

文章编号: 1004-0609(2006)06-0989-05

类金刚石薄膜的电子结构及光学性质^①

杨兵初, 聂国政, 李雪勇

(中南大学 物理与科学技术学院, 长沙 410083)

摘 要: 以直流磁控溅射制备了类金刚石薄膜, 采用原子力显微镜(AFM)观察薄膜的表面形貌, 采用俄歇电子能谱(AES)分析薄膜的化学键和电子结构。将参数 D 定义为俄歇电子能谱(AES)中最大正峰和最低负峰之间的距离, 用俄歇电子能谱中的 D 值得求不同沉积气压条件下制备的薄膜的 sp^2 键的百分含量和 sp^2 键与 sp^3 键比率。采用紫外-可见光透射光谱(UV-Vis)分析了薄膜的光吸收特性和光学带隙。结果表明: 沉积气压低于 0.8 Pa 时, sp^2 键的百分含量随沉积气压的增大而减小; 薄膜的光学性质受光学带隙的直接影响。

关键词: 类金刚石薄膜; 光学性质; 电子结构; 俄歇电子能谱

中图分类号: O 484.41

文献标识码: A

Electron structure and optical property of diamond-like carbon

YANG Bing-chu, NIE Guo-zheng, LI Xue-yong

(School of Physics Science and Technology,

Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Diamond-like carbon (DLC) films were prepared by DC magnetron sputtering. The morphology and chemical bonding structure of the DLC films were investigated by atomic force microscopy (AFM) and auger electron spectroscopy (AES), respectively. A parameter ' D ' defined as the distance between the maximum of positive going excursion and the minimum of negative going excursion was calculated in the derivative AES spectra. The values of ' D ' were used to calculate the percentage of sp^2 hybrid bonds and the ratio of sp^2 to sp^3 . The optical transmission and absorption properties, and the optical band gap of the films were characterized by an UV-Vis spectrophotometer. The effects of the sputtering power density and the gas pressure on the optical character and optical band gap of the films were studied. The results indicate that beyond $p_{Ar} = 0.8$ Pa, these values decrease with increasing deposition pressure, and the optical characteristic of the film is affected directly by optical band gap.

Key words: diamond-like carbon; optical property; electron structure; AES

类金刚石薄膜(DLC)为非晶碳薄膜, 它由无定形碳、石墨、金刚石组成, 即 sp^1 、 sp^2 和 sp^3 键共存^[1, 2]。它具有类似金刚石的高硬度、化学稳定、高热传导率, 以及比金刚石更好的极低真空摩擦系数等特性^[3]。薄膜性能主要取决于薄膜的结构, 即石墨相的 sp^2 键和金刚石相的 sp^3 键含量比。薄膜的光学带隙宽度取决于 sp^2 键含量^[4]。因此, 薄膜结构表征和化学键的研究被认为非常重要。目前, 计算薄膜 sp^2 与 sp^3 键比率的技术很多, 例如电子

能量损失谱(EELS)和核磁共振谱(NMR)^[5]。Las-covich 等^[6]利用俄歇电子能谱(AES)和 X 射线光电电子能谱(XPS)来表征薄膜的电子结构和计算 sp^2 键和 sp^3 键比率。尽管研究人员还未广泛使用这一技术, 但 AES 能对此做出精确解释, 仍不失为一种研究类金刚石薄膜电子结构和化学键的好方法。Rusli 等^[7]用射频等离子化学气相法沉积了类金刚石薄膜, 并首先研究了沉积条件与薄膜光学性质的关系, Hwang 等^[8]研究了薄膜中氮和氧元素对薄

