

类金刚石薄膜的慢正电子分析*

程宇航 吴一平 邹柳娟[†] 陈建国 乔学亮 谢长生

(华中理工大学材料科学与工程系 武汉 430074)

[†](华中理工大学物理系 武汉 430074)

翁惠民[‡]

[‡](中国科技大学近代物理系 合肥 230026)

摘 要

采用射频-直流等离子化学气相沉积法制备类金刚石薄膜,用慢正电子湮灭技术研究了类金刚石薄膜中缺陷的深度分布,并系统研究了工艺参数对类金刚石薄膜中缺陷浓度的影响.实验结果表明,单晶Si衬底具有很高的缺陷浓度,类金刚石薄膜中的缺陷浓度较低,且缺陷均匀分布,薄膜表面存在一缺陷浓度较高的薄层,而膜-基之间存在一很宽的界面层,界面层内缺陷浓度随离衬底表面距离的增加而线性降低,到达薄膜心部后,缺陷浓度趋于稳定.类金刚石薄膜的缺陷浓度和膜-基界面层宽度都随负偏压的升高呈先降低、后增加再降低的变化趋势.薄膜中的缺陷浓度随混合气体中C₂H₂含量的升高而单调增大,但C₂H₂含量对界面层宽度没有影响.

关键词 类金刚石薄膜, 缺陷, 慢正电子束, 湮灭

分类号 O 484

1 引言

类金刚石(a-C:H)薄膜具有独特的性能特点,在机械、电子、光学、磁介质保护以及医学领域具有广泛的应用前景^[1].目前,关于类金刚石薄膜的制备和性能特点等方面已经进行了大量的研究工作,然而关于薄膜的结构还存在着许多问题.目前,被广泛接受的是Robertson^[2]提出的两相模型,该模型认为,类金刚石薄膜的结构是由sp²碳束镶嵌在sp³碳形成的基体中所形成的一种复合结构,其中sp²碳决定薄膜的电学和光学性能,sp³碳含量决定薄膜的力学性能.然而,Zou^[3]发现,等离子体方法制备的类金刚石薄膜中含有大量缺陷,缺陷的含量决定了薄膜的力学性能,因此认为实际类金刚石薄膜是由sp²碳、sp³碳和缺陷共同组成的一种复合结构.

正电子湮灭技术(PAT),是利用正电子与物质的相互作用来获得有关凝聚态物质内部微观结构和缺陷的信息,对原子尺度的缺陷(如空位、空位团、位错和微孔洞)十分敏感,被广泛用于研究固体中低浓度的原子缺陷.而慢正电子的能量单一,且可以在较大范围内调节,改变入射电子能量,能注入到固体的不同深度,通过探测,并分析入射正电子能量,可

* 1997-05-18 收到初稿, 1997-05-05 收到修改稿

本文受华中理工大学塑性成型模拟及模具技术国家重点实验室资助

以得到缺陷在不同深度的分布情况, 目前, 这种技术已被广泛用来研究薄膜材料以及材料表面的缺陷沿厚度方向的分布。

本文用射频-直流等离子体增强化学气相沉积法制备类金刚石薄膜, 采用慢正电子湮灭技术研究类金刚石薄膜中缺陷的深度分布, 并系统研究极板负偏压和气体组份对类金刚石薄膜中缺陷的影响。

2 实验过程与方法

类金刚石薄膜用自制的射频-直流等离子体增强化学气相沉积法制备。采用平行板式电极, 上电极接地, 射频和直流电源接下电极, 衬底位于下电极表面, 为了控制放电区域和沉积过程中衬底温度, 下电极加屏蔽, 且用水冷却。射频电源为 JG-C 型 500W 晶控高频电源, 频率为 13.56MHz, 输出功率 0~500W。直流电源为自制的 0~1200V 恒流源。薄膜的具体沉积工艺参数为: 上下极板间距 50mm, 极板负偏压 0~1200V, 反应室气体压强 10Pa。所用气源为 C_2H_2 与 Ar 气的混合气体, 不同浓度的混合气体通过混合容器配制。衬底为 10×10 mm 的单晶 Si 片。沉积前清洗工艺流程为: 王水溶液清洗 → 蒸馏水清洗 → 丙酮清洗 → 热酒精脱水 → Ar 离子轰击清洗, Ar 离子轰击电压为 -600~-1000V, 压强 0.1~1Pa, 清洗时间 10min。

