

氟化非晶碳薄膜的光学带隙分析*

叶 超¹⁾ 宁兆元¹⁾ 程珊华¹⁾ 王响英²⁾

¹⁾ 苏州大学物理系, 苏州 215006)

²⁾ 苏州大学基础医学系, 苏州 215007)

(2002 年 3 月 13 日收到, 2002 年 5 月 1 日收到修改稿)

研究了 $\text{CHF}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ 沉积的氟化非晶碳 ($\alpha\text{-C:F}$) 薄膜的光学带隙. 发现 $\alpha\text{-C:F}$ 薄膜光学带隙的大小取决于薄膜中 C—F , C=C 的相对含量. 这是由于 C=C 形成的窄带隙 π 键和 C—F 形成的宽带隙 σ 键含量的相对变化, 改变了带边态密度分布的结果. 在微波功率为 140—700 W、沉积气压为 0.1—1.0 Pa、源气体 $\text{CHF}_3:\text{C}_6\text{H}_6$ 流量比为 1:1—10:1 条件下沉积的 $\alpha\text{-C:F}$ 薄膜, 光学带隙在 1.76—3.98 eV 之间.

关键词: 氟化非晶碳 ($\alpha\text{-C:F}$) 薄膜, 光学带隙, 键结构

PACC: 7865M, 8115H

1. 引 言

作为折射率低、透光率高、防湿性能好的光学材料^[1,2], 碳氟薄膜的光学性质越来越受到人们的关注, 其中包括氟化非晶碳 ($\alpha\text{-C:F}$) 薄膜^[3-7]、氟化类金刚石碳 (F-DLC) 薄膜^[2] 和纳米晶氟化碳 (nc-C:F) 薄膜^[8]. 对于 $\alpha\text{-C:F}$ 薄膜光学带隙的成因, 人们认为与以下两个因素有关: (1) 薄膜中的 F 含量^[2,5-7], (2) 薄膜中的 C=C 交联或类石墨的 sp^2 结构^[3,4]. 因为光学带隙随 F 含量提高而增大的规律在溅射^[5]、等离子体增强化学气相沉积 (PECVD)^[6] 的 $\alpha\text{-C:F}$ 薄膜和氟化的有机聚合物^[7] 中均被观察到. 同时, 人们也发现薄膜石墨化程度的提高^[3] 和芳香碳含量的增大^[4] 均导致光学带隙的减小. 由于影响 $\alpha\text{-C:F}$ 薄膜光学带隙的因素不完全清楚, 为此我们研究了用电子回旋共振-化学气相沉积 (ECR-CVD) 的 $\alpha\text{-C:F}$ 薄膜的光学性质, 发现光学带隙与 C—F 键的含量有关, 但是尚缺乏深入细致的分析^[9].

本文将 $\alpha\text{-C:F}$ 薄膜的光学带隙变化与键结构之间的关联作了对应分析, 结合非晶碳 ($\alpha\text{-C}$) 薄膜的光学带隙分析, 阐述了影响 $\alpha\text{-C:F}$ 薄膜光学带隙的可能机理.

2. 实验方法

PECVD 技术, 尤其是 ECR-CVD 技术, 近年来在碳基材料的研究中得到重要应用^[10-15], 因此实验采用微波 ECR PECVD 技术, 利用三氟甲烷 (CHF_3) 和苯 (C_6H_6) 作为源气体制备 $\alpha\text{-C:F}$ 薄膜. 薄膜的制备方法、光学性能的测试分析、键结构的红外分析在以前的工作中已详细阐述^[9]. 在本工作中实验条件作了进一步拓宽, 在微波功率为 560W、 $\text{CHF}_3:\text{C}_6\text{H}_6$ 流量比为 1:1 的条件下, 将沉积气压增加到 1.0 Pa. 因此, 本文所获得的是在微波功率为 140—700 W、 $\text{CHF}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ 流量比为 1:1—10:1、沉积气压为 0.1—1.0 Pa 较宽的实验参数范围内沉积的 $\alpha\text{-C:F}$ 薄膜的光学带隙.