① 收稿日期: 2005-10-17; 修订日期: 2006-03-13

通讯作者: 杨兵初, 教授; 电话: 0731-8879525; E-mail: bingchuyang@163.com

膜光学性质的影响。光学带隙与薄膜的光学性质密切相关, 所以研究类金刚石薄膜的光学带隙与工艺参数的关系具有实用价值。

本文作者用直流磁控溅射法沉积类金刚石膜, 采用俄歇电子能谱仪(AES, Las 3000, Riber) 分析薄膜的化学键和电子结构, 计算了不同沉积气压条件下制备的薄膜的 sp^2 键的含量。主要研究了 sp^2 与 sp^3 键的相对含量和透过率随沉积气压的变化规律, 以此定性分析薄膜 sp^2 键的含量随沉积气压的关系, 并研究了光学带隙随沉积气压增大的变化情况。

1 实验

实验采用直流控溅射法制备类金刚石薄膜。用纯度为 99.99% 的石墨靶, 选择单晶 P 型硅片和玻璃做衬底基片, 靶材与衬底的距离为 60 mm, 氩气做工作气体, 工作气压在 0.4~1.3 Pa 的范围选取, 功率密度是在 1.0~1.6 W/cm² 的范围。在沉积薄膜前先用氩气预溅射靶材几秒钟, 直至靶材稳定辉光放电才开始移开挡板镀膜, 镀膜时间为 40 min。选择适当的工作气压和功率密度在室温可制得光学性质良好的类金刚石薄膜。

采用 Solver P47 型原子力显微镜对薄膜的表面形貌进行了观测, 化学价键结构用俄歇电子能谱仪 AES(Las3000, Riber) 来表征。测试薄膜样品的俄歇电子能谱时, 不要对样品进行表面轰击清洗, 以防止薄膜表面石墨化。膜的厚度用台阶仪(Alpha-step IQ profilers) 测出。用 TUC180 UV/Vis 光谱仪进行紫外透射光谱和吸收光谱的测试, 通过作图法可得不同条件下制备的薄膜的光学带隙的值。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的 AFM 分析

图 1 所示为类金刚石薄膜的二维(a)和三维(b)表面形貌图。从图 1 可以看出, 在沉积气压为 1.3 Pa 和功率密度为 1.02 W/cm² 条件下, 薄膜表面平整致密, 颗粒均匀, 粗糙度是 1.46 nm, 均方粗糙度为 1.402 nm, 最大峰高是 9.97 nm, 颗粒尺寸大小是 50 nm。

2.2 俄歇电子能谱分析

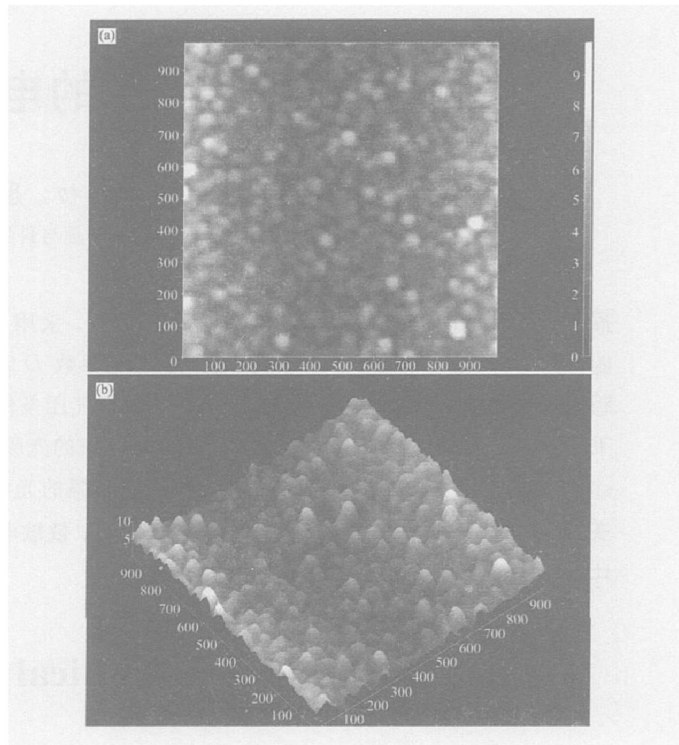


图 1 类金刚石薄膜的二维(a)和三维(b)表面形貌图

Fig. 1 AFM images of DLC thin film
(a) —Two dimension; (b) —Three dimension

表面分析技术中, 俄歇电子能谱 CKLL 谱线的形状和峰所对应的能量位置是能带结构的电子分布函数^[9]。因此, 研究 CKLL 精细结构, 可以获得从材料表面沿纵深方向变化、相隔几个原子层(纳米数量级) 范围内碳的存在形式和结构的信息。

