

金刚石膜和类金刚石膜的电子能量损失谱和喇曼光谱的研究

孙碧武 谢 侃 赵铁男 刘竞青 齐上雪
张晓平 高志强 林彭达

(中国科学院物理研究所,北京,100080)

1991年10月11日收到, 1992年1月8日修改定稿

用电子能量损失谱(EELS)研究了金刚石膜、类金刚石膜和高取向石墨的特征能量损失峰。金刚石膜的特征峰主要是5.4eV和15eV的带间跃迁, 23eV和34eV的表面等离子激元和体等离子激元。类金刚石膜的特征峰主要是4.5eV的π电子的体等离子激元, 13eV的带间跃迁, 22.4eV的(π+σ)电子的体等离子激元。石墨的特征峰主要是6eV的π电子的等离子激元, 13eV带间跃迁和C轴方向等离子激元, 20eV的C轴方向的等离子激元和25.6eV的基面等离子激元。比较了α-C和α-C:H能量损失谱和喇曼光谱, 利用 $\hbar\omega_{p(\pi+\sigma)}$ 和 $\hbar\omega_{p(\pi)}$ 峰位计算了类金刚石膜中sp³键和sp²键的比例。研究了不同CH_x浓度生长的金刚石膜的能量损失谱, 利用 $\hbar\omega_{p(\pi+\sigma)}$ 和 $\hbar\omega_{p(\pi)}$ 峰位计算金刚石膜中类金刚石第二相内的sp²键和sp³键的比例, 利用第二相的体等离子激元损失峰 $\hbar\omega_{p(\pi+\sigma)}$ 与金刚石的体等离子激元损失峰 $\hbar\omega_{p(\pi)}$ 的强度比来估价第二相的多少。

PACC: 6820, 7390

一、引言

金刚石薄膜因其优异、独特的物理性质已受到广泛的重视并开展了大量的研究^[1,2]。在金刚石薄膜的诸多应用中最具有吸引力的是在半导体方面的应用, 如可在高温工作的半导体器件、抗辐射器件、高工作电压器件、微波功率器件和高功率毫米波放大器等。近几年来, 国际上在半导体金刚石薄膜方面的研究分两条技术路线进行: 一是在人造金刚石单晶上同质外延生长气相掺杂的金刚石单晶层, 这种方法由于其成本高, 只是作为预先研究; 二是探索在非金刚石衬底上生长适于器件应用的半导体金刚石多晶膜, 遇到的最主要的问题是在CVD金刚石多晶膜中晶粒之间的界面处存在着大量的载流子陷阱以及界面势垒, 还有金刚石晶粒间存在的载流子不能渡越的微观不连续性, 这主要是由于在金刚石晶粒间界处有以sp²键结合的碳或存在类金刚石第二相(二者统称为类金刚石第二相)。因此, 研究金刚石中第二相类金刚石的含量以及第二相中sp²碳和sp³碳具有重要的意义。

用来指认金刚石和类金刚石的最常用的方法是Raman光谱, 但Raman光谱目前

只能定性地比较膜中 sp^2 键和 sp^3 键的多少。Lurie 等用 EELS 研究了金刚石和石墨的电子能量损失谱,发现峰形和峰位都有明显的差别,极易辨认^[3]。Wang 等研究了 α -C:H 膜的 EELS 谱,发现膜中 H 的含量增加, sp^3 键与 sp^2 键的比增加^[4]。

本文首先利用电子能量损失谱研究了金刚石、类金刚石、石墨的特征电子能量损失峰,结合喇曼光谱,比较了含 H 和不含 H 的类金刚石膜的差别,然后研究了金刚石膜中类金刚石第二相的含量以及第二相内的 sp^2 和 sp^3 键的比例,并和 Raman 光谱的结果进行了比较。

二、实验方法

采用热丝法生长金刚石膜和不含 H 的类金刚石膜、生长时工作室压力 5.3×10^{-3} Pa, 钨丝温度为 2000°C, 基体温度 700—900°C。 α -C:H 膜用射频等离子体法沉积, 负直流动偏压 V_B 为 500V, 压力 4Pa, 所有样品均沉积在 Si(111) 上。用热丝法 CVD 和 CH₄ 100% 的射频等离子体法制得的类金刚石膜中含 H 量有很大差别, 前者小于 1%, 后者大于 20%, 故用 α -C 和 α -C:H 来分别表示。

