

文章编号: 1000-324X(2008)01-0180-05

## 掺硼四面体非晶碳膜的微观结构及光谱表征

张化宇<sup>1</sup>, 檀满林<sup>1</sup>, 韩杰才<sup>1,2</sup>, 朱嘉琦<sup>2</sup>, 贾泽纯<sup>2</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 深圳研究生院, 深圳 518055; 2. 哈尔滨工业大学 复合材料与结构研究所, 哈尔滨 150001)

**摘要:** 分别采用过滤阴极真空电弧技术制备了不同含硼量四面体非晶碳 (ta-C:B) 膜, 并用 X 射线光电子能谱 (XPS)、Raman 光谱对薄膜的微观结构和化学键态进行了研究. XPS 分析表明薄膜中 B 主要以石墨结构形式存在, 随着 B 含量的增加,  $sp^3$  杂化碳的含量逐渐减小, Ta-C:B 膜的 Raman 谱线在含硼量较高时, 其 D 峰和 G 峰向低频区偏移, 且 G 峰的半峰宽变窄, 表明 B 的引入促进了  $sp^2$  杂化碳的团簇化, 减小了原子价键之间的变形, 从而降低了薄膜的内应力.

**关键词:** 四面体非晶碳 (ta-C); XPS; Raman 光谱

**中图分类号:** TB30 **文献标识码:** A

## Spectroscopic Characterization of Boron Doped Tetrahedral Amorphous Carbon

ZHANG Hua-Yu<sup>1</sup>, TAN Man-Lin<sup>1</sup>, HAN Jie-Cai<sup>1,2</sup>, ZHU Jia-Qi<sup>2</sup>, JIA Ze-Chun<sup>2</sup>

(1. Shenzhen Graduate School, Harbin Institute of Technology, Shenzhen 518055, China; 2. Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract:** A set of boron doped tetrahedral amorphous carbon (ta-C:B) films were prepared in a filtered cathodic vacuum arc system using boron mixed graphite as targets with weight percentage ranging from 0 to 15%. The chemical bonding states of ta-C:B were studied by X-ray photoelectron spectroscopy. The result shows that B is mainly threefold coordinated and the fraction of  $sp^3$  hybridized carbon decreases in magnitude with increasing boron content. Raman analysis also shows that the introduction of B in the ta-C:B films facilitates the clustering of  $sp^2$  carbon sites which reduces the bonding distortion and intrinsic stress of the films.

**Key words:** tetrahedral amorphous carbon; XPS; Raman spectrum

## 1 引言

四面体非晶碳 (ta-C) 膜具有优异的力学和光学性能, 在机械涂层和红外光学领域有着极大的应用前景<sup>[1]</sup>. Ta-C 中具有较高的四配位  $sp^3$  杂化键, 且结构与非晶硅和非晶锗相似, 在微电子器件领域可以作为一种新型的半导体材料. 研究者们曾对 ta-C 的电学性能进行了研究, 发现单质 P 和 N 可以作为 n 型 ta-C 的有效掺杂剂<sup>[2]</sup>; 然而对于单质 B 能否作为 ta-C 的 p 型掺杂剂一直存在着很大的争议, 主要原因在于针对掺硼 ta-C(ta-C:B) 膜的微

观结构和掺杂机制还缺乏深入的研究. 如 Ronning 等人<sup>[3]</sup>曾采用质量选择离子束的方法通过交替沉积低能  $^{12}\text{C}^+$  离子和  $\text{B}^+$  离子制备了 ta-C:B 膜并对薄膜的电学性能进行了测试, 发现掺 B 能够调整薄膜的电阻率, 但是 B 的引入并没有使费米能级发生偏移, 而只是增大了费米能级和带尾态的态密度, 从而改善了薄膜的电导性能. Kleinsorge 等<sup>[4]</sup>则采用过滤阴极真空电弧 (FCVA) 技术对 ta-C:B 膜作了进一步的研究, 发现 B 的引入不但提高了薄膜的电导率同时也降低了薄膜的电导激活能. 然而

收稿日期: 2007-02-06, 收到修改稿日期: 2007-03-28

基金项目: 国家自然科学基金 (50602012)

作者简介: 张化宇 (1971-), 男, 博士, 副教授. 通讯联系人: 檀满林. E-mail: tanmanlin@hitsz.edu.cn

他们的研究结果却又表明了 ta-C 膜通过掺 B 能够实现有效的 p 型掺杂. 因此研究 ta-C:B 膜微观结构和原子振动性能的特点对于了解薄膜的微观掺杂机制和宏观性能的变化有着重要的实际意义.

