工作压强对硅掺杂辉光放电聚合物结构和性能的影响

张 颖[1)2)] 何智兵[2)†] 闫建成[2)] 李 萍[1)] 唐永建[2)]

1)(四川大学原子与分子物理研究所,成都 610065)

2)(中国工程物理研究院激光聚变研究中心,绵阳 621900)

(2010 年 8 月 12 日收到;2010 年 9 月 30 日收到修改稿)

采用辉光放电聚合技术,在不同工作压强条件下制备了掺硅的辉光放电聚合物(Si-GDP)薄膜. 并采用傅里叶变换红外吸收光谱和 X 射线光电子能谱(XPS)对 Si-GDP 薄膜进行了表征,分析了压强变化对其内部结构及成分的影响. 利用紫外—可见光谱对 Si-GDP 薄膜的光学带隙进行了分析. 结果表明:Si-GDP 薄膜中 Si 元素主要以 Si—C,Si—H,Si—O,Si—CH_3 的键合形式存在;随着工作压强的增大,薄膜中 Si—C 键相对含量先减小后增加;从 Si-GDP 薄膜的 XPS 分析可以发现,C—C 与 C═C 含量相对比值随压强的增大而减小. 光学带隙的宽度也随压强的增大先减小后增加.

关键词: 硅掺杂辉光放电聚合物薄膜, 工作压强, 傅里叶变换红外吸收光谱, X 射线光电子能谱

PACS: 68.55.-a, 81.15.Gh, 33.60.+q

1. 引 言

在惯性约束聚变(ICF)中,等离子体辉光放电聚合物(GDP)常常用作内爆靶丸烧蚀层[1]. 随着研究的进一步深入,在 GDP 中掺入一定含量的中高 Z 元素(如 Si)以满足等离子体精密诊断及较低超热电子对氘/氚燃料预热效应的需求. 掺杂薄膜由于在力学、热学、电学、化学等多方面的优异性能,国外对该领域的研究已有广泛报道[2,3]. 另外,空心玻璃微球(HGM)因其壁厚均匀、表面粗糙度低、耐辐射、同心度好、并且对氘/氚保气半寿命长等优点在 ICF 实验中常被广泛使用. 空心玻璃微球的制备过去采用液滴法和干凝胶法,然而这两种方法因原理的限制不能制备大直径、高质量的 HGM. 后来发展了溅射法和 Si-GDP 球壳热解法[4],溅射法制备的 HGM 存在内应力大、沉积速率慢等缺点,而 Si-GDP 球壳热解法从理论上可以制备出 ICF 实验中所需的高质量玻璃微球,这种制备方法是以聚 α 甲基苯乙烯(PAMS)为芯轴,在其表面沉积掺硅的辉光放电聚合物(Si-GDP)薄膜,从而形成了 PAMS/Si-GDP 微球,该微球经过芯轴热解和玻璃化两个处理阶段后,转变成玻璃微球[5,6]. 在此制备过程中 Si-GDP 薄膜的沉积是制备高质量 HGM 的基础与关键. 国内的 Si-GDP 薄膜制备技术正处于一个起始阶段,因此开展对 Si-GDP 薄膜的制备技术和性能研究成为目前国内该领域的一个研究重点.

基于化学气相沉积涂层、芯轴热解及玻璃化技术制备 HGM 的工艺途径,为了掌握 Si-GDP 薄膜的制备技术、组成与性能,本文采用低压等离子体增强化学气相沉积(LPPE-CVD)装置制备了不同工作压强条件下的 Si-GDP 薄膜. 并通过傅里叶变换红外(FTIR)光谱、X 射线光电子能谱(XPS)、紫外—可见光谱(UV-VIS)分析了工作压强对 Si-GDP 薄膜结构和性能的影响,为进一步的制备 HGM 研究提供有力依据.