在 ESCALAB 5 上利用俄歇枪提供固定的人射电子束, 人射束能量为 600eV。半球形分析器分析从样品表面反射出来的电子能量的损失, 固定减速比为 40。以 $dN(E)/dE$ 模式采谱, 以 $-d^2N(E)/dE^2$ 来确定峰位。整个测试在本底真空 6.7×10^{-8} Pa 的超高真空中进行。在测试前对高取向石墨样品 Ar⁺ 轰击后 900°C 退火处理, 金刚石和类金刚石样品在 250°C 退火以获得清洁表面。然后用 XPS 和 AES 检测样品表面, 没有发现氧, 只有碳的峰。人射电子束束斑直径 10 μm, 金刚石晶粒尺寸在 1 μm 左右。

三、结果和讨论

1. 金刚石、类金刚石和石墨的 EELS 谱

图 1、图 2 分别是金刚石样品、 α -C、 α -C:H 和石墨样品的一次微分和二次微分的能量损失谱。金刚石膜是在 1% CH₄, 基体温度为 700°C 生长的, Raman 光谱(图 3)表明其不含无定形碳成分, 与 Wang 等所作的天然金刚石的损失谱比较, 峰形和峰位都一致^[4]。 α -C:H 和 α -C 的 Raman 光谱表明它们是典型的类金刚石(见图 3)。从 EELS 的 $dN(E)/dE$ 峰形看, 金刚石样品与类金刚石和石墨样品差别很大, 金刚石样品在 34eV 有一很强的特征峰, 而后二者没有。由二次微分谱可以明显看出石墨和类金刚石的差别, 石墨样品在 25.6eV 处有一很强的损失峰。

在 0—50eV 的能量损失范围内, 人射电子束激发的主要价带电子的等离子激元和价带到导带的电子跃迁。由二次微分谱确定峰位, 金刚石的损失峰分别在 5.4eV, 15eV, 23eV 和 34eV, 按照 Lurie 等的分析^[3], 5.4eV 和 15eV 对应于带间跃迁, 23eV 和 34eV 分别对应于金刚石的表面和体等离子激元。石墨主要是由 6eV, 13eV, 20eV 和 25.6eV 四个峰组成, Lurie^[3] 将 6eV 的峰归结为由 π 电子等离子激元产生, 13eV 和 20eV 的损失峰由垂直于基面(即 C 轴方向)的等离子激元产生, 带间跃迁也对 13eV 的损失峰作出

贡献,而 25.6 eV 的损失峰是 $(\pi + \sigma)$ 电子在基面的等离子激元产生。

根据 C. Kittel 推导的等离子激元的振荡频率^[3]

$$\omega_p^l = \frac{4\pi e^2}{m} n^* \cdot c, \quad (1)$$

其中 e 、 m 分别为电子的单位电荷和质量, n^* 为一个原子贡献给等离子体的有效电子数, c 为原子浓度。将公式(1)用于以 sp^2 键结合的石墨碳原子的 π 电子的等离子激元, 若将 π 电子以自由电子对待, 则 $n^*(\pi) = 1$, $\hbar\omega_{p(\pi)} = 12.6$ eV。实验测得的数值比理论值下移了 6.6 eV。因为 π 电子态是一个弱键态, 因而容易离开原位且受到相互作用的强烈影响。 π 电子受到 σ 电子的很强的屏蔽, 因而 $n^*(\pi) < 1$, π 电子等离子激元的损失峰峰位相对于自由电子模型下移。

对于 α -C 和 α -C:H 中的以 sp^2 键结合的碳原子的 π 电子, 强屏蔽作用同样也会发生, 并且由于 α -C 和 α -C:H 中以 sp^2 键结合的碳原子浓度小于石墨中的 C 原子浓度, 其 π 电子的等离子激元 $\hbar\omega_{p(\pi)}$ 应小于 6 eV。

α -C 和 α -C:H 样品主要有三个损失峰, 分别在 4.5 eV, 13 eV 和 22.4 eV。将 4.5 eV 的损失峰归结为 π 电子的等离子激元产生。

