

类金刚石 a-C:H 膜的热释氢和 红外吸收研究

彭少麒 刘国洪

(中山大学物理系)

1987年8月10日收到

本文利用热释氢和红外吸收研究了H在非晶态碳(a-C:H)膜中的含量和组态。实验结果表明,随着样品制备时衬底温度的增大: 1) H在a-C:H膜中的组态从两相结构过渡为单相结构; 2) H在a-C:H膜中的含量单调减少; 3) a-C:H膜中 sp^2/sp^3 键合比例单调增大。

一、引言

近年来, a-C:H 膜以其独特的性质, 引起了人们的极大兴趣。它有许多特点与金刚石类似, 如坚硬、耐磨及化学上的惰性, 高的折射率, 宽谱范围的低光学损失, 绝缘性能好, 绝缘强度高, 因此, a-C:H 膜又常被称为类金刚石碳 (Diamondlike carbon) 膜, 简称 DLC 膜。

许多实验表明^[1,2], a-C:H 膜的结构是几种结构成分的组合: 金刚石立方结构, 石墨和聚合碳, 此外还有空洞。各种成分的比例决定于样品的制备条件。在薄膜中, C 的四重配位 (sp^3) 和三重配位 (sp^2) 的比例对膜的结构和性质具有重要的影响。一般来说, 四重配位越多, 膜的性质就越近似金刚石。目前有不少人认为, H 是以补偿悬键或形成聚合物等途径结合进膜中, 并在稳定 C 原子的四重配位方面起着决定性的作用^[3,4], 显然, H 的行为对膜的性质起着极大的影响。然而, 在已发表的工作中, 多是从结构、光学、电学及机械性能方面研究 DLC a-C:H 膜, 而对 H 在膜中的行为则研究较少。本文利用热释氢实验, 得到了膜中 H 的释放速率与加热温度的关系 (释氢谱), 以及膜中的 H 的总含量和衬底温度 T_s 的关系。对上述样品, 做相应的红外吸收实验, 我们得到了 sp^3 和 sp^2 的比例与淀积参数的关系。最后, 对实验结果作了解释。

二、实验

1. 热释氢实验

对于研究氢化非晶硅 (a-Si:H) 膜中的 H 含量以及 H 的键合状态, 热释氢实验已被证明是一种十分有效的方法^[5,6]。这种方法操作简便, 而且精度高, 如在测定 H 的总含量时, 误差小于 2at%。我们的实验装置是参照 Fritzsche 等人所发展的方法建立起来的^[7]。

实验中,以约每分钟 15°C 的升温速率加热样品,用记录仪记下系统内的压力随加热温度的变化曲线,然后用计算机处理,便可得到释氢谱. 这谱线的峰值位置反映了H在样品中的存在方式.

本实验所用的 a-C:H 膜样品是用射频辉光放电分解碳氢化合物(苯蒸汽)的方法制备的. 衬底材料是高阻单晶硅. 在淀积过程中仅改变衬底温度 T_s , 而保持其他工艺参数不变.

2. a-C:H 膜的释氢谱

对不同衬底温度 T_s 的样品, 所测得的热释氢谱如图 1 所示. 可以清楚地看出: (1) 对于较低 T_s ($T_s < 200^{\circ}\text{C}$) 样品, 释氢谱存在两个释氢峰, 即低温峰 LT_p 和高温峰 HT_p ; 对于较高 T_s ($T_s > 200^{\circ}\text{C}$) 样品, 则低温峰消失, 只出现高温峰. LT_p 的变化范围是 $500\text{--}650^{\circ}\text{C}$, HT_p 的变化范围是 $700\text{--}950^{\circ}\text{C}$. 随着 T_s 的升高, LT_p 和 HT_p 均向高温方向移动, 如图 2 所示. (2) 随 T_s 变化, 谱线的形状有所变化, 但谱线下的面积总是和样品中的H含量成正比.