3. 实验结果与讨论

从 $\alpha\text{-C:F}$ 薄膜在 190—900 nm 波长范围内的透射光谱, 按照 Swanepoel^[16] 发展的从透射光谱计算薄膜光学常数的方法, 获得了弱吸收与中等吸收区、强吸收区薄膜的吸收系数. 根据 Tauc 方程^[17] 外推得到了薄膜的光学带隙 E_g :

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^2, \quad (1)$$

* 江苏省高等学校省级重点实验室开放课题 (批准号: KJS01012) 和国家自然科学基金 (批准号: 30175048) 资助的课题.

式中 α , $h\nu$ 和 B 分别为吸收系数、光子能量和常数.

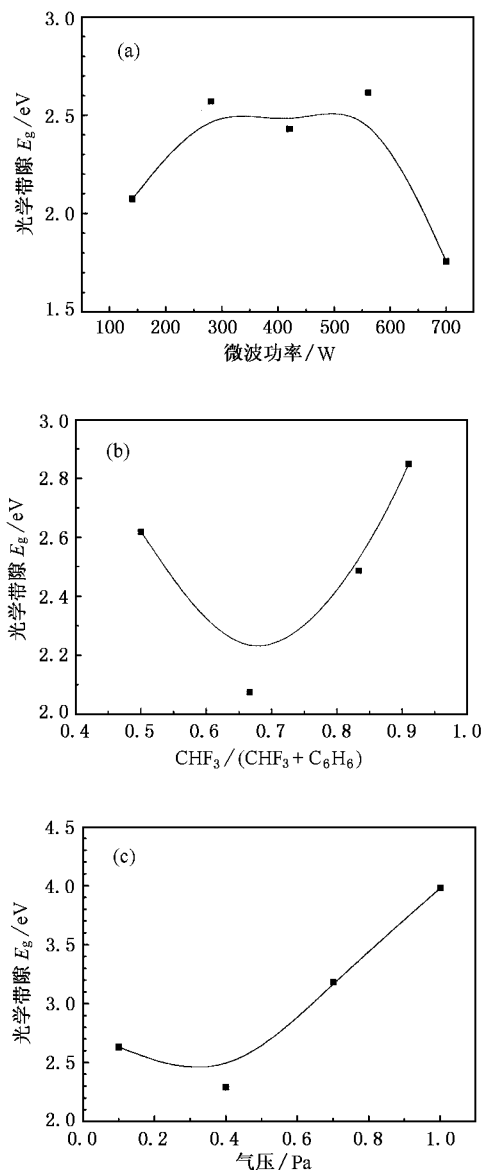


图1 α -C:F 薄膜的光学带隙 E_g 随 (a) 微波功率、(b) $\text{CHF}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ 流量比、(c) 沉积气压的变化关系

图1为 α -C:F 薄膜的光学带隙 E_g 随微波功率、 $\text{CHF}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ 流量比以及沉积气压的变化关系. 由图1可见, 在微波功率较低(140 W)和较高(700 W)时, 沉积的薄膜光学带隙较小, 分别为 2.07 和 1.76 eV; 在中等微波功率(280—560 W)时, 薄膜的光学带隙增大, 在 2.43—2.62 eV 之间. 当改变 $\text{CHF}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ 流量比时, 随 $\text{CHF}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ 流量比从 1:1 增大到 2:1, 光学带隙 E_g 从 2.62 减小到 2.08 eV, 然后随 $\text{CHF}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ 流量比增大到 10:1, E_g 增大到 2.85 eV. 而改变沉积气压时, 同样是随沉积气压从 0.1 增大至 0.4

Pa, 光学带隙 E_g 先从 2.62 减小到 2.29 eV, 然后随气压增大到 1.0 Pa, E_g 增大到 3.98 eV. 因此, 在微波功率为 140—700 W、 $\text{CHF}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ 流量比为 1:1—1:10、沉积气压为 0.1—1.0 Pa 实验参数范围内沉积的 α -C:F 薄膜, 光学带隙在 1.76—3.98 eV 之间, 这与其他研究小组采用不同源气体、不同沉积方法所获得的 α -C:F 薄膜^[3-7]和 nc-C:F 薄膜^[8]的光学带隙一致, 但是比 F-DLC 薄膜^[2]的光学带隙大, 处于非晶碳和非晶碳氢薄膜的光学带隙(1—4 eV)^[18]之间, 如表1所示.