俄歇电子能谱 CKLL 谱线的特征峰分析碳膜的价键结构已有报道^[10~12]。在俄歇电子能谱的 N(E) 谱中, 碳材料的 CKLL 的最大特征峰在 260~280 eV 之间, CKLL 能谱峰可以表征碳材料的结构。对于不同结构的碳材料, 其 CKLL 能谱峰的能量位置不同: 石墨的 CKLL 能谱峰的能量位置在 269 eV 处, 金刚石的在 262 eV 处, 类金刚石的在 265 eV 附近^[6]。由图 2(a) 可知, p_{Ar} 为 0.4、0.6、0.8、1.0 和 1.3 Pa 时, 对应的薄膜的能量位置为 264.2、264.0、262.6、263.0 和 262.2 eV。因此制备的薄膜具有类金刚石结构。

在俄歇电子能谱的 $dN(E)/dE$ 谱中, 结合能宽度值 D 就是俄歇电子能谱 CKLL 谱图中最大正峰和最低负峰之间俄歇能量之差。不同的结构碳材料有不同的 D 值, 碳材料有两种极端情况: 100% 的 sp^3 键含量的金刚石和 100% 的 sp^2 键含量的石墨, 金刚石的 D 值为 13.0 eV, 石墨的 D 值一般为 22.6 eV^[13, 14], 类金刚石的 D 值在金刚石和石墨的

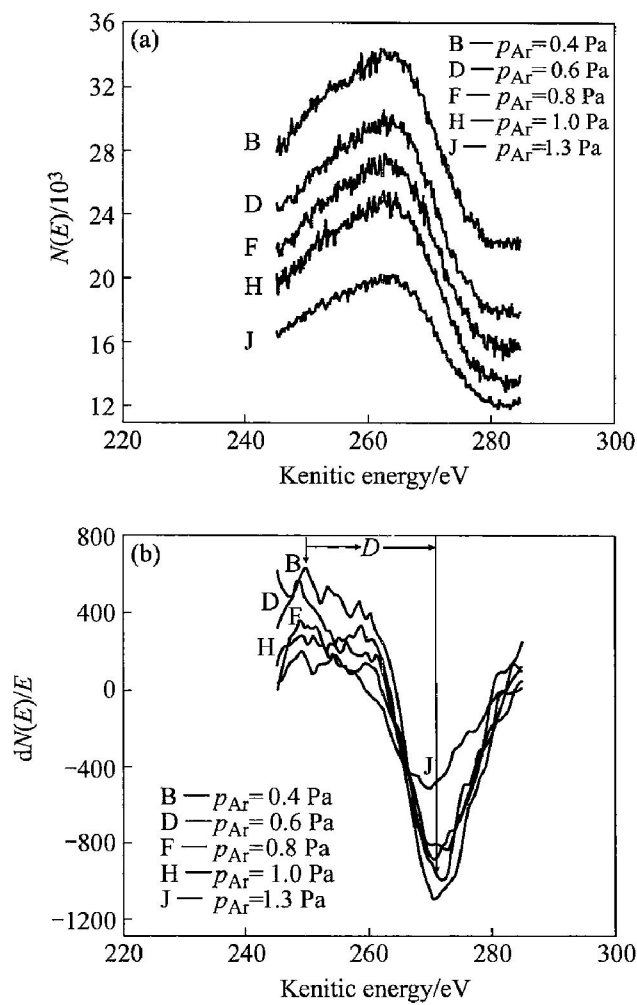


图 2 不同沉积气压下俄歇电子能谱 CKLL 谱线图
Fig. 2 Typical $N(E)$ (a) and $dN(E)$ (b) spectra by AES versus kinetic energy (E) of DLC films deposited under different argon pressures