2. 实 验

如图 1 所示,LPPE-CVD 实验装置主要分为以下 3 个部分:气体流量控制系统、真空系统和等离子体发生系统,其中真空系统由机械泵和扩散泵构

† 通讯联系人. E-mail: he_zhibing@126.com

成,等离子体发生系统由电感螺线圈和石英管组成.实验选用单晶硅(111)面作为衬底,四甲基硅烷(TMS)、反式二丁烯(T_2B)和氢气作为工作气源,在本底真空度为 1.5×10^{-3} Pa,通过质量流控制计分别调节工作气体的流量直到实验所需工艺参数后,在射频功率源的触发下使石英管内的气体分子发生电离,从而沉积 Si-GDP 薄膜,所沉积的 Si-GDP 薄膜都用氢等离子体原位处理 2 h.实验制备的工艺参数如下:TMS,T_2B 和 H_2 流量分别为 0.2,0.4 和 10 cm^3/min,射频功率为 20 W,工作压强为 5,10,15 和 20 Pa.

采用 EQUINOX55 型傅里叶红外光谱仪来测试 Si-GDP 薄膜的红外吸收光谱,该仪器的波数扫描范围在中红外 4000—400 cm^{-1},分辨率优于 0.01 cm^{-1};采用 Thermo-VG Scientific 公司生产的 ESCALAB-250 型电子能谱仪对 Si-GDP 薄膜进行 XPS 测试分析,仪器以 Al 的 $K\alpha$ 线为 X 射线源,分析室真空度为 2.5×10^{-9} Pa,单色 XPS 灵敏度为 1×10^6 s^{-1},能量分辨率为 0.6 eV;利用 Perkinelmer Lambda 12 型 UV-VIS 仪来测量沉积在石英片上的掺硅碳氢膜的 UV-VIS,仪器扫描波长范围为 200—1000 nm.

3. 结果与分析

3.1. 压强对 Si-GDP 薄膜的影响

图 2 为不同工作压强下 Si-GDP 薄膜的 FTIR 光谱,其中与 Si 有关的吸收峰包括 Si—C 伸缩振动(796.6 cm^{-1})[7],Si—H 伸缩振动和摆动振动(2117.7 和 835.2 cm^{-1}),Si—O 伸缩振动(1032.1 cm^{-1}),Si—CH_3 弯曲振动(1251.2 cm^{-1})[8];此外还有集中在 2870—3000 cm^{-1} 频段的 C—H 伸缩振动峰以及在 1400 cm^{-1} 附近的 C—H 弯曲振动吸收峰[9—11].

