

离子能量和沉积温度对离子束 沉积碳膜表面形貌的影响

廖梅勇 秦复光 柴春林 刘志凯 杨少延 姚振钰 王占国

(中国科学院半导体研究所半导体材料科学实验室, 北京 100083)

(2000 年 11 月 14 日收到 2001 年 2 月 26 日收到修改稿)

利用质量分离的低能离子束沉积技术,得到了非晶碳膜.所用离子能量为 50—200eV,衬底温度从室温到 800℃.在沉积的能量范围内,衬底为室温时薄膜为类金刚石,表面非常光滑,而 600℃下薄膜主要是石墨成分,表面粗糙.沉积能量大于 140eV,800℃时薄膜表面分立着高度取向的、垂直衬底表面、相互平行的开口碳管.用高分辨电子显微镜看到了石墨平面的垂直择优取向,离子的浅注入和应力是这种优先取向的主要机理.

关键词:非晶碳, 表面形貌, 质量分离低能离子束

PACC:6140, 6820, 8115

1 引 言

碳广泛地存在于自然界.它有 sp , sp^2 , sp^3 三种可能的碳键形式,这使得它可以形成各种各样的物质,如金刚石、石墨、非晶碳等.碳的这种独特性能引起研究者极大的兴趣.如金刚石自 50 年代以来就受到人们的重视,而类金刚石自 70 年代以来也一直是研究热点^[1-3].近年来,富勒烯和纳米碳管又一次掀起了各国科学家对碳的研究热潮^[4-6].

质量分离的低能离子束沉积技术一度被认为是沉积高 sp^3 含量的有力手段.因为正如以前所述^[7],它可以准确控制离子的能量和种类,离子经质量分离器分离后可以达到同位素纯,使问题的研究简单化.加上我们设备沉积腔的高真空度(2×10^{-6} Pa),这种设备成为研究碳膜形成与生长机理的有效手段.以往大部分实验都集中于低温沉积以获得高四面体碳含量的碳膜,取得接近于金刚石的性质,但很少有系统研究衬底温度对碳膜结构影响的.即便有,也只是集中在较低的温度,如 200~300℃,更高温下碳膜的研究至今未见报道,这主要是因为该设备复杂,束流较小,使得较为系统的研究成为难题.

本文采用 50—200eV 的碳离子在室温至 800℃ 沉积温度下沉积得到碳膜.用这种方法得到了类似碳管的形貌,是对文献报道的结果的一大补充^[8,9].

2 实 验

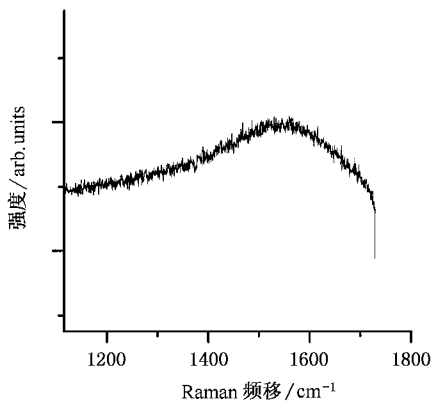
所用质量分离低能离子束沉积设备是我国自行研制的,是一种新型的双束离子束+激光淀积系统,我们利用其中的一束.它由离子源、质量分析器、束流偏转系统、减速透镜和靶室构成.该设备的具体描述参阅文献^[10].采用 CO 作为气体源以产生所需的单一的碳离子束,离子经 15keV 高压引出后,再减速到合适的能量,沉积到基片上.碳离子能量为 50—200eV,基片温度为室温至 800℃.衬底温度通过热电偶和铝的熔点校正而定.与以前相比,我们的设备离子束流大大提高,可达 $500\mu\text{A}$,沉积过程中靶室的真空度达到 2×10^{-6} Pa.所用衬底为导电性能好的 n 型 Si(100).基片经丙酮、酒精和去离子水超声波清洗后再用 5% 的 HF 漂洗,以除去天然氧化层,立即装入靶室,以减少污染.