D 值之间。 sp^2 键的百分含量与金刚石和石墨的 D 值的线性关系可表达为^[6, 15]:

$$P(sp^2)/\% = \left[\frac{D_{DLC} - D_{diamond}}{D_{graphite} - D_{diamond}} \right] \times 100 \quad (1)$$

通过式(1)和图 2(b)中测出的薄膜的 D 值可计算出薄膜的 sp^2 键的百分含量。用这个方法计算出薄膜的 sp^2 键的百分含量与用 XPS 计算薄膜的结果能很好的吻合^[16]。表 1 所列为功率密度为 1.02 W/cm², 不同沉积气压条下制备的薄膜的 D 值和 sp^2 键百分含量。

由表 1 可看出, 沉积气压小于 0.8 Pa 时, sp^2 键百分含量和 sp^2/sp^3 比率是随沉积气压的增大而减小的, 表明沉积气压小于 0.8 Pa 时, 沉积气压的增大有利于 sp^3 形成, 抑制石墨相的生长。在 1.3 Pa 时 sp^2 键百分含量达到结果 79.17%。所以制备的薄膜具有类金刚石结构, 是类金刚石薄膜。俄歇

电子能谱的 CKLL 谱图中是分析类金刚薄膜结构的一种很好的方法, D 值和它的线性方程可以用来确定薄膜的价键结构。 D 值随着制备方法和沉积条件的不同而变化。类金刚石膜的 D 值的增加是因为类金刚石膜的 sp^2 键的百分含量增大, 即薄膜中 π 电子的数目增大。

表 1 不同沉积气压条下制备的薄膜的 D 值和 sp^2 键百分含量和 sp^2/sp^3 比率

Table 1 D width, percentage of sp^2 -bonded atoms and sp^2/sp^3 ratio of film prepared under different argon pressures

Argon pressure/ Pa	D / eV	Percentage of sp^2 / %	sp^2/sp^3
0.4	22.0	93.75	17.8
0.6	21.8	91.67	9.82
0.8	21	83.33	5.0
1.0	21.4	87.5	7
1.3	20.6	79.17	3.78

2.3 光学性质分析

碳的两种同素异形体中石墨的碳具有 sp^2 杂化键, 而金刚石具有 sp^3 杂化键。从紫外光区到红外光区的 25 μm 波长范围内, 金刚石的透光性质优良, 石墨透光性较差^[17]。因此, 类金刚石薄膜中 sp^2 键的百分含量越高, 薄膜的透光性就越差。由图 3 所示的薄膜的紫外-可见光透射光谱可知, 类金刚石薄膜在可见光区具有良好的透光性, 在紫外波段范围内却有很好的光吸收性能。当薄膜沉积条件不同时, 透光率有明显差异, 在 330~ 900 nm 波长范围内, 透过率随着沉积气压的变化规律如图 3 (a) 所示, 透光率总的来说是随着沉积气压增大而增大的; 沉积气压为 1.3 Pa 时, 薄膜的透过率在可见光区达到 98%, 透光性能优良。由图 3(b) 可见功率密度增大时, 透光率降低。

以上结果可以通过研究薄膜光学带隙与气压和功率的关系得到进一步说明。薄膜的光学带隙与薄膜的石墨化程度密切相关。薄膜中 sp^2 键的百分含量的增加会导致光学带隙的下降^[4]。根据薄膜的紫外-可见光透射光谱(T)和吸收光谱(A)的关系有^[18]

$$T = (1 - R^2)^2 \exp(-\alpha d) \quad (2)$$

由式(2)可得出吸收系数(α)与波长的关系。其中薄膜发射光谱可由公式 $R = 1 - T - A$ 得出, 膜厚 d 用台阶仪测得。假设在薄膜导带和价带边附近的态密度与能量的关系式为抛物线, 则有^[19]