在中国科技大学近代物理系, 用慢正电子的 Doppler 湮灭技术对类金刚石薄膜做无损测量。单能正电子束能在 0~12keV 之间, 能散 $\Delta F(\text{FWHM}) < 2\text{eV}$, 靶室真空度 $1.33 \times 10^{-5}\text{Pa}$ 。湮灭 γ 光子用高纯锗探测器 (ORTEC GEM-10175) 进行测量, 能量分辨率对于 ^{85}Sr 的 511keV γ 射线是 1.12keV(FWHM)。能谱由一台 IBM PC/XT 计算机多道分析器记录。Doppler 展宽能谱的线形 S 参数定义为^[4]:

$$S = \int_{-a}^a C(E) dE / \int_{-\infty}^{\infty} C(E) dE \quad (1)$$

其中 $C(E)$ 是扣除本底后的实验谱, $(-a, a)$ 是以 511keV 为能量坐标原点的能区间, 这里取 $a=1\text{keV}$ 。 S 参数的变化主要受峰中心区计数的影响, 因而反映正电子与低动量电子湮灭的情况。实验时改变正电子入射能量 E , 测出每个样品的 $S \sim E$ 曲线。对于每个试样的每个实验点, 探测器共收集 1500s 的信号, 全谱总计数为 1×10^5 。采用中国科技大学自制程序, 对慢正电子谱进行分析, 直接得出 S 参数。实验结果重复性好, S 参数的测试精度为 0.003。

3 结果和讨论

3.1 极板负偏压的影响

图 1 是不同负偏压条件下制备的类金刚石薄膜的 $S \sim E$ 曲线。 S 参数根据 Si 基体上获得的数值 (正电子能量 $> 12\text{keV}$) 进行校准。从图中可以看出, 当正电子能量较低时, 各曲线的 S 参数都随正电子能量的增大而降低, 随后 S 参数基本保持不变。随正电子能量的进一步升高, S 参数随正电子能量的升高呈线性增大, 一直达到单晶 Si 衬底的 S 参数值, 随后 S 参数保持不变。

由式 1 对 S 参数作的定义可知, S 参数反应了峰的宽度, 在缺陷处正电子主要与低动量电子发生湮灭, 所以缺陷处产生高的 S 参数, S 参数越大, 则表明材料中缺陷浓度越高。

另外, 正电子穿透薄膜的深度与其能量相对应, 穿透深度可根据下式计算^[5]:

$$\bar{X} = \frac{400E^{1.6}}{\rho} \quad (2)$$

式中 $\bar{X}(\text{\AA})$ 为正电子穿透深度, $E(\text{keV})$ 为正电子能量, $\rho(\text{g/cm}^3)$ 为薄膜密度. 因此, 上述结果表明, 单晶 Si 衬底具有相当高的缺陷浓度. 类金刚石薄膜中, 缺陷分布基本均匀. 在膜-基之间存在一很宽的界面层, 界面层内缺陷浓度随离衬底表面距离的增加而线性降低, 到达薄膜心部后, 缺陷浓度趋于稳定, 但薄膜表面存在一高缺陷浓度的薄层.

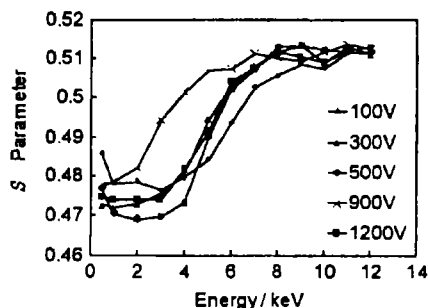


图 1 不同偏压下 $\alpha\text{-C:H}$ 薄膜的 $S \sim E$ 曲线
Fig.1 S parameter vs energy data from $\alpha\text{-C:H}$ films deposited with different r.f. bias

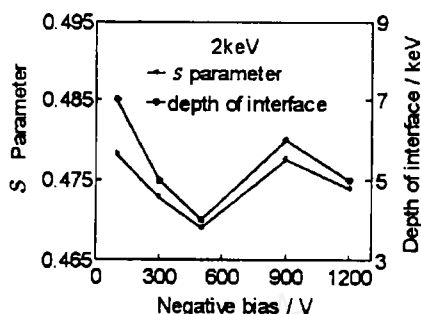


图 2 极板负偏压对 S 参数的影响
Fig.2 Influence of r.f. bias on S parameter of $\alpha\text{-C:H}$ films

由于类金刚石薄膜的厚度有所差别, 不同曲线的 S 参数开始增大所对应的正电子能量值也不相同, 我们定义 S 参数从开始增大一直到达到 Si 衬底的 S 值时, 所对应的能量差 (ΔE) 为薄膜与衬底间界面层的厚度. 从图中还可看出, 不同制备工艺对薄膜中心的 S 参数以及薄膜与衬底之间的界面层厚度有很大的影响. 为了忽略薄膜边界对 S 参数的影响, 对正电子能量为 2keV 所对应的 S 参数进行比较. 图 2 所示的是极板负偏压与正电子能量为 2keV 时的 S 参数以及界面层厚度的关系, 从图中可以看出, 薄膜心部的 S 参数和界面层宽度随极板负偏压的变化一样, 都随负偏压的升高, 呈先降低、后增加、再降低的变化趋势.

