

类金刚石膜不同能量下的离子注入

项金钟 郑志豪 熊 京 张仿清

兰州大学现代物理系, 兰州, 730001; 中国科学院上海冶金研究所离子束开放研究实验室, 上海, 200050

1989 年 5 月 10 日收到

本文对等离子体气相沉积法制备的类金刚石膜(a-C:H)进行了离子注入研究. 注入剂量固定为 5×10^{15} Ar/cm², 注入能量分别为 50, 100, 140 和 180 keV. 离子注入前后分别作了红外吸收谱, Raman 谱, 光学能隙, 氢含量和电阻率的测量. 结果表明, 注入离子破坏了膜中的 C—H 键, sp² 和 sp³ 态都减少, 而 (sp²/sp³) 比值增大; 光学能隙 E_{opt} , 电阻率以及氢含量随着注入离子能量的增加而减少, 而在 180 keV 时, 不再有明显变化. 文中对上述结果进行了分析和讨论.

PACC: 6170T; 6860; 6855; 6180

一、引 言

类金刚石膜具有许多有用性能: 耐化学腐蚀性强, 坚硬耐磨, 在可见、红外、雷达波段范围透过率高, 电绝缘性能好等^[1]. 可应用于光学器件防反射膜, 硅光电池保护膜, 以及其他防腐蚀, 防磨损领域. 因此, 近年来引起广泛重视. 但到目前为止, 人们对成膜和膜性能的机理还不够清楚, 有待进一步的研究.

离子注入是研究类金刚石膜成膜和膜性能机理的一种有效而方便的方法, 本工作较系统地对比离子注入后类金刚石膜的氢含量, Raman 谱, 光学能隙和电阻率等进行了测量, 对实验结果作了分析, 并讨论了它们之间的关系.

二、实 验 结 果

类金刚石膜是用射频等离子体气相沉积法在玻璃片上沉积成膜, 混合气体为 CH₄+H₂. 离子注入是在 IM-200M 注入机上完成. 注入剂量固定为 5×10^{15} Ar/cm², 采用不同能量的 Ar 离子进行扫描注入, 能量范围为 50—180 keV. 经不同注入能量注入的类金刚石膜进行了红外吸收谱测量, 结果如图 1. 吸收谱经解谱分析, 得到 (—C—H) 键 sp³ 振动 (2850—2960 cm⁻¹) 和 (=C—H) 键 sp² 振动 (3000—3095 cm⁻¹) 各组分峰的积分. 可以看出, 当注入能量增加时, sp² 和 sp³ 结构组分都有所减少, 但 (sp²/sp³) 比值随注入能量的增加而上升, 直到 180 keV 止, 如图 2. 这就是说, 离子注入后 sp² 组分的减少同 sp³ 的减少相比要慢一些. 这与图 3 给出的注入前后膜的 Raman 谱结果一致. 图 3 中 1350 cm⁻¹ 附近对应 sp³ 结构(或类 sp³), 1580 cm⁻¹ 附近为 sp² 结构(或类 sp²).

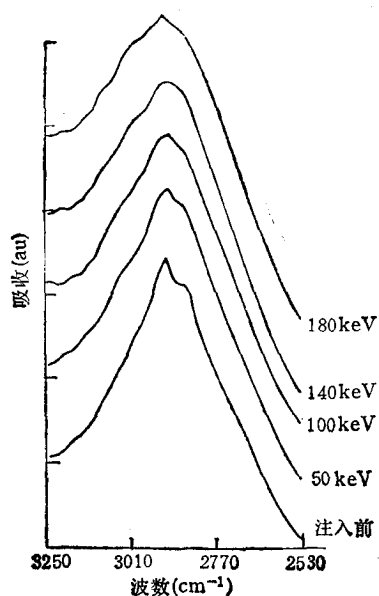
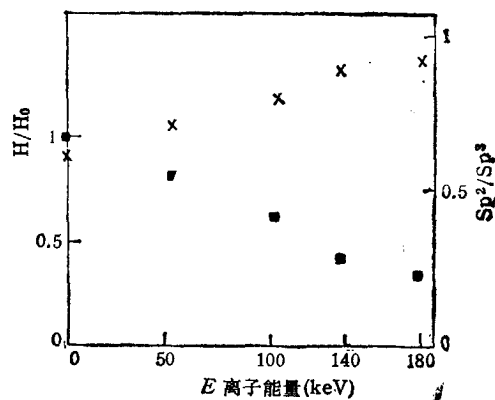