表1 碳氟薄膜、非晶碳薄膜的光学带隙

	E_g/eV	E_{04}/eV	沉积方法	源气体	文献
α -C:F	1.76—3.98		ECR-CVD	$\text{CHF}_3/\text{C}_6\text{H}_6$	
α -C:F	1.9—2.7	2.7—4.2	PECVD	$\text{C}_6\text{F}_6/\text{Ar}$	[3]
α -C:F	1.1—2.4		PECVD	$\text{C}_2\text{H}_2/\text{CF}_4$	[4]
α -C:F	1.5—2.7		磁控溅射	石墨靶/ H_2 稀释的 CF_4	[5]
α -C:H:F		2.97—3.45	PECVD	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$	[6]
		3.12—3.45			
氟化有机薄膜		2.5—2.8	射频放电	$\text{C}_2\text{H}_2/\text{SF}_6$	[7]
F-DLC	0.74—1.88		PECVD	$\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{F}_6$	[2]
nc-C:F		3.15—3.4	ICP-CVD	CH_4/CF_4	[8]
α -C, α -C:H	1—4				[18]

对于 α -C:F 薄膜的光学带隙随微波功率、 $\text{CHF}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ 流量比、沉积气压的变化规律, 其原因不清楚. 由于在非晶材料中不同的键合方式决定价带带尾附近带隙中态密度的分布, 从而影响薄膜的光学带隙^[19,20], 因此我们进一步对 α -C:F 薄膜的键结构进行了红外分析.

图2为不同微波功率、 $\text{CHF}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ 流量比以及沉积气压条件下沉积的 α -C:F 薄膜的红外光谱图. 从图2可见, 在微波功率较低(140 W)和较高(700 W)时, 薄膜中 C—F 吸收比 C=C 吸收弱, 而在中等微波功率(280—560 W)时, 薄膜中 C—F 吸收比 C=C 吸收强. 改变 $\text{CHF}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ 流量比, 在 $\text{CHF}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ 流量比为 1:1, 5:1, 10:1 时, 薄膜的 C—F 吸收比 C=C 吸收强, 而在 2:1 时沉积的薄膜, C—F 吸收与 C=C 吸收强度相近. 改变沉积气压, 在 0.1 Pa 下沉积的薄膜, C—F 吸收比 C=C 吸收强; 在 0.4 Pa 沉积的薄膜, C—F 吸收与 C=C 吸收强度相近; 当沉积气压增大至 0.7 和 1.0 Pa 时, 薄膜中 C—F 吸收较

强而 C=C 吸收几乎见不到.由此可见,当 α -C:F 薄膜中 C—F 吸收比 C=C 吸收弱或与 C=C 吸收相近时,薄膜的光学带隙较小,约在 1.76—2.29 eV 之间, C—F 吸收比 C=C 吸收强时,薄膜的光学带隙增大,约在 2.43—2.85 eV 之间,当 C—F 吸收较强而 C=C 吸收极弱时,薄膜的光学带隙较大,约在 3.18—3.98 eV 之间.根据上述实验结果,我们认为 α -C:F 薄膜的光学带隙与薄膜中 C—F 与 C=C 键的相对含量有关.