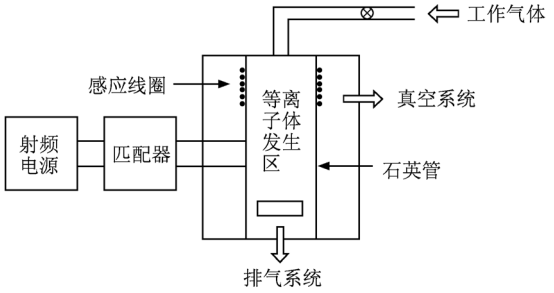

图 1 LPPE-CVD 实验装置

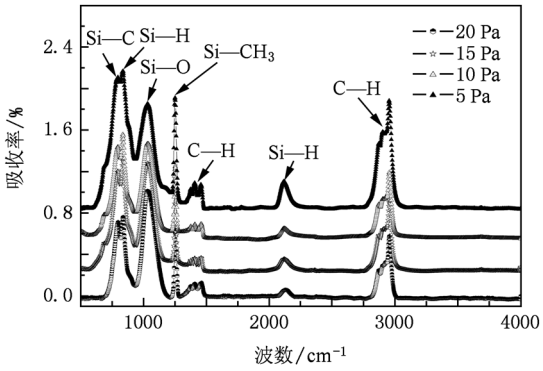

图 2 Si-GDP 薄膜的 FT-IR 谱

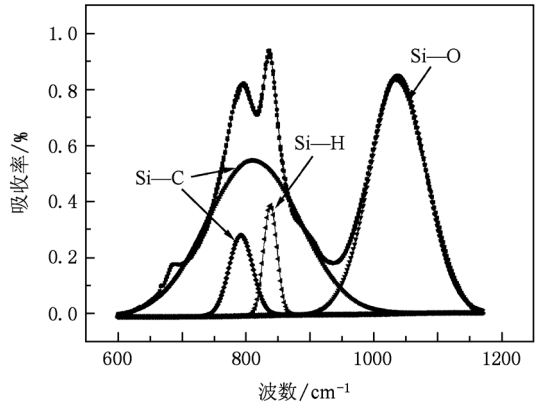

图 3 压强为 10 Pa 的高斯拟合曲线

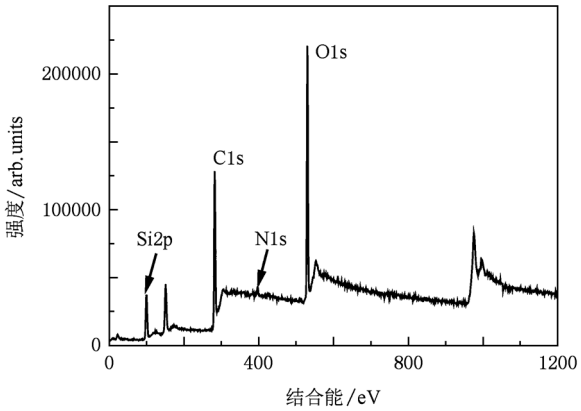

图 4 压强为 5 Pa 的 XPS 全谱

为了分析 Si—C,Si—O 吸收峰的变化趋势,对波数在 600—1200 cm^{-1} 范围内的 FTIR 谱线进行了高斯拟合.图 3 给出了压强为 10 Pa 的拟合曲线图.结果表明:该波段包含 4 个振动吸收峰,分别是 805 cm^{-1} 附近和 792 cm^{-1} 处的 Si—C 峰[12];1038 cm^{-1}

处的 Si—O 峰和 838 cm^{-1}处的 Si—H 峰[13]. 具体峰位及其所占面积见表 1. 通过计算可知:当压强从 5 Pa 增加到 15 Pa,Si—C 与 Si—O 的峰面积比从 2.22 降到 1.21,然后压强连续增加到 20 Pa,其峰面积比又增加到 1.23. Si—C 与 Si—O 键的比例变化取决于粒子能量的大小和 H^+ 的离化作用. 在低气压下,由平均自由程 λ 与气压 P 的乘积 λP 为常数可知:随着气压的升高,在等离子体发生区活性粒子的平均自由程小,各活性粒子的能量小,虽然 H^+ 的离化率在增大,但是在此过程中能量起主导作用,所以 Si—C 键含量会相对减少. 当气压增大到一定程度,尽管活性粒子的能量减小,但是 H^+ 的离化概率以及 H^+ 的浓度急剧增大,占这个过程的主导地位,所以更多的 Si—H,C—H 键被打断,从而促进 Si—C 键的形成. Si—O 键的形成可能是因为真空室的真空度不够高,导致了其中含有一部分氧气,由于 O 的活性比较强,很容易与 Si 形成 Si—O 键;在较高气压下,Si—O 含量相对较高,由表 1 可知在 20 Pa 气压下 Si—O 峰面积占总的峰面积达 42.3%,这是因为在高气压下扩散泵抽气速度相对较小,真空室中氧气的停留时间相对较长,从而有利于 Si—O 键的形成.

表 1 FTIR 拟合峰的峰位及峰面积

压强/Pa	Si—C 振动峰				Si—O 振动峰		Si—H 振动峰	
	峰位/cm^1	峰面积	峰位/cm^{-1}	峰面积	峰位/cm^{-1}	峰面积	峰位/cm^{-1}	峰面积
5	813.9	202.2	784.9	6.5	1032.9	94.0	837.9	5.0
10	811.4	101.2	792.1	13.4	1037.8	92.2	838.2	10.4
15	805.1	106.2	792.8	17.6	1038.0	102.2	838.1	16.3
20	807.0	108.8	793.0	15.7	1037.6	101.2	838.9	13.2