$$\alpha E = B(E - E_g)^2 \quad (3)$$

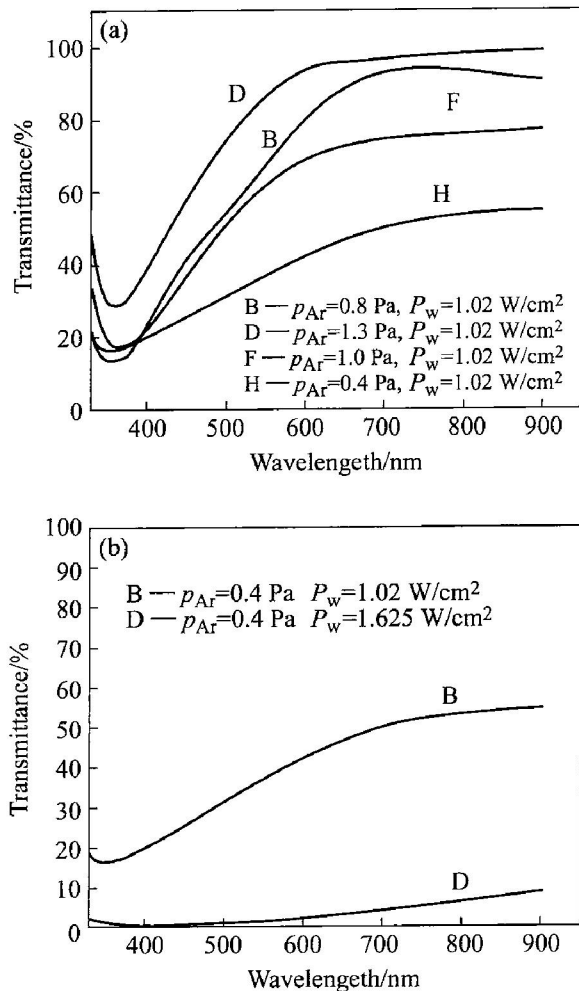


图3 不同条件制备的类金刚石薄膜的紫外-可见光透射谱

Fig. 3 UV-Vis spectra of DLC thin films prepared under different conditions
(a) —Under different argon pressures;
(b) —Under different power densities

式中 α 为吸收系数; E 为光子能量; B 为材料的特征长度; E_g 为光学带隙。由式(3)可知, 只要做出 $(\alpha E)^{1/2} - E$ 的关系图, 曲线线性部分的延长线在 E 轴上的截距即决定了薄膜光学带隙(E_g)的大小。从图 4(b) 可看出, 1.65 W/cm² 时薄膜的光学带隙只有 0.098 eV, 说明薄膜里的 sp^2 键的百分含量很高, 石墨化程度很高。完全由 sp^2 键结构组成的石墨是零带隙, 透光性较差。功率密度为 1.02 W/cm² 时, 膜的光学带隙值是 0.56 eV, 说明功率密度增大导致薄膜生成石墨稳定相的几率提高, sp^2 键的百分含量升高, 薄膜的光学带隙减小。这与上面讨论过的薄膜透过率与功率的关系是一致的。由图 4(a) 可知, 在相同功率密度下沉积气压为 0.4 、 0.8 、 1.0 和 1.3 Pa 时, 对应的薄膜的光学带隙分别为 0.59 、 1.65 、 1.58 和 1.89 eV。光学带隙