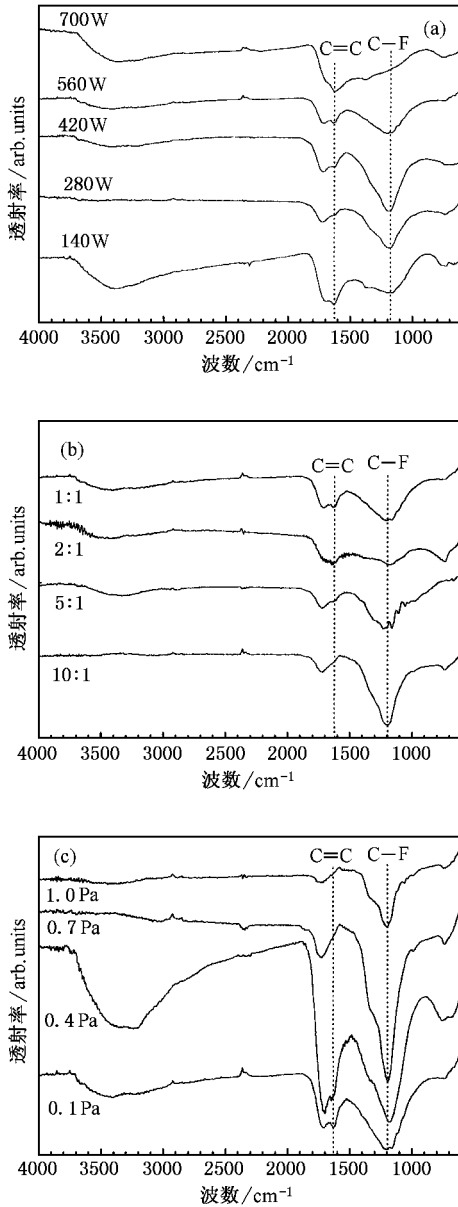


图2 不同(a)微波功率、(b) $\text{CHF}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ 流量比、(c)沉积气压下沉积的 α -C:F 薄膜的红外光谱

α -C:F 薄膜作为碳基材料,其光学带隙与 α -C 薄膜的光学带隙有密切关联. Robertson^[18]研究了 α -C

薄膜的光学带隙,发现在 α -C 薄膜中存在的 sp^3 和 sp^2 键合结构对其能带结构有重要影响. sp^3 和 sp^2 的 σ 键形成了 σ 价带态和 σ^* 导带态,之间是宽度为 6eV 的带隙;同时, sp^2 键合结构又形成了较弱的 π 键,在 σ - σ^* 带隙中引入了 π 价带态和 π^* 导带态,这些态形成了带边并控制着薄膜的光学带隙.由于 π 价带态和 π^* 导带态之间的带隙较小,因此 α -C 薄膜的光学带隙主要取决于薄膜中 sp^2 的含量.对于用 $\text{CHF}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ 沉积的 α -C:F 薄膜,存在 C—F 和 C=C 键结构,由于 F 是单价原子,当 F 与 C 成键而结合进 C 网络结构时, F 与 C 结合形成 σ 键,而苯环中存在的 C=C 则形成 π 键,因此 α -C:F 薄膜光学带隙也取决于薄膜中 σ 键与 π 键的相对含量.当 F 与 C 成键时,一种方式是替代 H 与 C 成键,另一种是 C=C 双键断裂而形成 C—F, C—C 键结构.在第二种方式下, F 键合含量提高的直接结果是 σ 键含量的提高消耗了 sp^2 结构的含量, π 键含量降低,从而改变了 π 键和 σ 键的比例,这使得 π - π^* 带边态密度的降低而 σ - σ^* 带边态密度的提高,从而使带隙增大.因此,红外谱中 C—F, C=C 吸收强度的相对变化与光学带隙大小之间的对应关系是一致的,即光学带隙的大小取决于薄膜中 C—F, C=C 含量的相对变化.同时,这也表明对于 α -C:F 薄膜光学带隙成因的不同观点,其本质是一致的,两者互为此涨彼消的关系,调整好两者的比例,可以得到所期望的光学带隙.

因此,对于 α -C:F 薄膜,光学带隙的大小与下列因素有关:(1)薄膜中 C=C 交联结构含量的多少;(2)薄膜中键合的 F 含量的多少;(3)薄膜中键合的 H 含量的多少.其中 C=C 交联结构含量越多,光学带隙越小, F, H 含量越高,光学带隙越大.

4. 结 论

用 CHF_3 和 C_6H_6 沉积的 α -C:F 薄膜中,由于苯环中 C=C 双键的存在,同时由于 F 的引入,这两个方面的相互竞争决定了薄膜的光学带隙. C=C 双键形成 π 键,使光学带隙变窄,而 F 为单价原子,形成 σ 键,而使光学带隙变大.光学带隙决定于薄膜中这两者的含量.在微波功率为 140—700 W, 沉积气压为 0.1—1.0 Pa、源气体 $\text{CHF}_3:\text{C}_6\text{H}_6$ 流量比为 1:1—10:1 条件下沉积的 α -C:F 薄膜,光学带隙在 1.76—3.98 eV 之间,随薄膜中 C—F, C=C 含量的

相对变化而改变.