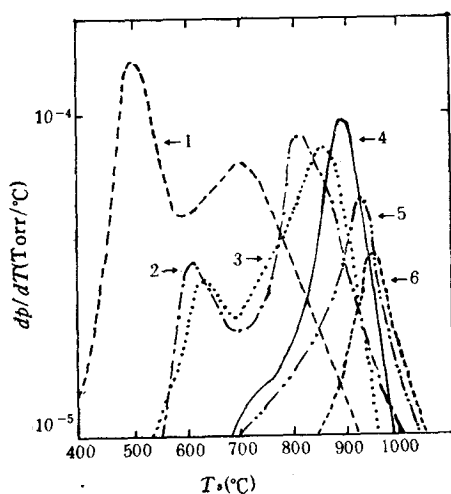


图 1 不同衬底温度下制备的 a-C:H 膜的释氢谱
谱线表示衬底温度 T_s : 1 为 30°C , 2 为 100°C ; 3
为 150°C ; 4 为 200°C ; 5 为 250°C ; 6 为 300°C

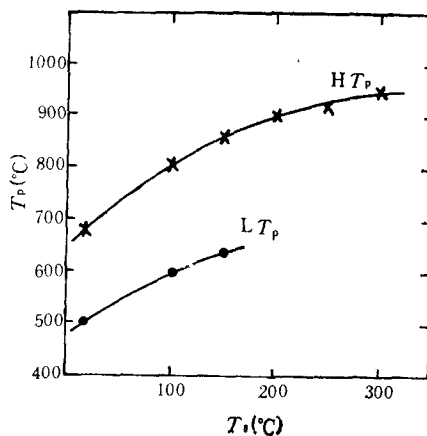


图 2 氢的释出峰温度 T_p 与衬底温度 T_s 的关系

3. a-C:H 膜中 H 含量 C_H 和 T_s 的关系

表 1 列出由射频辉光放电制备的一组 a-C:H 膜样品的 H 含量 C_H 的实验值. 当 T_s 以 30°C 升到 300°C 时, 样品中的 H 含量单调地从 $25\text{at}\%$ 下降到 $4\text{at}\%$ 左右. 相应的 C_H 与 T_s 的关系曲线如图 3 所示.

4. a-C:H 膜的红外吸收

红外吸收谱可用来研究 H 在 a-C:H 膜中的键合情况. 如果只考虑 C—H 键的伸展

表 1

$T_s(^{\circ}\text{C})$	30	100	150	200	250	300
$C_H(\text{at}\%)$	25	17	15	10	6	4
R (a-C/c-Si)	0.4	0.7	0.8	1.0	1.1	1.0

模振动吸收, 则 a-C:H 膜的典型的红外吸收曲线如图 4 所示. 图 4 示出了 $T_s = 30^{\circ}\text{C}$ 和 $T_s = 300^{\circ}\text{C}$ 两个样品的吸收曲线. 已经知道^[8], $2850-2960\text{cm}^{-1}$ 的吸收相应于 sp^3 振动, 而 $3010-3095\text{cm}^{-1}$ 的吸收相应于 sp^2 振动. 位于 $3300-3310\text{cm}^{-1}$ 的 sp^1 的振动吸收在本实验中很小, 可以忽略, 如果计算各个样品的两个吸收峰的积分强度, 并以 A_1 表示相应 sp^3 振动的积分强度, A_2 表示相应 sp^2 振动的积分强度, 则我们发现, 随着 T_s 的升高, A_1/A_2 的值越来越大, 结果如表 2 所示. 表 2 中 $A = A_1 + A_2$, 这说明随 T_s 升高, sp^3 键合的 C 原子比例增大, 导致膜的性质越似金刚石. 这和硬度的测量实验是相符的. 当 T_s 较小时, 膜的硬度是硅片硬度的几分之一. 而 T_s 较高时, 膜的硬度可以大于硅片硬度. 表 1 最后一行列出了 a-C:H 膜的硬度和 Si 片硬度的比值 R . 另外, 我们发现, 随 T_s 升高, a-C:H 膜的红外透过率有增大的趋势. 表 2 最后一行列出了波数为 3000cm^{-1} 时的透过率. 可见, sp^3 成份的增加, 引起了红外透过率的增加.