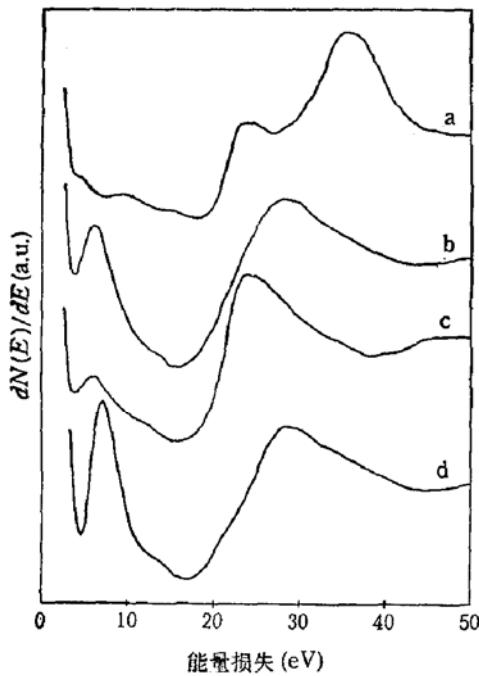


图 1 金刚石、类金刚石、石墨的 EELS 的一次微分谱

a 金刚石 b 含H的类金刚石
c 不含H的类金刚石 d 石墨

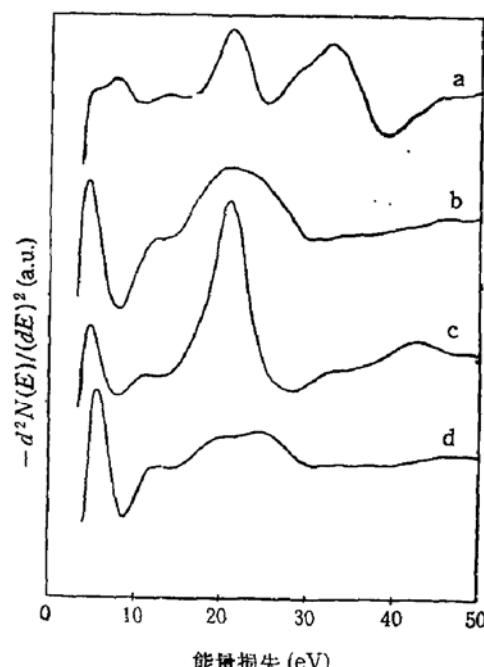


图 2 金刚石、类金刚石、石墨的 EELS 的二次微分谱

a 金刚石 b 含H的类金刚石
c 不含H的类金刚石 d 石墨

考虑 $(\pi + \sigma)$ 电子的等离子体振荡, σ 电子来源于以 sp^3 键结合的 C 原子以及 H 原子。每个 sp^3 键结合的 C 原子贡献四个 σ 电子, 每个 sp^2 键结合的 C 原子贡献三个 σ 电子和一个 π 电子, 每个 H 原子贡献一个 σ 电子。在等离子体振荡和带间跃迁中的电子之间相互作用影响 $n^*(\pi + \sigma)$, 影响的程度取决于等离子体激元和带间跃迁的损失能量的差别,

差别越大,相互作用越小^[4]。 $\hbar\omega_{p(\pi+\sigma)}$ 的损失能量一般大于 20eV, 比带间跃迁大 7eV 以上, 因此, 相互作用很小。由石墨的 $(\pi + \sigma)$ 电子的等离子激元的损失能量理论值和实验值相一致可以看出, 相互作用的影响可忽略。

故将 22.4eV 的损失峰归结为 $(\pi + \sigma)$ 电子的等离子激元的贡献。此峰比全部由 sp^2 键组成的石墨的 25.6eV 的 $(\pi + \sigma)$ 电子等离子激元的损失峰能量还低, 说明其密度比石墨还小。对于不含 H 的类金刚石, 说明膜内含有较多的空位。13eV 的损失峰由带间跃迁产生, 也包含了 $(\pi + \sigma)$ 电子的表面等离子激元的贡献。