3.2. XPS 分析 Si-GDP 薄膜内部结构

可通过 XPS 的测量来分析 Si-GDP 薄膜中 Si 掺杂的含量以及 Si 和 C 的化学结构. Si-GDP 薄膜中 Si 掺杂量可以通过 XPS 的结果计算获得. 根据各个元素原子光电子峰面积并考虑元素灵敏度因子,可以确定硅掺杂 GDP 薄膜中两组分 i,j 的相对浓度 n_i/n_j 及其中任一组分 x 的原子浓度 C_x

$$\frac{n_i}{n_j}=\frac{I_i/S_i}{I_j/S_j}, \tag{1}$$

$$C_x=\frac{n_x}{\sum_i n_i}=\frac{I_x/S_x}{\sum_i I_i/S_i}, \tag{2}$$

式中 I 为光电子峰面积,n 为原子浓度,S 为原子灵敏度因子,(2)式中的下标 x 代表被测原子,i 代表被测样品中的原子. C1s,Si2p,O1s 和 N1s 相应的灵敏度因子分别取 0.25,0.26,0.66 和 0.20[14]. 由(2)式可得:压强在 5—20 Pa 的范围内,Si-GDP 薄膜中 Si 的原子浓度 C_{Si} 分别为 0.16%,0.21%,0.20%,0.20%.

由于测试得到的样品 XPS 谱线形状基本相似,因而这里只选择压强为 5 Pa 的样品 XPS 全谱示于图 4. 从图 4 可以看到:Si-GDP 薄膜中含有元素 Si,C,O 和 N,而且 Si 元素相对 C 元素含量较低;为了进一步分析工作压强对 Si-GDP 薄膜中含 Si 化学键结构的影响,对样品中 C1s 的分谱图进行了高斯拟合,结果如图 5 所示. 拟合结果表明:C1s 谱可分解为 3 个峰,分别是 C═C,C—C,Si—C 键,其中 284.4 和 285.5 eV 分别对应 sp^2C═C 和 sp^3C—C 键. 由于 Si 元素电负性较小,Si 外层电子云偏向 C 原子,从而导致 Si—C 键中的 C1s 结合能低于 C—C 和 C═C 键中的 C1s 结合能,因此图中拟合的 3 个峰中最小的结合能(282.7 ± 0.35)eV 对应于 Si—C 键. 从图 5 可以看到,随着压强的增大,Si—C 键强度相对于 C—C,C═C 键强度先减小然后增大,这与 FTIR 谱测得的结果相符合.

比较 C—C,C═C 键,可以从图 5 看到:sp^3C—C 相对于 sp^2C═C 键强度随压强的增大而减小. 这是因为 C—C 键结合能大于 C═C,在高气压下等离子体发生区活性粒子的平均自由程 λ 较小,各活性粒子的能量减小,所以形成 C═C 的概率就要比形成 C—C 键的概率大. 反之,随着压强的减小,sp^3C—C 键相对于 sp^2C═C 键含量增加,这是高能粒子轰击效应和 H 离子刻蚀作用的结果[15]. 压强减小,各活性粒子自由程增大,能量增大,由于 H 等离子体对薄膜有刻蚀作用,能择优刻蚀掉一些弱且扭曲的键,从而有利于 sp^3C—C 键的形成,而 sp^2C═C键含量相对就要减小.