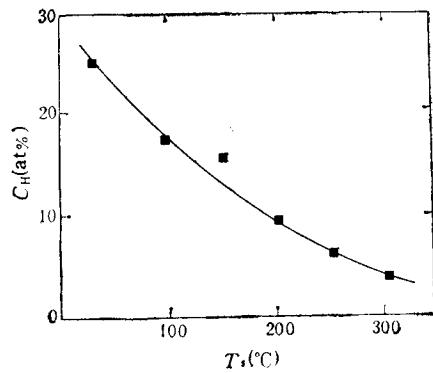


图 3 氢含量与衬底温度的关系

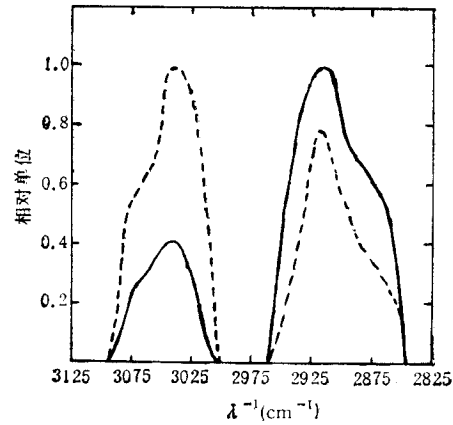
图 4 C—H 伸展模吸收谱
---表示 $T_s = 30^{\circ}\text{C}$; —表示 $T_s = 300^{\circ}\text{C}$

表 2

$T_s(^{\circ}\text{C})$	30	100	150	200	300
A_1/A	0.49	0.64	0.68	0.75	0.78
A_2/A	0.51	0.36	0.32	0.25	0.22
A_1/A_2	0.96	1.78	2.13	3.00	3.55
$T_{(3000)}$	73%	84%	86%	90%	92%

三、讨 论

从释氢实验结果可以发现, a-C:H 膜的释氢规律和 a-Si:H 膜^[5,9]十分相似, 只是前者的释氢峰出现在较高温度. 因此, 我们认为, 和H在 a-Si:H 膜中一样, H在 a-C:H 膜中也存在着两种不同的组态, 其一是存在于间隙或空洞中的不均匀相——富氢相, 另一是分布于体内的均匀相. 随着衬底温度的升高, 前者所占比例越来越少, 后者所占比例越来越多. 当 $T_s \geq 200^\circ\text{C}$ 时, 几乎所有的H都以均匀相存在于样品中.

基于上述结果, 对红外吸收实验, 我们可以设想H在样品中有部分是键合的. 这是均匀分布的; 另一部分是没有键合的, 这就是存在于空洞中的富氢相. 富氢相在红外光谱中不出现, 因此, T_s 升高时富氢相消失的现象不能在红外光谱中有所反映. 但是, 在键合的H中, 红外光谱反映了这些H的键合方式、强度及其相对比例. 我们发现, 随 T_s 升高, sp^3 键合数越来越多, 而 sp^2 键合数越来越少, 从而膜的结构应越类似于金刚石. 硬度和透过率的测量结果支持了这个假定. 虽然 T_s 如何影响H的键合状态的机理尚不清楚, 很显然, 上述结果对于进一步的研究具有重要的参考价值.

作者感谢王丽云同志在硬度测量中的大力帮助.

- [1] T. Mori *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **55**(1984), 3276.
- [2] N. Savvides, *J. Appl. Phys.*, **58**(1985), 518.
- [3] M. Kitabatake, *J. Appl. Phys.*, **58**(1985), 1693.
- [4] F. W. Smith, *J. Appl. Phys.*, **55**(1984), 764.
- [5] K. J. Chen *et al.*, *Solar Energy Mater.*, **8**(1982), 205.
- [6] W. Beyer *et al.*, *J. Non-Crystalline Solids*, **59—60** (1980), 161.
- [7] H. Fritzsche *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **50**(1979), 3366.
- [8] B. Dischler *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **42**(1983), 636.
- [9] 彭少麒、章佩娴、丁小宁, 第四届全国非晶态材料及物理会议论文集, (1985), 39 页.

AN INVESTIGATION ON HYDROGEN EVOLUTION AND IR ABSORPTION OF a-C:H FILMS

PENG SHAO-QI LIU GUO-HONG

(Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou)

ABSTRACT

The hydrogen evolution and IR absorption spectroscopy experiments are used to investigate the content and configuration of hydrogen in the amorphous carbon films (a-C:H). The results show that: with increasing of the substrate temperature T_s , 1) the configuration of hydrogen in a-C:H changes from a two-phase structure to a single phase structure; 2) the hydrogen content in a-C:H decreases monotonically; 3) the ratio of sp^3 bonds to sp^2 bonds in a-C:H increases monotonically.