2. 金刚石膜中第二相的研究

对于含大量 H 的类金刚石, 以 sp^3 键结合的碳和以 sp^2 键结合的碳的原子浓度比可以表示成^[4]

$$\frac{c_{sp^3}}{c_{sp^2}} = \frac{0.23}{4\omega_{p(\pi)}^2} \left\{ \omega_{p(\pi+\sigma)}^2 - \frac{4\pi e^2}{m} \cdot c_H \right\} - 1. \quad (2)$$

α -C:H 的密度可以表示成

$$\rho_m = \frac{1}{6.023 \times 10^{23}} \left\{ \frac{3m}{4\pi e^2} \cdot \omega_{p(\pi+\sigma)}^2 - 2c_H \right\}, \quad (3)$$

其中 c_{sp^3} 、 c_{sp^2} 和 c_H 分别为以 sp^3 键结合的

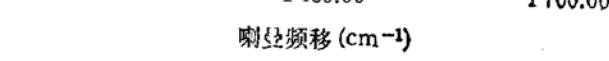


图 3 金刚石、类金刚石的喇曼光谱

a 金刚石 b 含 H 的类金刚石
c 不含 H 的类金刚石

碳, 以 sp^2 键结合的碳和 H 的原子浓度。因此可以求得 α -C:H 样品中 c_{sp^3}/c_{sp^2} 为 0.48, $\rho_m = 1.5 \text{ g/cm}^3$ 。

将公式(2)、(3)用于不含 H 的类金刚石, 则可以求得 α -C 膜中 $c_{sp^3}/c_{sp^2} = 0.44$, $\rho_m = 1.59 \text{ g/cm}^3$, 由上面的数据可以看出, 尽管 α -C:H 样品的密度比 α -C 小, 但 c_{sp^3}/c_{sp^2} 比后者高, 这是因为在 α -C:H 中存在大量的 H, H 可以饱和碳的悬键使其维持 sp^3 结构。

图 4、图 5 分别是不同工艺条件生长的金刚石膜的 Raman 光谱和 EELS 谱。由图 4 可以看出, 当其他生长条件不变时, 甲烷浓度升高, 金刚石膜中类金刚石成分增加。显微喇曼的研究表明第二相类金刚石主要存在于晶粒间界。由图 5 可以看出, 含类金刚石与不含类金刚石的金刚石膜的 EELS 谱有明显差别。由二次微分谱确定峰位, 含类金刚石的金刚石膜在 21eV 有一损失峰, 将其归结为金刚石膜中第二相类金刚石的 $(\pi + \sigma)$ 电子体等离子激元 $\hbar\omega_{p(\pi+\sigma)}$ 产生的。5eV 附近的峰较弱, 对于含 CH₄ 为 1%、2%、3% 和 4% 生长的样品分别为 5.3eV, 5.2eV, 4.8eV, 4.8eV, 认为用 CH₄ 2% 生长的样品中含类金刚石很少, 5.2eV 的峰是带间跃迁的峰。公式(2)、(3)可以用来计算金刚石膜中第二相类金刚石内的 sp^3 键的碳和 sp^2 键的碳原子浓度比。由 3% CH₄ 和 4% CH₄ 生长的样品中 $\hbar\omega_{p(\pi+\sigma)}$ 峰和 $\hbar\omega_{p(\pi)}$ 峰都基本相同, 表明膜中第二相类金刚石里的 sp^3 键与 sp^2 键的碳原子浓度比以及密度均相近。由公式算出膜中第二相的 c_{sp^3}/c_{sp^2} 为 0.1, ρ_m 为