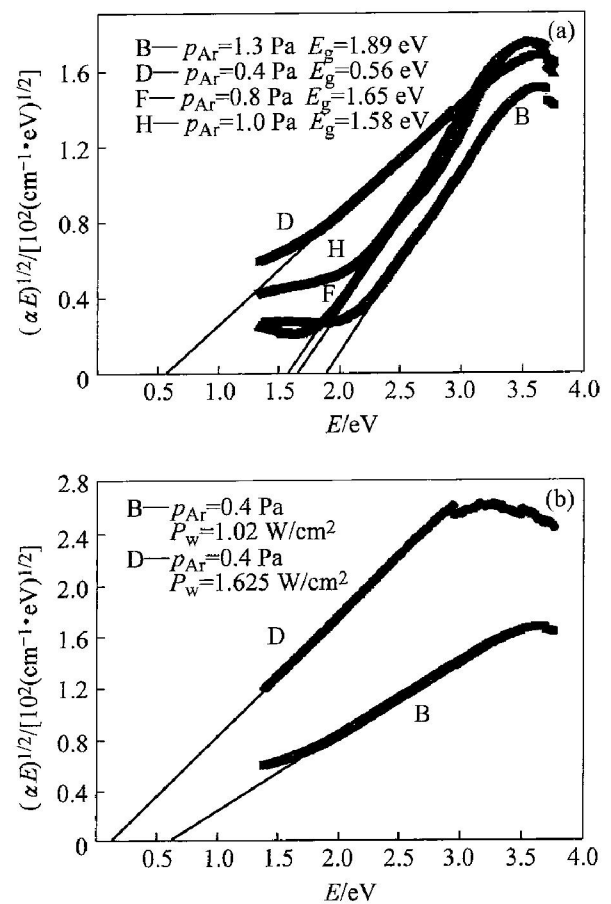


图4 不同条件制备的类金刚石薄膜 $(\alpha E)^{1/2} - E$ 的关系

Fig. 4 Relations between $(\alpha E)^{1/2}$ and E of DLC thin films prepared under different conditions

(a) —Under different argon pressures;
(b) —Under different power densities

是随沉积气压增大而增大的。这可能是因为当沉积气压增大时, 提高了真空室内氩气的离化几率及氩粒子浓度。氩粒子轰击衬底有助于 sp^3 键的形成^[20], 沉积气压增加, 氩离子轰击衬底几率就增加, 所以沉积气压增大可以导致光学带隙增大。但是, 沉积气压在 $0.8 \sim 1.0$ Pa 之间时, 光学带隙减小。这可能因为是压强增大时, 粒子的自由程变短了, 使得溅射出来的碳粒子与氩粒子碰撞几率提高了许多, 石墨相比较容易形成, sp^2 键的百分含量增大, 光学带隙减小。这和前面用俄歇电子能谱计算不同沉积气压下沉积的薄膜的 sp^2 键的百分含量的结果是一致的。因此选择合适沉积气压能保证单位性能有一定数量的中性粒子碰撞基片, 有助于成良好的类金刚石薄膜。通过分析薄膜光学带隙与沉积气压和功率密度的变化趋势, 我们发现光学带隙和薄膜的透过率与这两个工艺条件的变化趋势是极其相似的, 它们都与薄膜中 sp^2 键的百分含量有

关, 能定性地说明薄膜中 sp^2 杂化键的变化情况, 并且与定量计算的情况相吻合。这说明薄膜的光学性质受光学带隙的直接影响。当沉积气压 1.3 Pa 时, 光学带隙达到了 1.89 eV, 可见光区的透过率达到 98%。因此, 选择合适的工艺, 直流磁控溅射法也可以制得光学带隙宽度大和光学性质良好的类金刚石薄膜。