图1 类金刚石膜离子注入前后红外吸收谱

图2 比值 (sp^2/sp^3) (x) 和氢含量 (H/H_0) 随注入能量的变化

膜在离子注入前后还进行了光吸收测量。吸收系数 α 满足下列关系式:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_{opt}). \quad (1)$$

(1) 式中 $h\nu$ 为光子能量, E_{opt} 为光学能隙, B 为常数。通过 $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ 的线性关系, 如图 4, 得到 E_{opt} 值。随着离子注入能量的增加, E_{opt} 值明显减少, 但当能量到 180 keV 时, E_{opt} 已不再有什么变化, 结果如图 5 所示。与此同时, 通过对类金刚石膜注入前后电阻率的测量发现, 电阻率随注入能量的增加急剧减少。在注入能量 140 keV 时, 电阻率下降大约 2 个量级, 如图 5 所示, 其中 ρ_0 为注入前膜的电阻率, ρ 表示注入后的。

采用共振能量为 6.42 MeV 的 ^{19}F 离子进行 $\text{H}(^{19}\text{F}, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$ 共振核反应, 测量了注入前后类金刚石膜中氢的含量。氢含量随注入能量的变化趋势如图 2 所示, 其中 H_0 表示

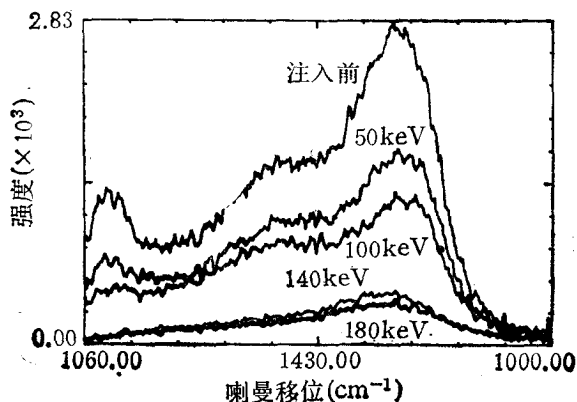


图3 离子注入前后 Raman 谱

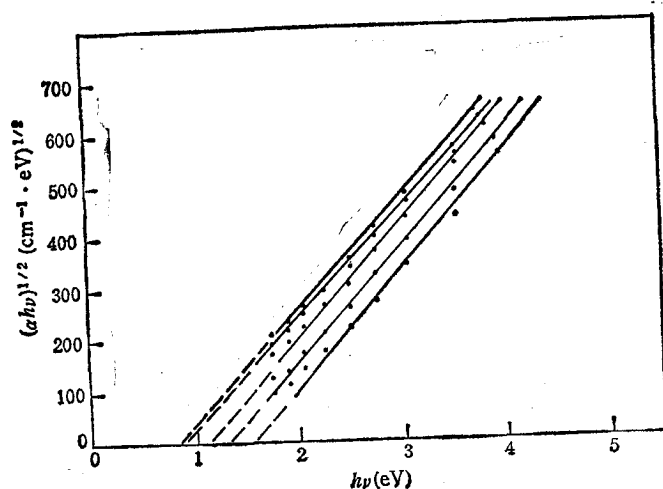


图4 不同注入能量下 $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ 的线性关系 a 为注入前; b 为 50 keV; c 为 100 keV; d 为 140 keV; e 为 180 keV

注入前膜中氢含量, H 表示注入后的氢含量. 离子注入后膜中氢的减少包含两部分: 一

部分是在膜中没有键合的氢; 另一部分是键合的. 膜中键合氢的释出与其膜中 sp^2 和 sp^3 结构组份的减少有关. 考虑到氢在样品中受 ^{19}F 离子轰击时的游动性影响, 测量时采用较小的束流 (<15 nA) 和较短的测量时间.