基于此, 本工作分别采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 和 Raman 光谱对 FVCA 技术制备的 ta-C:B 膜进行了研究, 着重探讨掺入低含量 B 元素对薄膜微观结构的变化和化学键态的影响.

## 2 实验

### 2.1 试样制备

试样采用 FCVA 技术进行制备, 设备情况和原理详见文献 [5]. 为了在薄膜中引入 B 元素, 将 99.999% 的高纯石墨和单质硼的混合粉末在 270MPa 下冷压成型作为阴极靶材. 硼粉的重量百分比分别为 0, 1%, 3%, 6%, 10% 和 15%. 实验采用 n (111) 型硅片作为衬底, 为了清除表面氧化层, 硅片在沉积前使用 Kaufman 离子源进行刻蚀. 沉积前系统的本底真空为  $3 \times 10^{-4}$  Pa, 沉积时由于阴极的排气而上升至  $1 \times 10^{-2}$  Pa.

### 2.2 薄膜表征

利用 PHI ESCA5700 X 射线光电子能谱仪分析薄膜的元素成分和化学键能. 在进行 XPS 实验时, 能谱仪采用 Al K $\alpha$  (1486.6eV) 射线作为激发源. 为了减少表面吸附氧元素的影响, 薄膜在溅射前后分别进行 XPS 全谱扫描, 步长为 0.8eV, 溅射过程使用 3keV 的 Ar 离子源, 溅射时间为 2min. XPS 芯能级谱扫描范围为 30eV, 步长为 0.125eV, 谱峰的拟合采用仪器附带的 Peakfit 软件包进行处理.

薄膜的结构采用 Labram HR800 (Jobin Yvon 公司) Raman 光谱仪进行评价表征. 仪器采用波长为 458nm 的可见光作为激发光源. 为了减小可能存在的光束热效应对薄膜结构产生的影响, 仪器的输入功率设为 2mW, 采样时间为 60s, 光谱采集的范围为  $800 \sim 1900 \text{ cm}^{-1}$ .

## 3 结果和讨论

### 3.1 X射线光电子能谱

表 1 给出了不同掺杂浓度 ta-C:B 膜中原子的百分含量, 其中 O 的含量随着掺杂浓度的提高而持续增加, 这主要是因为 B 的活性强、易于氧化.

图 1 给出了不同含 B 量 ta-C:B 膜的 XPS C1s 芯能级谱. 当 B 的含量从 0 增加到 6.04 at% 时, 对应的 C1s 峰键能位置分别为 285.1, 284.87, 284.75,

表 1 ta-C:B 膜中各元素的原子百分含量  
Table 1 Atomic compositions of ta-C:B films obtained from XPS analysis

Boron/wt%	C/at%	B/at%	O/at%
1	98.06	0.59	1.35
3	96.53	1.65	1.82
6	95.94	2.13	1.93
10	93.70	3.51	2.79
15	89.51	6.04	4.45