所得样品用 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、Raman 谱和原子力显微镜(AFM),以及高分辨电子显微镜(HREM)进行了分析,其中 Raman 谱激发波长为 514nm.

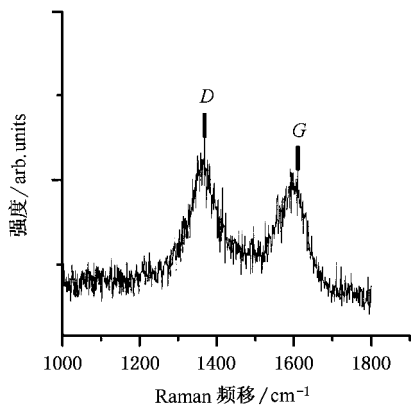
3 结果与讨论

对于 50—200eV 这样的能量,当剂量为 2×10^{18} cm^{-2} 时,XPS 表明样品完全被碳覆盖^[7].表明沉积过

程中 Si 没有溢出到表面,从离子剂量可以估计薄膜厚度约为 $0.2\mu\text{m}$.



(a) 室温



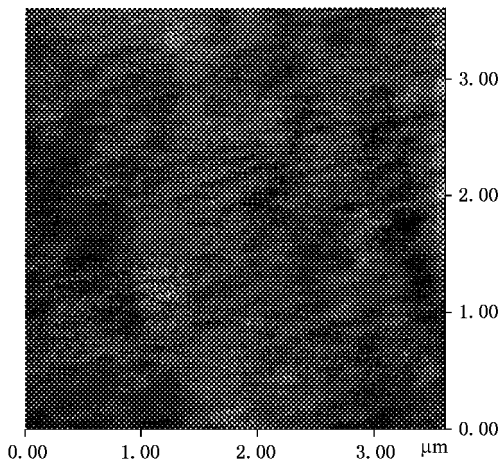
(b) 600°C 或更高

图 1 不同沉积温度下碳膜的 Raman 谱

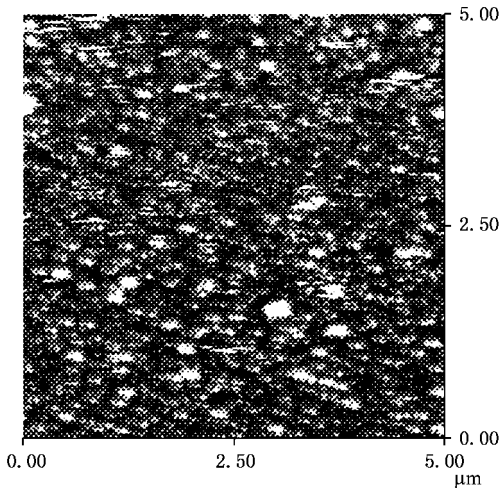
图 1 为不同衬底温度下沉积薄膜的 Raman 谱图.实验发现,在所沉积的离子能量范围内,能量对谱形的影响不大,而温度的影响远大于能量,因此为简单起见,对于 Raman 谱而言,不再强调能量的差异.室温下沉积薄膜只有 1540cm^{-1} 主峰(图 1(a)),这是类金刚石薄膜的典型特征^[11].而高温下沉积样品的薄膜有两个主峰, D 峰和 G 峰(图 1(b)),分别位于 1350 和 1590cm^{-1} 处,这起因于微晶石墨的晶格振动^[12].可见光 Raman 谱中, sp^2 成分的灵敏因子是 sp^3 的 50 倍之多,因此也无法否认高温碳膜中存在 sp^3 的成分.与以前不同^[7],这里 XRD 没有发现薄膜的结晶相.这可能与到达沉积靶面的束流密度有关.束流对薄膜的结晶程度起重要作用,因为它影响离子在薄膜表面的生长动力学.遗憾的是,以往的许多研究者常常忽视束流在薄膜沉积中的作用.

