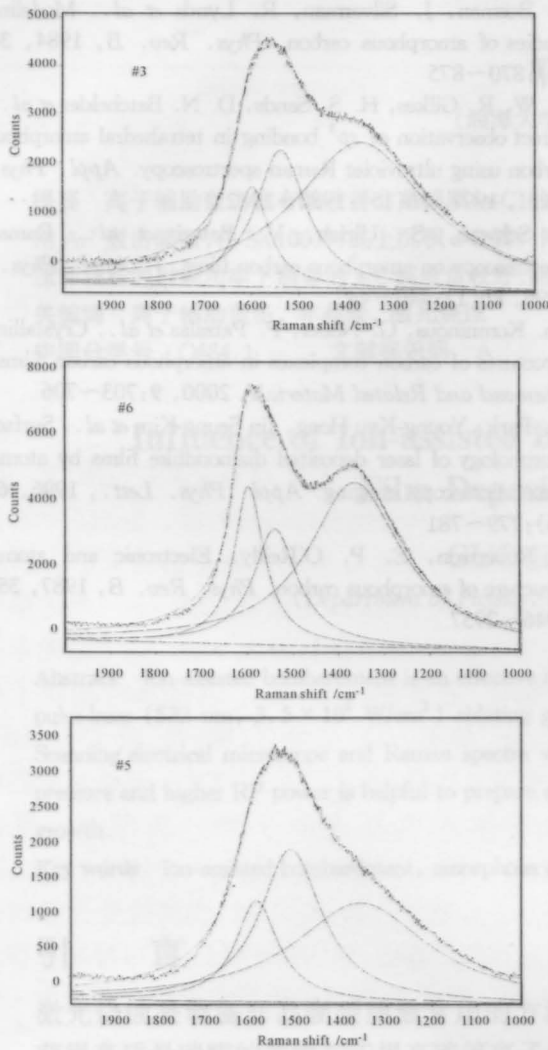


图3 在背景扣除后用三条洛伦兹曲线和一条直线拟合的拉曼谱图(1000~2000 cm^{-1}),每条曲线都迭加在该直线上
Fig. 3 Raman spectra of as-grown a-C films in the region of 1000~2000 cm^{-1} after subtraction of the background which was fitted by three Lorentz curves and a diagonal line, each curve was shown overlaying on the diagonal line

拉曼光谱显示碳膜光学声子对激光光子的非弹性散射,故常用洛伦兹线型对拉曼光谱进行拟合。不过,这里所有样品的拉曼谱图用三条洛伦兹曲线拟合的效果(图3)均明显优于只用两条曲线拟合的效果。通常认为,非晶碳具有无规共价网络结构,其成键方式极为复杂;而且,拉曼谱图只是各种成键方式共同作用的结果。因此,用三条洛伦兹曲线拟合并分别进行解释仍然合理。

D. Beeman 等人^[4]对石墨模型的计算结果显示

单晶石墨的拉曼峰在 1591 cm^{-1} 处而实验结果为 1581 cm^{-1} 。对于非晶碳,键角无序和四配位原子的介入使拉曼主峰及态密度上边带移向低频。在我们的样品中,我们认为 G_2 峰源于此。样品 3、6、5 的峰位分别在 1537.9 cm^{-1} , 1537.8 cm^{-1} , 1511.5 cm^{-1} 处,可知样品 5 中键角无序最强或 sp^3 键含量最高。

但某些 sp^2 强键如烯烃或共轭碳链中的 $C=C$ 伸缩振动却可能导致 G 峰移向高频(紫外拉曼谱中约 1620 cm^{-1})^[4~6]。样品 3、6、5 的 G_1 峰位分别为 1599.3 cm^{-1} , 1594.8 cm^{-1} , 1587.3 cm^{-1} ,均高于单晶石墨 G 线位置,又明显低于 $C=C$ 伸缩振动的散射峰位。这说明 G_1 峰既有 sp^2 强键的贡献又有其它因素的作用。这里所说的其它因素主要是指微晶石墨。因为非晶碳具有由 sp^2 或 sp^3 键混杂而成的无序网络结构,这种结构中分散着由碳原子丛复杂堆积而成的非定向缺陷^[7](即所谓的石墨颗粒^[8]或石墨岛^[9])。这种缺陷实际上就是散布着的微晶石墨,它是 D 峰形成的直接原因,又对 1575 cm^{-1} 附近有贡献。这也解释了 G_1 峰和 D 峰同向移动的原因。样品 3、6、5 的 D 峰位分别在 1367.1 cm^{-1} 、 1361.3 cm^{-1} 、 1356.5 cm^{-1} 。