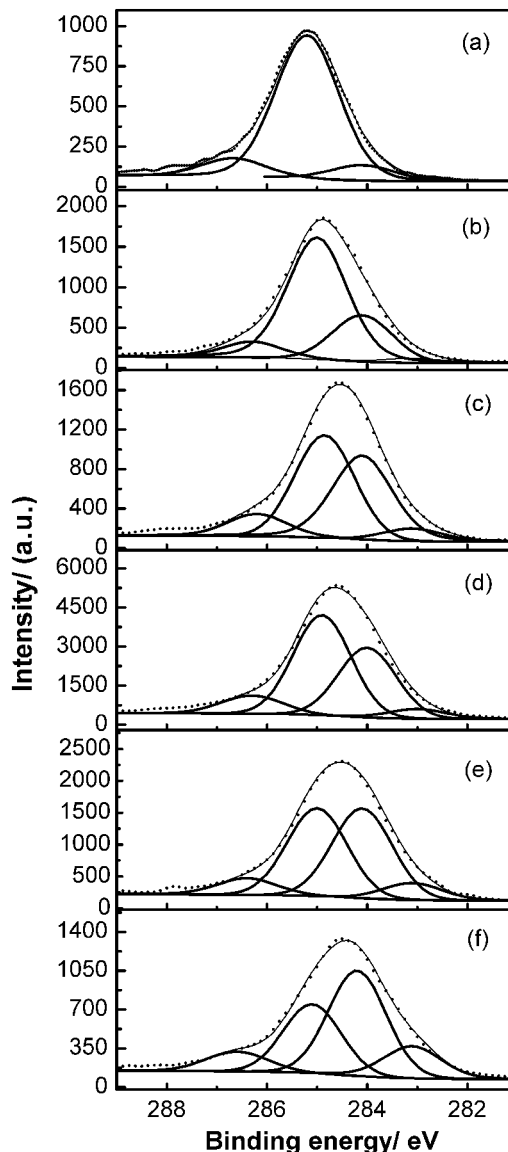


图 1 不同掺硼量 ta-C:B 膜 XPS C1s 芯能级谱拟合曲线

Fig. 1 Deconvolutions of XPS C1s spectra of ta-C:B films with different boron contents

(a) 0; (b) 1%; (c) 3%; (d) 6%; (e) 10%; (f) 15%

284.62, 284.53 和 284.50eV. 当 B 的含量较低时, 薄膜的 C1s 谱峰中心接近于金刚石 (285.2eV), 随着

B 含量增加,  $C1s$  谱峰中心向石墨 (284.4eV) 处偏移. Ta-C:B 膜的  $C1s$  谱峰的半峰宽 (full width half maximum, 简称 FWHM) 明显高于金刚石 (1.0eV) 和石墨 (0.6eV)<sup>[6]</sup>, 表明谱峰至少存在两种或以上不同化学键态的分布. 为了使  $C1s$  谱峰得到更好的叠合, 曲线在扣除 Shirley 本底后采用四个高斯峰进行拟合. 图中 285.0 和 284.1eV 处的两个主峰分别对应于金刚石碳和石墨碳, 两者的键能差为 0.9eV, 这与金刚石和石墨的 XPS  $C1s$  峰的键能差为 0.8eV 基本一致<sup>[7]</sup>. 从图中可以看出随着 B 含量的增加, ta-C:B 膜具有石墨化的倾向, 相应的  $sp^3$  杂化碳含量也有所降低, 这与随后的 Raman 光谱分析的结果相吻合. 除此之外, ta-C:B 膜 XPS  $C1s$  谱在高能和低能端分别存在两个较小的高斯峰. 其中低能端的高斯峰与碳化物 (如  $B_4C$ ) 中  $C1s$  谱的键能位置相接近约为 283.1eV 左右<sup>[8]</sup>, 而谱峰在高能端 (286.4eV) 的贡献主要与薄膜表面碳的氧化 ( $C-O-C$ ) 有关<sup>[6]</sup>.

图 2 给出了两种 B 含量较高时的 ta-C:B 膜 XPS  $B1s$  谱. 正如上文指出, B 的灵敏度因子非常低 (0.171), 因而在低含量时  $B1s$  谱峰噪声较大无法进行分析. 图中选取的是掺 B 量分别为 10% 和 15% 时 ta-C:B 膜的  $B1s$  谱. 从图中可以看出谱峰的线型具有明显的不对称性, 谱峰的中心向低能端偏移位于 189.2eV 左右, 与  $BC_{3.4}$  中  $B1s$  峰位 (189.4eV) 相接近<sup>[9]</sup>. 为了分析 B 的不同化学键态,  $B1s$  谱峰采用四个高斯峰进行拟合, 相应的半峰宽为 2.1eV. 位于 188.6eV 处高斯峰对应于一个石墨 C 原子的位置被 B 原子所替代, 这种  $BC_3$  形式的价键结构很早就被 Kaner 等人所发现<sup>[10]</sup>, 如图 3(a) 所示. 考虑到薄膜表面存在着不可避免的空气氧化作用, 高能端的高斯峰可以看作是 B-C 和 B-O 两种化学键共同作用的结果. 根据氧化程度的不同, B 在 190.2 和 192.0eV 时的化学键态分别对应于图 3(b) 和 3(c) 所示的两种结构形式. 另外,  $B1s$  谱在 187.4eV 处还存在一个高的小的高斯峰, 峰位与 B 在  $B_4C$  中的键能位置相一致<sup>[8]</sup>. 这部分 B 原子在 ta-C 膜中不能够形成有效的掺杂, 因而最终影响了薄膜的电导性能. 从键能的特点以及拟合的结果可以看出, B 在薄膜中主要以石墨结构形式存在, B 的各种化学键态的相对比例随着掺杂浓度的变化基本保持不变.