致谢

中南大学材料学院余志明教授课题组在样品制备方面给予的帮助。

REFERENCES

- [1] Robertson J. Properties of diamond-like carbon[J]. Surf Coat Technol, 1992, 50: 185 - 191.
- [2] 闫鹏勋, 李晓春, 李 春, 等. 偏压类型对磁过滤等离子体制备优质类金刚石薄膜的影响[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(7): 987 - 992.
YAN Peng-xun, LI Xiao-chun, LI Chun, et al. Effect of substrate bias on high quality DLC films deposited by filtered cathode arc plasma[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(7): 987 - 992.
- [3] 李刘合, 张海泉, 崔旭明, 等. X 射线光电子能谱辅助 Raman 光谱分析类金刚石碳膜的结构细节[J]. 物理学报, 2001, 50: 1549 - 1553.
LI Liu-he, ZHANG Hai-quan, CUI Xu-ming, et al. Comparative analysis of DLC film fine structure by Raman spectra and X-ray photoelectron spectroscopy[J]. Chin Phys Soc, 2001, 50: 1549 - 1553.
- [4] Robertson J, O'Reilly E P. Electronic and atomic structure of amorphous carbon[J]. Phys Rev, 1987, B35: 2946 - 2957.
- [5] Jager C, Gottwald J, Newport R. Properties of filtered ion-beam deposited diamond-like carbon a function of ion energy[J]. Phys Rev, 1994, B50: 846 - 852.
- [6] Lascovich J C, Giorgi R, Scaglione S. Evaluation of the sp^2/sp^3 ratio in amorphous carbon structure by XPS and XAES[J]. Appl Surf Sci, 1991, 47: 17 - 21.
- [7] Rusli S, Silva R P, Amaratunga G A. Optical properties of diamond-like carbon films containing SiO_x [J]. Diamond Relat Mater, 1994, 3: 817 - 822.
- [8] Hwang M S, Lee C M. Effects of oxygen and nitrogen addition on the optical properties of diamond-like carbon films[J]. Mater Sci Eng B, 2000, B75: 24 - 28.
- [9] 林清英, 张秀林. 碳 KLL 精细结构的研究[J]. 钢铁研究学报, 1999, 11: 53 - 57.
- [10] LIN Qing-ying, ZHANG Xiu-lin. Study on carbon KLL fine structure[J]. Journal of Iron and Steel Research, 1999, 11: 53 - 57.
- [11] Mizokawa Y. AES and core level photoemission in the study of α -C and α -C: H[J]. Surf Sci, 1987, 182: 43 - 50.
- [12] mizokawa Y. The C KLL first-derivative X-ray photoelectron spectroscopy spectra as a fingerprint of the carbon state and the characterization of diamond-like carbon films[J]. J Vac Sci Technol, 1987, A5: 2809 - 2813.
- [13] Lurie P G, Wilson J M. The diamond surface[J]. Surf Sci, 1977, 65: 476 - 498.
- [14] Montero I, Galan L, Laurent A. X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray-excited auger electron spectroscopy studies of the initial deposition of hydrogenated amorphous carbon[J]. Thin Solid Films, 1993, 228: 72 - 75.
- [15] Mednikarov B, Spasov G. Optical properties of diamond-like carbon and nanocrystalline diamond films[J]. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2005, 7: 1407 - 1413.
- [16] Lascovich J C, Scaglione S. Direct evaluation of the sp^3 content in diamond-like carbon films by XPS[J]. Appl Surf Sci, 1994, 17: 78 - 83.
- [17] Popov L, Kulish W, Boycheva S. Structural investigation of nanocrystalline diamond/amorphous carbon composite films[J]. Diamond Relat Mater, 2004, 13: 2071 - 2075.
- [18] 陈治明, 王建农. 半导体的材料物理学基础[M]. 北京: 科学出版社, 1999. 327 - 331.
CHEN Zhi-ming, WANG Jian-nong. Physics Foundation of Semiconductor Material[M]. Beijing: Science Press, 1999. 327 - 331.
- [19] 王华馥, 吴自勤. 固体物理实验方法[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990. 334 - 350.
WANG Hua-fu, WU Zi-qing. Solid-state Physics Experimental Technique[M]. Beijing: Higher Education Press, 1990. 334 - 350.
- [20] Kaufman J N, Metin S. Symmetry breaking in nitrogen-doped amorphous carbon: Infrared observation of the Raman active G and D bands[J]. Phys Rev, 1989, B39: 13053 - 13060.
- [21] Robertson J. Amorphous carbon thin films[J]. Mater Sci Eng R, 2002, R37: 129 - 281.

(编辑 何学锋)