图 2 为不同衬底温度下沉积碳膜的 AFM 形貌

图.在感兴趣的能量范围内,室温下沉积样品表面光滑,最好粗糙度可达 0.3nm (图 2(a)),而较高温度下如 600°C ,沉积薄膜的粗糙度将近 10nm (图 2(b)),因此温度极大地影响着类金刚石的表面粗糙度.与 Raman 谱相结合,表明光滑的薄膜为类金刚石薄膜,



(a) 室温



(b) 600°C

图 2 AFM 形貌图与温度关系

而粗糙的薄膜则主要为石墨成分.但是,当碳离子能量为 140eV 时,对于更高的衬底温度 800°C ,则发现薄膜表面呈现碳管状的形貌,如图 3(a)所示.这些“碳管”内径约为 90nm ,外径则在 $300\text{—}600\text{nm}$ 之间,长约为 $0.2\mu\text{m}$.表明碳管的生长模式为沿着直径从内向外.这些碳管开口,互相平行,并且高度取向,垂直衬底表面.这个发现尚未见报道.还发现当能量增大到 200eV 时,碳管的内径也增大到 200nm ,如图 3(b)所示.值得一提的是,这些碳管的生长为自组织的,基片和碳膜都没有经过特殊的处理,这为碳膜的

结构控制提供了一种新的实验手段. 然而当离子能量低于 140eV 时, 则没有观察到碳管的形成^[7], 仅看到简单的粗糙表面, 如图 3(c) 所示, 这也就是 Lifshitz 以前报道的结果^[8].

有关类金刚石的生长机理, 可以用著名的浅注入模型^[8]加以解释, 这个模型后来由 Robertson 加以发展^[13]. 该模型认为, 外来碳离子注入到衬底表下, 或者占据母体的晶格点, 或者产生间隙原子, 产生应力, 对沉积到基片的原子产生压挤, 有利于 sp^3 的形成. 这是从薄膜深处向外的生长模式, 因此室温下得到的类金刚石的表面通常光滑. 但高温下, 注入到衬底表皮底下的原子溢出到表面, 而表面是自由的, 没有应力, 因此原子在这里形成平衡态生长, 导致石墨状成分的形成, 从而形成粗糙的表面. 我们认为这种粗糙表面的形成实际上是部分应力释放的体现. 浅注入模型在解释类金刚石薄膜的生长上取得了极大的成功.

但对于 800°C 高温下碳管的生长则需另外的理论解释. 这里碳管可以看作是将石墨基本平面 (0002) 卷起而成. 因为石墨是各向异性的, 基本平面的自由能较与它垂直的棱面小将近两个数量级^[14], 因此, 从能量最小原理来看, 碳管更倾向于由基本平面构成. 用 HREM 对这个样品的截面进行了观察, 确实发现了间距为 0.329nm (理论值应为 0.34nm) 的石墨 (0002) 基本平面的优先取向, 见图 4. 需要指出, 这些平面并不像通常意义上的纳米碳管平面那样排列规则, 可能是离子轰击带来的负面影响.