### 3.1 Raman 光谱

图 4 为不同含 B 量 ta-C:B 膜在 800~2000 $cm^{-1}$  区间内的 Raman 光谱曲线. 谱线以中心在 1500~

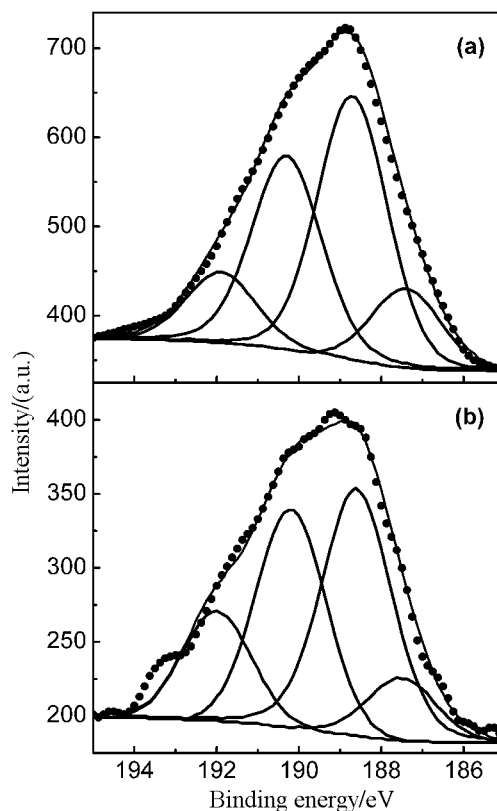


图 2 不同掺硼量 ta-C:B 膜 XPS  $B1s$  芯能级谱拟合曲线

Fig. 2 Deconvolutions of the XPS  $B1s$  spectra of ta-C:B films with different contents

(a) 10%; (b) 15%

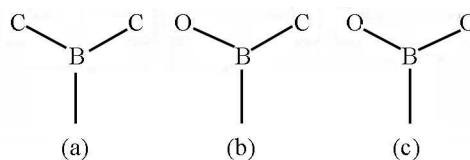


图 3 Ta-C:B 中 B 在不同氧化程度下价键分布形式

Fig. 3 Bonding configurations of graphitic B in the carbon network according to the degree of oxidation

(a)  $BC_3$ ; (b)  $BC_2O$ ; (c)  $BCO_2$

1570 $cm^{-1}$  的非对称峰为主要特征, 同时在 950 $cm^{-1}$  处出现了晶体硅的二阶峰, 谱线的线型与未掺杂的 ta-C 膜基本相似. Yan 等<sup>[11]</sup> 曾采用 Raman 光谱研究了碳化硼 ( $B_4C$ ) 薄膜的结构特性, 发现  $B_4C$  薄膜在 1200~1700 $cm^{-1}$  区域出现了宽的 Raman 谱峰, 其中 1500~1600 $cm^{-1}$  表现为链状分子的伸缩 (stretching) 振动, 而 1260~1420 $cm^{-1}$  主要是环状分子呼吸 (breathing) 振动所导致的结果. 研究表明, 由于 C 或 B 原子振动模式发生改变而引起的 Raman 谱峰变化差别非常小, 因此对于相同频率的伸缩和呼吸振动模式, 其碳基骨架结构中很难判断是否含有 B