极板负偏压对类金刚石薄膜缺陷浓度的影响由两个因素决定. 一方面, 在制备类金刚石薄膜过程中, 升高负偏压将提高沉积粒子对薄膜表面的轰击能量, 由于高能粒子的注入作用, 增大薄膜的致密度, 从而降低薄膜的缺陷浓度. 另一方面, 随着极板负偏压的升高, 类金刚石薄膜中亚稳的 sp^3 键向 sp^2 键转变, 并且 sp^2 键发生束化, 从而产生大量缺陷^[6]. 当极板负偏压较低时 ($<500\text{V}$), 薄膜中 sp^3 键还相当稳定, 对缺陷浓度起主要作用的是高能粒子的注入机制, 因此缺陷浓度随负偏压的升高而降低. 随着负偏压的进一步升高, 薄膜中大量 sp^3 键向 sp^2 键转变, 导致薄膜中缺陷浓度的升高, 但当负偏压升高到 900V 时, 高能粒子的轰击作用又成为主要因素, 引起缺陷浓度的下降.

Asoka-Kumar^[7] 在用 $S \sim E$ 图研究 $\alpha\text{-Si}$ 薄膜中缺陷浓度随薄膜厚度的变化时发现, 薄膜表面存在一 S 参数较低的薄层, 认为这是薄膜表面的 Si 发生氧化所致. 本实验的 Si 衬底在用王水溶液清洗后, 表面易发生氧化, 但考虑到沉积薄膜前的高能 Ar 离子的轰击溅射清洗作用, 可清洗 Si 表面的氧化层, 故在研究缺陷在类金刚石薄膜与 Si 衬底间的分布时, 可忽略 Si 表面氧化层的影响. 对于界面宽度, 由于 Si 衬底的缺陷浓度相当高, 沉积类金刚石薄膜过程中, 高能粒子注入到 Si 衬底表面, 逐渐降低缺陷浓度, 因此在 Si 衬底与薄膜之间

形成界面层, 并且随距离衬底表面距离的增加, 薄膜的缺陷浓度逐渐降低, 然后保持一稳定值, 出现图 1 所示的界面层. 随负偏压的升高, 高能粒子注入到界面层, 使薄膜的缺陷在较短的距离内达到稳定值, 从而减少界面层厚度. 进一步增大负偏压时, 薄膜中缺陷浓度随负偏压的升高而增大, 抵消高能粒子注入所导致的缺陷浓度降低, 因此需要在更远的距离才能达到稳定值, 从而增大界面层厚度. 当负偏压超过 900V 时, 增大负偏压, 将降低薄膜的缺陷浓度, 使缺陷浓度更快达到稳定值, 导致界面层厚度的减小.

3.2 反应气体成分的影响

混合气体中, C_2H_2 与 Ar 的含量对薄膜的 S 参数有很大影响. 图 3 所示的是负偏压为 500V 的条件下, 不同 C_2H_2 含量的混合气体制备类金刚石薄膜的 $S \sim E$ 曲线.

由图可知, 不同 C_2H_2 浓度的气体制备类金刚石薄膜的缺陷浓度, 随离衬底表面距离的变化趋势与图 1 一样, 薄膜心部的缺陷浓度较低, 且基本保持不变, 在薄膜表面存在一高缺陷浓度的薄层, 而在薄膜与衬底之间存在过渡层, 过渡层中缺陷浓度随离衬底表面距离的增加而线性降低. 比较各曲线可知, 不同曲线的界面层厚度基本一致, 但气体成分对薄膜心部的缺陷浓度影响较大 (图 4 所示). 薄膜的缺陷浓度随混合气体中 C_2H_2 含量的升高而单调增大, 但增大幅度不大.