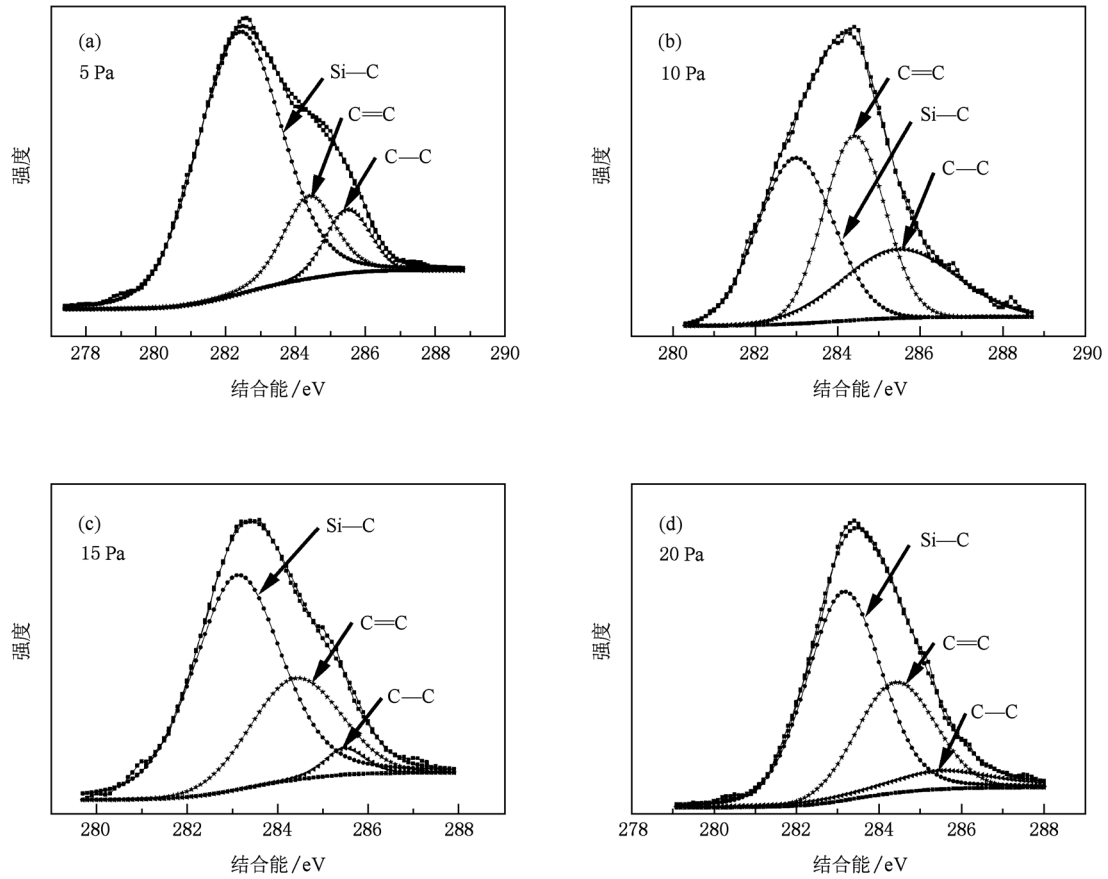

图5 不同压强下 C1s 的高斯拟合谱 (a)5 Pa;(b)10 Pa;(c)15 Pa;(d)20 Pa

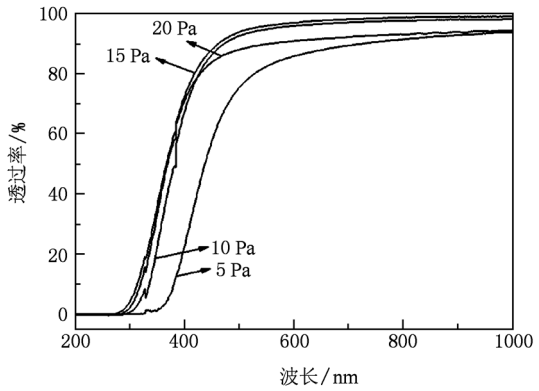

图6 不同压强下薄膜的 UV-VIS

3.3. 不同压强 Si-GDP 薄膜的光学性能

采用 UV-VIS 仪对在石英片上沉积的 Si-GDP 薄膜进行了表征,结果如图6所示. 从图6中曲线可以看到:所制备的 Si-GDP 薄膜在大于 500 nm 的波段范围都具有良好的透过率,且达到了 90% 以上. 这说明在此范围薄膜是弱吸收的,而且在此波段薄膜中 sp^3 键的含量较高,这是因为薄膜透光性能的优劣与薄膜中 sp^3 键的含量的多少有关,sp^3 键的含量越多,薄膜透光性能就越好. 相反,在小于 500 nm 的波段范围透过率迅速下降. 这说明在此波段薄膜具有较强的吸收特性,而且薄膜的吸收边随着压强的增大出现了"蓝移".