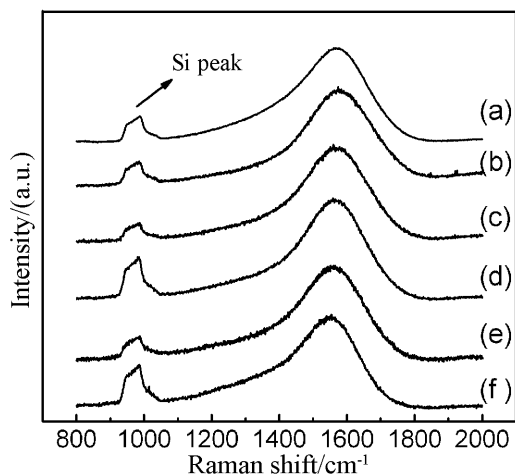


图 4 不同掺硼量 ta-C:B 膜 Raman 光谱曲线

Fig. 4 Raman spectra of of ta-C and ta-C:B films with different boron contents

(a) 0; (b) 1%; (c) 3%; (d) 6%; (e) 10%; (f) 15%

原子. 为简单起见, 在定量分析时我们认为 ta-C:B 膜与 ta-C 膜 Raman 谱峰在  $1100\sim 1900\text{cm}^{-1}$  范围内主要归功于 C 的振动散射, 而与 B 原子的振动模式无关. 通常情况下非晶碳 (a-C) 膜的 Raman 谱线表现为一个或两个主峰 (G、D 峰) 以及一些较小的曲线包 (一般在  $1100\sim 1200\text{cm}^{-1}$  和  $1400\sim 1500\text{cm}^{-1}$  左右)<sup>[12]</sup>. a-C 膜主要是以  $sp^2$  杂化形式存在, 但是相对于主要是以  $sp^3$  杂化形式存在的 ta-C:B 膜, 其 Raman 谱线的线型基本相似, 这是因为  $sp^2$  杂化碳的 Raman 散射截面远远高于  $sp^3$  杂化碳. 因此 ta-C:B 膜 Raman 光谱的分析过程与 a-C 膜也基本相同.

图 5 给出了不同含 B 量 ta-C:B 膜 Raman 光谱的高斯拟合参数. 从图中可以看出, Raman 光谱的 D 峰位于  $1350\text{cm}^{-1}$  左右, 而 G 峰的位置在  $1565\text{cm}^{-1}$  附近. 随着 B 含量的逐渐增加, 谱线的 D 峰和 G 峰分别向低频率区偏移. 研究认为 D 峰的移动受到  $sp^2$  团簇 (cluster) 大小的影响, 这是因为 D 峰与 G 峰的强度比反映了  $sp^2$  团簇大小的变化. Ager 等<sup>[13]</sup> 曾研究了 ta-C 膜内应力对 Raman 谱峰的影响, 认为 G 峰的位置主要决定于薄膜的宏观应力. 随后 Ferrari 等<sup>[14]</sup> 研究了退火处理对 ta-C 膜 Raman 谱峰的影响, 发现薄膜应力的释放只会导致 Raman 谱峰的峰位产生较小的变化, 薄膜应力不是影响 Raman 谱峰移动的主要因素. 因此 ta-C:B 膜中 G 峰向低频区的偏移可以解释为 B 的掺入导致薄膜中链状  $sp^2$  杂化结构数量的减少和环状结构的增多. 这是因为链状  $sp^2$  杂化结构的振动频率要高于石墨环状 C=C 键的振动频率. 从

图中还可看出, G 峰的半峰宽 (FWHM) 随着 B 含量的增加逐渐变窄, 而 D 峰的 FWHM 基本保持不变. G 峰线宽的变化源于应力松弛后键角和键长变形的减小, 这在后续应力测试的结果中得到了证实. D 峰和 G 峰的强度比  $I(D)/I(G)$  是分析 ta-C 膜 Raman 光谱特性的一个重要参数, 当 B 的含量从 0 增大到 15% 时相应的比值从 0.11 上升到 0.27.  $I(D)/I(G)$  曾被用来研究薄膜中  $sp^3$  杂化含量的大小变化<sup>[15]</sup>. 当  $I(D)/I(G)$  的值较小时相应薄膜中的  $sp^3$  含量也就比较高. 对于 ta-C:B 膜, B 在结构