需要解释的是石墨基本平面是如何垂直于衬底

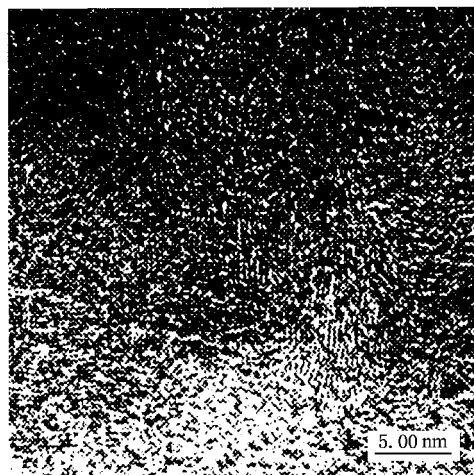


图 4 碳管状薄膜的截面 HREM 图
可以看到石墨基本平面的择优垂直取向

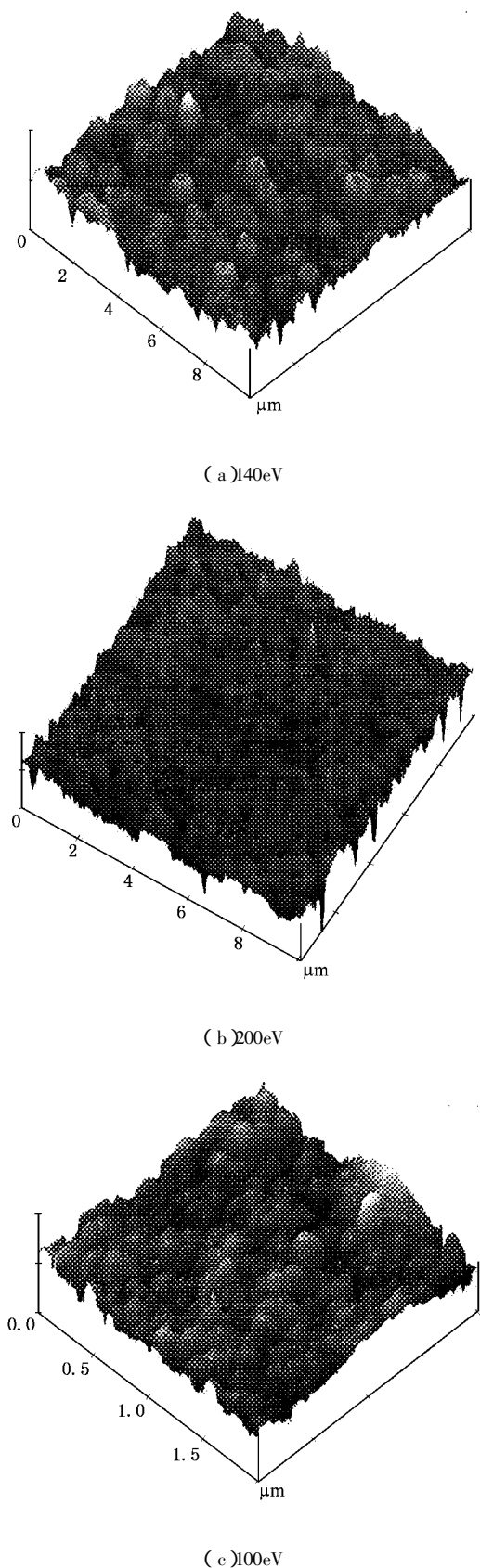


图 3 800°C 时碳膜的三维 AFM 图

表面的.可以这么认为,离子注入到衬底表皮底下,引起压应力,这种应力平行于衬底的表面,而石墨层在垂直方向易于压缩,因此这种应力驱使石墨层垂直于表面.尽管高温下,注入到衬底表皮下的原子会返回到表面,释放应力,但可以认为仍会有一部分原子滞留在表皮下,形成应力,并且这些残留的应力足以使石墨层定向^[15].这种压应力可以由实验观察到的石墨基本平面间距小于理论值看到.石墨基本平面垂直于衬底表面的优先取向现象在化学气相沉积金刚石薄膜的偏压预处理阶段也曾观察到,其中浅注入被认为是主要的生长机理^[16].

值得一提的是衬底的温度效应.在较低的衬底温度下,离子轰击造成的缺陷增多,形成太多的非晶相,石墨化程度不够,不利于碳管的生长.而高温加速了原子的扩散,形成微晶石墨,石墨化程度适当,有利于空心碳管的生长.但是,石墨基本平面的卷合机理以及碳管的开口生长还未弄清楚,进一步的工

作正在进行.

4 结 论

利用质量分离的低能离子束沉积技术,研究了离子能量与沉积温度对碳膜表面结构的影响.室温下沉积样品表面光滑,高温下粗糙.但在 800℃时,140eV 的碳离子能量下,衬底的表面呈现高度取向、互相平行、开口的碳管.浅注入模型和应力是离子束沉积碳管生长的主要机理.碳离子能量和衬底温度是重要的生长参数.该发现不但为碳膜的结构控制提供了新的思路,并将丰富现有的碳膜生长理论.