- [1] Martinu L and Poitras D 2000 *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** 2619
- [2] Hakovirta M, He X M and Nastasi M 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 1456
- [3] Yi J W, Lee Y H and Farouk B 2000 *Thin Solid Films* **374** 103
- [4] Wang X, Harris H R, Bouldin K, Temkin H, Gangopadhyay S, Strathman M D and West M 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 621
- [5] Yokomichi H and Masuda A 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 2468
- [6] Durrant S F, Castro S G C, Bolívar-Marinez L E, Galvão D S and Moraes M A B 1997 *Thin Solid Films* **304** 149
- [7] Durrant S F, Mota R P and Moraes M A B 1992 *J. Appl. Phys.* **71** 448
- [8] Lee H, Kim I, Han S S, Bae B S, Choi M K and Yang I 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 813
- [9] Ye C, Ning Z Y and Cheng S H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2017 (in Chinese) [叶 超、宁兆元、程珊华 2001 物理学报 **50** 2017]
- [10] Zhang Z H, Guo H X, Yu F W, Xiong Q H and Fan X J 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1047 (in Chinese) [张志宏、郭怀喜、余非为、熊启华、范湘军 1998 物理学报 **47** 1047]
- [11] Zhang Y P and Gu Y S 2000 *Chin. Phys.* **9** 545
- [12] Zhang Y P, Gao H J, Zhang X F and Gu Y S 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1396 (in Chinese) [张永平、高鸿钧、张秀芳、顾有松 2001 物理学报 **50** 1396]
- [13] Ye C, Ning Z Y, Cheng S H and Kang J 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 784 (in Chinese) [叶 超、宁兆元、程珊华、康 健 2001 物理学报 **50** 784]
- [14] Ning Z Y, Cheng S H and Ye C 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 566 (in Chinese) [宁兆元、程珊华、叶 超 2001 物理学报 **50** 566]
- [15] Xin Y, Ning Z Y, Cheng S H, Lu X H, Gan Z Q and Huang S 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 439 (in Chinese) [辛 煜、宁兆元、程珊华、陆新华、甘肇强、黄 松 2002 物理学报 **51** 439]
- [16] Swanepoel R 1983 *J. Phys. E* **16** 1214
- [17] Tauc J, Grigorovici R and Vancu A 1966 *Phys. Stat. Sol.* **15** 627
- [18] Robertson J 1997 *Phil. Mag.* **B 76** 335
- [19] Freeman E C and Paul W 1979 *Phys. Rev. B* **20** 716
- [20] Chen G H, Zhang F Q and Xu X X 1983 *Acta Phys. Sin.* **32** 803 (in Chinese) [陈光华、张仿清、徐希翔 1983 物理学报 **32** 803]

Optical gap of fluorinated amorphous carbon films^{*}

Ye Chao¹⁾ Ning Zhao-Yuan¹⁾ Cheng Shan-Hua¹⁾ Wang Xiang-Ying²⁾

¹⁾ (Department of Physics, Suzhou University, Suzhou 215006, China)

²⁾ (Department of Fundamental Medicine, Suzhou University, Suzhou 215007, China)

(Received 13 March 2002; revised manuscript received 1 May 2002)

Abstract

The optical band gap of fluorinated amorphous carbon (α -C:F) films, prepared by microwave electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition using trifluoromethane (CHF_3) and benzene (C_6H_6) as source gases, are investigated. The optical band gap E_g of α -C:F films, deposited at an input microwave power of 140—700 W, pressure of 0.1—1.0 Pa and $\text{CHF}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ ratio of 1:1—10:1, are in the range of 1.76—3.98 eV. We found that the optical band gap is dependent on the amount of C—F and C=C bondings in the films. This is due to the decrease in the content of π bonding, causing the optical band gap to become narrow, and the increase in the content of σ bonding.

Keywords: fluorinated amorphous carbon film, optical band gap, bond configuration

PACC: 7865M, 8115H

^{*} Project supported by the Key Laboratory Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. KJS 01012), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10175048).