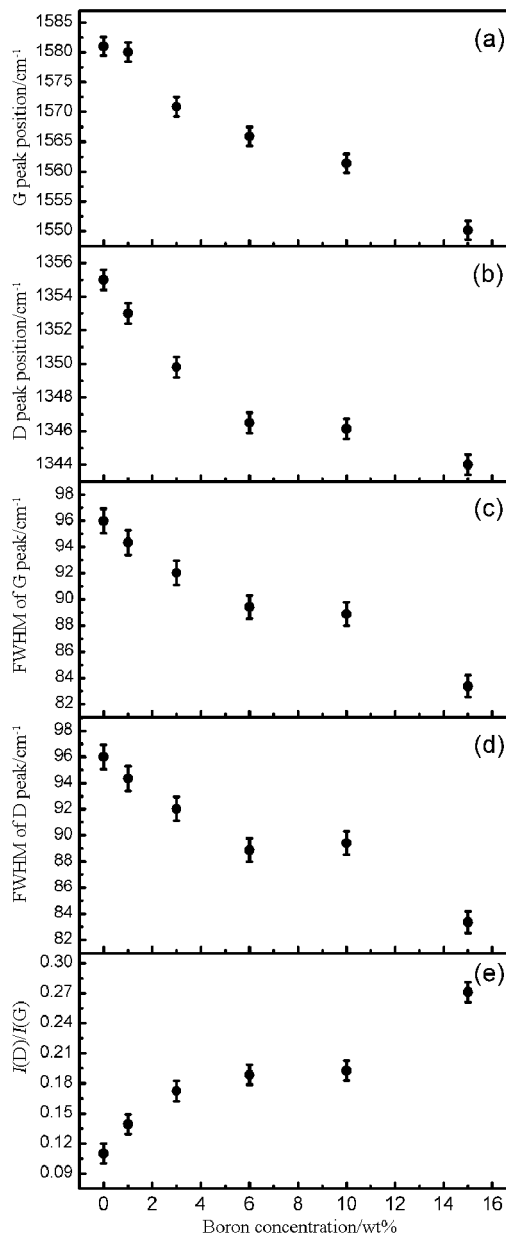


图 5 不同掺硼量 ta-C:B 膜 Raman 拟合参数的变化

Fig. 5 Variations of Gaussian fitted Raman parameters with boron content in ta-C:B films

(a) G peak position; (b) D peak position; (c) FWHM of G peak; (d) FWHM of D peak; (e) Intensity ratio  $I(D)/I(G)$

中的主要影响是促进了  $sp^2$  杂化相的团簇化, B 含量的增加导致薄膜中  $sp^3$  含量的减小, 这与 XPS 分析的结果相一致.

## 4 结论

1. ta-C:B 膜中 C 原子主要是以  $sp^3$  杂化形式存在, 而 B 原子主要是以  $sp^2$  杂化形式存在; 薄膜的  $sp^3$  含量随着掺硼量的增加而有所降低.

2. ta-C:B 膜的 Raman 谱线与未掺杂的 ta-C 膜基本相似. 随着 B 含量的增加, 谱线的 D 峰和 G 峰分别向低频率区偏移, 表明 B 的掺入使 ta-C:B 膜具有石墨化的倾向.

## 参考文献

- [1] Robertson J. *Mater. Sci. Eng. R*, 2002, **37** (4-6): 129-281.
- [2] Chen C W, Robertson J. *Carbon*, 1999, **37** (5): 839-842.
- [3] Ronning C, Griesmeier U, Gross M, *et al.* *Diamond Relat. Mater.*, 1995, **4** (5-6): 666-672.
- [4] Kleinsorge B, Ilie A, Chhowalla M, *et al.* *Diamond Relat. Mater.*, 1998, **7** (2-5): 472-476.
- [5] Zhu J Q, Han J C, Meng S H, *et al.* *Vacuum*, 2003, **72** (3): 285-290.
- [6] Merel P, Tabbal M, Chaker M, *et al.* *Appl. Surf. Sci.*, 1998, **136** (1-2): 105-110.
- [7] Mizokawa Y, Miyasato T, Nakamura S, *et al.* *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1987, **5** (5): 2809-2813.
- [8] 曾毅, 张叶方, 黄静琪, 丁传贤 (ZENG Yi, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1999, **14** (1): 127-132.
- [9] Deshpande S V, Gulari E, Harris S J, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65** (14): 1757-1759.
- [10] Kaner R B, Karvetakis J, Warble C E, *et al.* *Mat. Res. Bull.*, 1987, **22** (3): 389-397.
- [11] Yan X Q, Li W J, Goto T, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**: 131905-131907.
- [12] 蒋娜娜, 邵天敏, 陈大融 (JIANG Na-Na, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (3): 720-726.
- [13] Ager J W, Anders S, Anders A, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66** (25): 3444-3446.
- [14] Ferrari A C, Kleinsorge B, Morrison N A, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 1999, **85** (10): 7191-7197.
- [15] Tamor M A, Vassell W C. *J. Appl. Phys.*, 1994, **76** (6): 3823-3830.