为了对 Si-GDP 薄膜的光学性能有进一步的认识,对薄膜的光学带隙 E_{opt} 进行了计算. 通过 Tauc 方程[16]推导可知,吸收系数 α 与 E_{opt} 存在下面的关系:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_{opt}), \tag{3}$$

其中 B 为常数,$h\nu$ 为光子能量,α 为吸收系数. 根据 Tauc 作图法,将曲线的线性部分延长至零,得到在横坐标上的截距即为该薄膜的光学带隙. 图7给出了不同压强下薄膜的光学带隙. 由图7可知:Si-GDP 薄膜在压强为 5,10,15,20 Pa 时所对应的光学带隙分别为 3.12,2.83,3.31,3.36 eV. 这说明随着压强的增大,薄膜的光学带隙先减小后增大. 在金刚石薄膜中,sp^3C—C 键的比例越大,光学带隙越大[17]. 由 XPS 的分析可知:当压强从 5 Pa 增加到 10 Pa

时,薄膜中 Si 的 C_{Si} 从 0.16% 增加到 0.21%,随着 Si 掺杂浓度的增加,薄膜中 Si—C 键含量增多,而Si—C 键能小于 C—C 键能,所以随着压强的增大,薄膜中高键能的键密度减小,因而光学带隙减小[12]. 另一方面,由红外分析可知:当压强从 10 Pa 增加到 20 Pa时,真空室中氧气含量相对增多,促进了 O 与 Si 的结合,由于 Si—O 键能大于 Si—C 键能,所以高键能的键密度增加了,从而薄膜的光学带隙随压强的继续增大而增大.

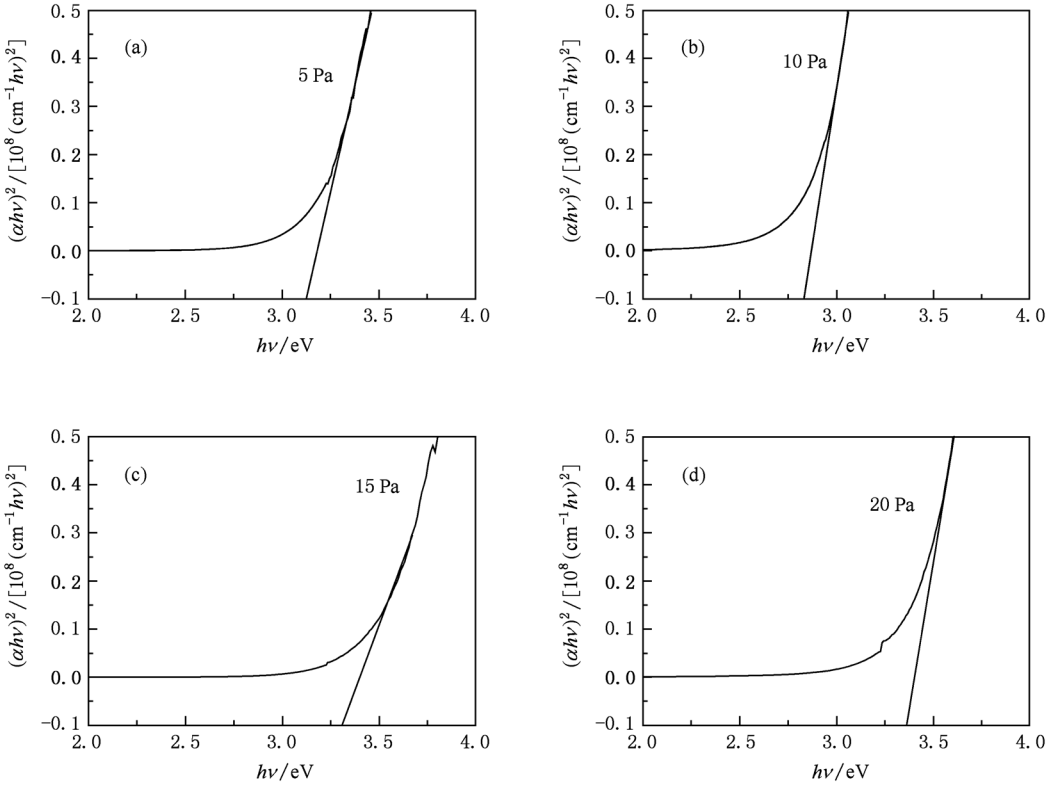

图 7 不同压强下薄膜的光学带隙 (a)5 Pa; (b)10 Pa; (c)15 Pa; (d)20 Pa

4. 结 论

采用 TMS, T_2B 和 H_2 为工作气源,运用 LPPE-CVD 沉积法在不同压强下制备了 Si-GDP 薄膜. 利用 FTIR 光谱和 XPS 讨论了压强变化对 Si-GDP 薄膜内部结构的影响,并通过 UV-VIS 分析了光学带隙随压强的变化关系. 研究表明:随着工作压强的增大,薄膜中 Si—C 键的相对含量先减小后增加;XPS 分析表明,sp^3C—C 键随着压强的增大而减少,随压强的增大 sp^2C ═C 双键含量相对增加. UV-VIS 分析表明,随压强的增大,光学带隙的变化趋势是先减小再增加.