有四种主要因素(原子丛尺寸及分布、应力、化学环境)^[6]导致峰拉宽,因而对峰强的分析应该用峰的积分强度 I 。由上文对 G_2 、 G_1 、D 三峰成因的分析可推断 I_D/I_{G_2} 应能定性反映石墨微晶的含量。样品 3、6、5 的 I_D/I_{G_2} 值分别为 2.83、3.01、1.43。由此可知石墨微晶在样品 5 中含量最低而在样品 6 中含量最高。

比较样品 3 和 6,可知提高激光重复频率将导致:(1)峰强比 I_D/I_{G_1} 增加;(2)各峰的半高宽均变宽;(3) G_1 和 D 的峰位移向高频,而 G_2 的峰位不变。

氩等离子体对膜生长的影响表现在三方面:(1)破坏硅表层晶格结构以降低膜与衬底界面的应力;(2)通过与碳等离子体相互作用发生动量传递,从而影响碳等离子体的电离度和离子平均能量;(3)轰击膜面以选择性破坏弱 sp^2 键。多方面分析结果表明样品 5 的质量明显优于其它样品,这说明较低气压和较高的射频功率下制备的 a-C 膜质量较好。可以这样理解:较低气压和较高的射频功率有益于提高氩等离子体从而提高碳等离子体的电离度和平均离子能量,同时能对膜进行更有效的轰击。

4 结 论

离子辅助轰击是提高 a-C 膜质量的一种很有效的方法,但最佳离子条件很难寻找,因为有诸多因素影响膜生长,如轰击等离子体的电离度、空间分布、离子动能分布、工作气压和离子流强度等等。

我们的实验条件下,较低气压(低于 0.5 Pa)和较高的射频功率(大于 50 W)下制备的 a-C 膜质量较好,不过具体条件应随激光重复频率而定。激光重复频率对膜结构的影响仍需进一步研究。

拉曼光谱用三条洛伦兹曲线拟合(G_1, G_2, D)的效果更好。我们把 G_2 峰归因于键角无序和四配位原子的介入,把 G_1 峰归因于微晶石墨和强 sp^2 键的共同作用,把 D 峰归因于微晶石墨。

参 考 文 献

- 1 C. B. Collins, F. Davanloo, D. R. Jander *et al.*. Microstructural analyses of amorphous diamond, i-C, and amorphous carbon. *J. Appl. Phys.*, 1992, **72**(1):239~245
- 2 R. Lossy, D. L. Pappas, R. A. Roy *et al.*. Properties of amorphous diamond films prepared by a filtered cathodic arc. *J. Appl. Phys.*, 1995, **77**(9):4750~4755
- 3 Y. Lifshitz. Diamond-like carbon—present status. *Diamond and Related Materials*, 1999, **8**:1659~1676
- 4 D. Beeman, J. Silverman, R. Lynds *et al.*. Modeling studies of amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, 1984, **30**(2):870~875
- 5 K. W. R. Gilkes, H. S. Sands, D. N. Batchelder *et al.*. Direct observation of sp^3 bonding in tetrahedral amorphous carbon using ultraviolet Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(15):1980~1982
- 6 J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori *et al.*. Raman spectroscopy on amorphous carbon films. *J. Appl. Phys.*, 1996, **80**(1):440~447
- 7 Ph. Komninou, G. Nouet, P. Patsalas *et al.*. Crystalline structures of carbon complexes in amorphous carbon films. *Diamond and Related Materials*, 2000, **9**:703~706
- 8 H. Park, Young-Kyu Hong, Jin Seung Kim *et al.*. Surface morphology of laser deposited diamondlike films by atomic force microscopy imaging. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(6):779~781
- 9 J. Robertson, E. P. O'Reilly. Electronic and atomic structure of amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, 1987, **35**:2946~2957