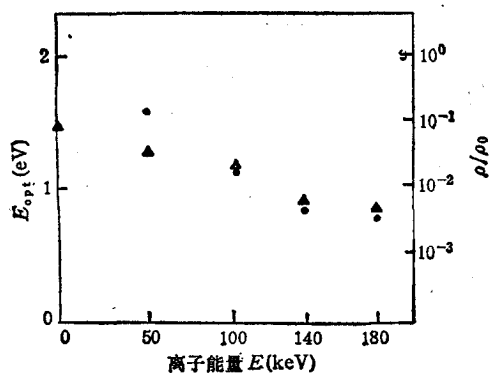


图5 不同注入能量下光学能隙 E_{opt} (▲) 和电阻率比值 ρ/ρ_0 (●) 的变化

三、分析与讨论

类金刚石膜中存在有 C—H 键的 sp^2 和 sp^3 结构组份. 一般情况下, 它们是稳定的; 在经加热处理 ($>450^\circ\text{C}$) 或

激光退火后, sp^2 和 sp^3 振动态成份会发生明显变化^[2,3].

本工作实验结果表明, 当类金刚石膜经剂量为 $5 \times 10^{15} \text{ Ar/cm}^2$ 的 Ar 离子注入后, 由红外吸收谱和 Raman 谱可以看到, 随着注入能量的增加, C—H 键遭到破坏, sp^2 和 sp^3 组分减少, 而 sp^3 相对于 sp^2 减少得更多. 由于 C—H 键的被破坏, 造成膜中键合氢的释放. 图 2 表明 (sp^2/sp^3) 比值和膜中氢含量的变化情况.

(—C—H) 键 sp^3 态四重配位类似于金刚石结构, 而 (=C—H) 键 sp^2 态三重配位类似于石墨结构. 离子注入后, (sp^2/sp^3) 比值随注入能量增大而增加, 这就意味着膜中 (类) 石墨结构的相对比例增加, 从而导致光学能隙 E_{opt} 值减少和膜的电导增加.

另一方面, 在注入能量由 140 keV 增大到 180 keV 时, 上述各量的变化平稳而不明显. 这可以理解为, 在剂量为 $5 \times 10^{15} \text{ Ar/cm}^2$, 能量增大到 180 keV 时, 注入离子在类金刚石膜中的能量沉积, 一方面是破坏其晶格中的 C—H 键合, 另一方面还有恢复晶格键

合的作用。这和常规的离子束退火相类似, 可以认为 180 keV 和 $5 \times 10^{15}\text{ Ar/cm}^2$ 是类金刚石膜 Ar 离子注入时一个临界参数。同时应该指出, 离子注入对类金刚石膜性能和结构的影响, 在机制上与热处理和脉冲激光造成的热效应^[4]是不同的。

- [1] L. Anderson, *Thin Solid Films*, 86(1981), 193.
- [2] B. Dishler, A. Bubenzer and P. Koidel, *Solid State Commun.*, 48(1983), 105.
- [3] S. Prawer, K. Kalish and M. Adel, *Appl. Phys. Lett.*, 48(1986), 1585.
- [4] S. Prawer *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 49(1986), 1157.

DIAMOND-LIKE CARBON FILMS IMPLANTED WITH VARIOUS ION ENERGY

XIANG JIN-ZHONG ZHENG ZHI-HAO XIONG JING ZHANG FENG-QING

Department of Modern Physics, Lanzhou University, Lanzhou, 730001;

Ion Beam Laboratory, Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai, 200050

(Received 10 May 1989)

ABSTRACT

Diamond-like carbon (DLC) films, prepared by RF plasma CVD, were implanted at a dose of $5 \times 10^{15}\text{ Ar/cm}^2$ with various ion energy of 50, 100, 140, 180 keV. Before and after ion implantation, IR absorption spectra, Raman spectra, optical gap E_{opt} , hydrogen contents and resistivities were measured. The results show that C—H bonds are destroyed and sp^2 and sp^3 components are decreased during implantation. While the ratio of $(\text{sp}^2/\text{sp}^3)$ increases with ion energy. The E_{opt} , resistivities and hydrogen contents decrease with ion energy increasing. However, at 180 keV, the above parameters have no evident change. These results are also discussed in this paper.

PACC: 6170T; 6860; 6855; 6180