感谢北京电子显微镜中心段晓峰教授在电子显微镜测试上给予的帮助,感谢中国科学院物理研究所张臻容提供原子力显微镜测试.

- [1] S. Aisenberg ,R. Chabot ,*J. Appl. Phys.* , **42**(1971) 2953 .
- [2] E. Grossman ,G. D. Lempert ,J. Kulik ,D. Marton ,J. W. Rabalais ,Y. Lifshitz ,*Appl. Phys. Lett.* , **68**(1996) 1214 .
- [3] S. Sattel ,J. Robertson ,H. Zhrhardt ,*J. Appl. Phys.* , **82**(1997) , 4566 .
- [4] T. W. Ebbesen(ed.) ,*Carbon Nanotubes Preparation and Properties* (CRC Press ,Boca Raton ,1997) .
- [5] S. J. Tans ,A. R. M. Verschuieren ,C. Dekker ,*Nature* , **393**(1998) , 49 .
- [6] T. W. Ebbesen ,H. Hiura ,J. Fujita ,Y. Ochiai ,S. Matsui ,K. Tanigaki ,*Chem. Phys. Lett.* , **209**(1993) 83 .
- [7] M. Y. Liao *et al.* , *Acta Physica Sinica* **49**(2000) 2186 (in Chinese) [廖梅勇等 物理学报 **49**(2000) 2186] .
- [8] Y. Lifshitz ,G. D. Lempert ,E. Grossman ,*Phys. Rev. Lett.* , **72** (1994) 2753 .
- [9] A. H. Jayatissa ,F. Sato ,Y. Hirano ,K. Takizawa ,*Carbon* , **38**(2000) , 1145 .
- [10] F. Qin ,X. Wang ,Z. Lin ,Z. Ren ,S. Sun ,W. Jiang ,W. M. Lau ,*Rev. Sci. Instrum.* , **62**(1991) 2322 .
- [11] Y. Lifshitz ,*Diamond Relat. Mater.* , **8**(1999) 1659 .
- [12] M. Chhowalla ,A. C. Ferrari ,J. Robertson ,G. A. J. Amaratunga ,*Appl. Phys. Lett.* , **76**(2000) 1419 .
- [13] J. Robertson ,*Diamond Relat. Mater.* , **3**(1994) 361 .
- [14] G. G. Tibbetts ,*J. Cryst. Growth* , **66**(1984) 632 .
- [15] J. Gerber *et al.* , *Appl. Phys.* , **79**(1996) 4388 .
- [16] M. M. Garcia ,J. Jimenez ,O. Sanchez ,C. G. Alexandre ,L. Vazquez ,*Phys. Rev.* , **B61**(2000) 10383 .

INFLUENCE OF ION ENERGY AND DEPOSITION TEMPERATURE ON THE SURFACE MORPHOLOGY OF CARBON FILMS DEPOSITED BY ION BEAMS

LIAO MEI-YONG QIN FU-GUANG CHAI CHUN-LIN LIU ZHI-KAI YANG SHAO-YAN YAO ZHEN-YU WANG ZHAN-GUO

(*Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)

(Received 14 November 2000 ; revised manuscript received 26 February 2001)

ABSTRACT

Carbon films were deposited by mass-selected ion beam technique with ion energies 50—200eV at a substrate temperature from room temperature to 800°C. For the energies used, smooth diamond-like carbon films were deposited at room temperature. When the substrate temperature was 600°C, rough graphitic films were produced. But highly oriented carbon tubes were observed when the energies were larger than 140eV at 800°C. They were perpendicular to the surface and parallel to each other. Preferred orientation of graphite basic plane was observed by high-resolution electron microscopy. Shallow ion implantation and stress are responsible for this orientation.

Keywords : amorphous carbon , surface morphology , mass-selected low energy ion beam deposition

PACC : 6140 , 6820 , 8115