[1] Nikroo A, Pontelandolfo J M, Castillo E R 2002 *General Atomics Report* GA-A23757

[2] Mokuno Y, Chayahara A, Horino Y, Nishimura Y 2002 *Surf. Coat. Technol.* **156** 328

[3] Roy M, Mali K, Joshi N, Misra D S, Kulshreshtha S K 2007 *Diam. Relat. Mater.* **16** 517

[4] Nikroo A, Steinman D A 1999 *Fusion Technol.* **35** 212

[5] Hoppe M L 2000 *Fusion Technol.* **38** 42

[6] Hoppe M L 2000 *General Atomics Report* GA-A23356

[7] Demichelis F, Pirri C F, Tresso E, Stapinski T 1992 *J. Appl. Phys.* **71** 5641

[8] Liu B, Tang W J, Song Z X, Chen Y S, Xu K W 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2042 (in Chinese) [刘 波、唐文进、宋忠孝、陈亚芍、徐可为 2009 物理学报 **58** 2042]

[9] Ristein J, Stief R T, Ley L 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 3836

[10] Bounouh Y, Thèye M L, Dehbi-Alaoui A, Matthews A, Stoquert J

P 1995 *Phys. Rev.* B **51** 9597

[11] Zhang B L, He Z B, Wu W D, Liu X H, Yang X D 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6436 (in Chinese) [张宝玲、何智兵、吴卫东、刘兴华、杨向东 2009 物理学报 **58** 6436]

[12] Zhan B H, Son C L, Liu Y, Zhu J Q, Han G R 2005 *J. Mater. Sci. Eng.* **23** 843 (in Chinese) [詹宝华、宋晨路、刘 涌、朱建强、韩高荣 2005 材料科学与工程学报 **23** 843]

[13] Wu W J, Mon M H 1999 *Surf. Coat. Technol.* **111** 134

[14] Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E, Bomben K D 1992 *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (Eden Prairle: Perkin-Elmer) p221

[15] Nikroo A, Czechowicz D G, Castillo E R, Pontelandolfo J M 2002 *General Atomics Report* GA-A23758

[16] Tauc J, Grigorovici R, Vancu A 1966 *Phys. Stat. Sol.* **15** 627

[17] Xiao J R, Xu H, Guo A M, Wang H Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1809 (in Chinese) [肖剑荣、徐 惠、郭爱敏、王焕友 2007 物理学报 **56** 1809]

Influence of pressure on structure and properties of Si-doped glow discharge polymer film

Zhang Ying[1)2)] He Zhi-Bing[2)†] Yan Jian-Cheng[2)] Li Ping[1)] Tang Yong-Jian[2)]

1) (*Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu* 610065, *China*)

2) (*Centre of Laser Fusion Research, China Academy of Engineering Physics, Mianyang* 621900, *China*)

(Received 12 August 2010; revised manuscript received 30 September 2010)

Abstract

The Si-doped glow discharge polymer (Si-GDP) films are deposited by glow discharge polymerization technology at different pressures. The structure and the composition of eath Si-doped glow discharge polymer film are characterized by the Fourier transform infrared spectroscopy and x-ray photoelectron. Using ultraviolet/visible spectroscopy, the optical band gap is analyzed. The results show that the Si element exists mainly in the form of Si—C, Si—H, Si—O, Si—CH_3. The relative content of Si—C decreases and then increases with the increase of pressure. It can be found that the ratio between C—C and C ═C decreases with the increase of pressure. As the pressure increases, the optical band-gap decreases and then increases.

Keywords: Si-doped glow discharge polymer films, pressure, Fourier transform infrared spectroscopy spectrum, x-ray photoelectron spectrum

PACS: 68.55. −a, 81.15.Gh, 33.60. +q

† Corresponding author. E-mail: he_zhibing@126.com