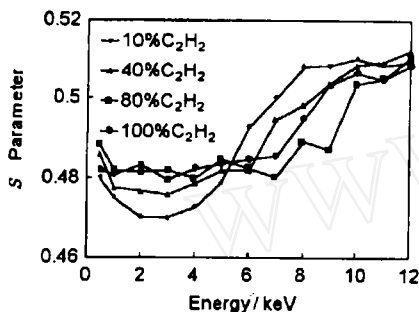


图 3 不同浓度下 a-C:H 薄膜的 $S \sim E$ 曲线
Fig.3 S parameter vs energy from a-C:H films deposited with different C_2H_2 percentage

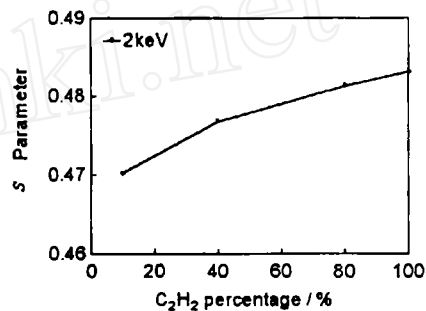


图 4 C_2H_2 浓度对 S 参数的影响
Fig.4 Influence of C_2H_2 percentage on the S parameter of a-C:H films

类金刚石薄膜在制备过程中受到高能粒子的轰击作用, 当混合气体中含有 Ar 气时, 由于 Ar^+ 的质量很大, 在电场的加速作用下, 对类金刚石薄膜表面产生很大的轰击作用. 薄膜制备过程中, 由于保持气体压强不变, 所以增大混合气体中 C_2H_2 气体的百分含量, 将导致真空室中 Ar 气含量的降低, 因此降低了高能粒子对薄膜的轰击作用, 降低薄膜的致密度, 从而增大薄膜的缺陷浓度. 另外, 在相同负偏压的条件下, 在制备薄膜的初始阶段, 由于气体成分的不同, 所导致的各种离子能量的差别, 不会大到足以改变注入深度的程度, 因此采用不同浓度气体制备的薄膜与衬底间界面层厚度基本不变.

4 结论

1. 用射频直流等离子体增强化学气相沉积法, 在单晶 Si 衬底表面制备的类金刚石薄膜具有三层结构: 表面层、中间层和界面层. 表面层的缺陷浓度较高, 其厚度较薄. 中间层中缺陷浓度较低、缺陷分布基本均匀. 在膜-基之间存在一很宽的界面层, 界面层内缺陷浓度

随离衬底表面距离的增加而线性降低, 到达薄膜心部后, 缺陷浓度趋于稳定, 单晶 Si 衬底具有最高的缺陷浓度.

2. 极板负偏压对类金刚石薄膜中间层的缺陷浓度和界面层宽度的影响相似, 都随负偏压的升高, 呈先降低、后增加、再降低的变化趋势.

3. 改变气体成分对界面层的厚度没有影响, 但类金刚石薄膜中间层的缺陷浓度, 随混合气体中 C_2H_2 含量的升高而单调增大, 但增大幅度不大.

参 考 文 献

- 1 程宇航, 吴一平, 陈建国, 乔学亮. 材料导报, 1996, 2: 38
- 2 Robertson J. *Surf. Coat. Technol.*, 1992, 50: 185-198
- 3 Zou J W, Chmidt K, Reichelt K. *J. Appl. Phys.*, 1990, 67 (1): 487-494
- 4 王大志, 翁惠民, 杨嘉玲. 功能材料, 1995, 增刊: 643-645
- 5 Guo Xuezhe, Wang Hueiming, Han Rongdian. *Chinese Phys. Lett.*, 1992, 9 (9): 391-394
- 6 Francois Rossi, Bernard Andre, A. Van Veen. *J. Appl. Phys.*, 1994, 75 (6): 3121-3132
- 7 Asoka-Kumar P, Lynn K G, Welch D O. *J. Appl. Phys.*, 1994, 76 (9): 4935-4981

Diamond-Like Carbon Films by Low Energy Positron Beam

CHENG Yu-Hang WU Yi-Ping CHEN Jian-Guo QIAO Xue-Liang XIE Chang-Sheng

(Dept. of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology
Wuhan 430074 China)

ZOU Liu-Juan

(Dept. of Physics, Huazhong University of Science and Technology Wuhan 430074 China)

WENG Hui-Min

(Dept. of Modern Physics, University of Science and Technology of China Hefei 230026 China)

Abstract

Diamond-Like Carbon films were deposited on Si substrate from the mixture of C_2H_2 and Ar by r.f.-d.c. plasma enhanced chemical vapor deposition. The influence of deposition process on the density and distribution of void in Diamond-Like Carbon films was systematically studied by low energy positron beam. The results indicate that the density of void in Si substrate is the highest. A constant distribution of void was observed through the films, the density of void is lower, but the density of void in the surface layer is higher. The density of void starts to increase near the interface and finally reaches the value of Si substrate. With the increasing of bias, the density of void in the films and the depth of interface decrease at first, then increase, and then decrease. The density of void in the films increases monotonous with the increasing of C_2H_2 percentage in the feed gas.

Key words Diamond-Like Carbon films, defect, low energy positron beam, annihilation