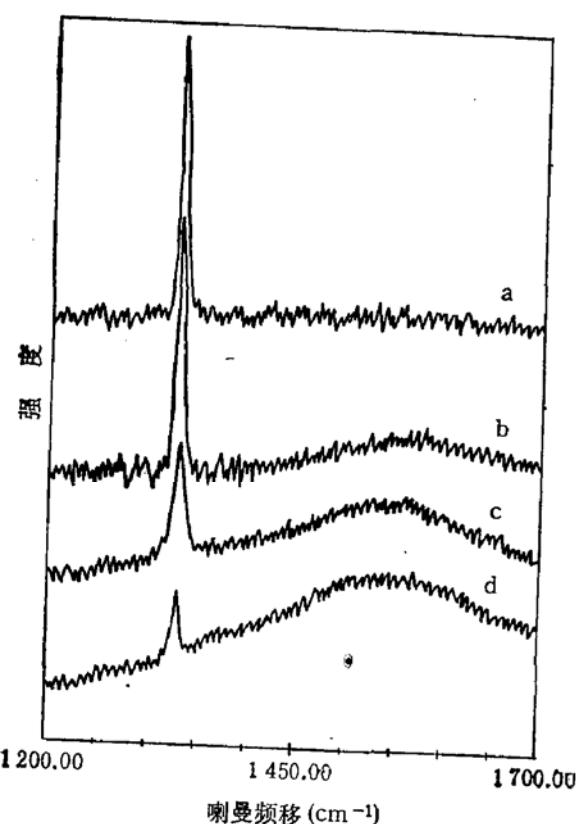


图4 不同工艺条件生长的金刚石膜的喇曼光谱
a 1% CH₄, b 2% CH₄, c 3% CH₄, d 4% CH₄

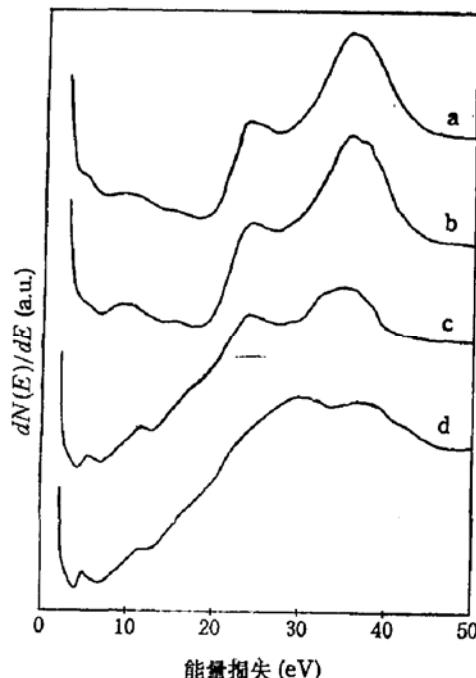


图5 不同工艺条件生长的金刚石膜的 EELS 一次微分谱
a 1% CH₄, b 2% CH₄, c 3% CH₄, d 4% CH₄

1.38 g/cm³. 表明第二相中 sp^2 键的碳比例很高, 密度也远小于石墨的密度。

用微分谱的峰-峰值表示损失峰的峰强。由图5可以看出, 当金刚石膜中类金刚石含量增加时, $\hbar\omega_{p(\pi+\sigma)}$ 峰强增大, 而 $\hbar\omega_{p(\sigma)}$ 峰强减小, 与喇曼光谱结果一致。类似于俄歇电子能谱的元素定量分析, 影响类金刚石损失峰强度的因素很多, 除了与类金刚石含量有关外, 还与测量环境与测试条件、不同电子的等离子激元的不同离化截面、第二相类金刚石在金刚石膜中存在形式等有关, 因此, 根据损失峰强度要准确地计算出金刚石膜中类金刚石相的含量是很困难的, 但可以相对比较不同样品中含类金刚石相的多少。为能比较不同金刚石膜中类金刚石相的多少, 不同的样品均应在相同的测试环境和相同的测试条件下测量。为减少测试条件和不同电子的等离子激元的不同离化截面的影响, 用 $\hbar\omega_{p(\pi+\sigma)}$ 峰-峰值和 $\hbar\omega_{p(\sigma)}$ 峰-峰值的比值来进行比较。由图5算出 $I_{\omega p(\pi+\sigma)} / I_{\omega p(\sigma)}$, 对于 1%、2%、3% 和 4% CH₄ 生长的样品分别为 0, 0, 1.9, 11.1, 表明用 1% 和 2% CH₄ 生长的样品中不含类金刚石相, 3% 和 4% CH₄ 生长的金刚石膜中虽然第二相内的 sp^3 键与 sp^2 键 C 原子浓度比以及密度均相近, 但后者类金刚石第二相的含量明显比前者的高。

四、结 论

1. 金刚石、类金刚石和石墨的 EELS 谱的峰形和峰位都有明显的差别, 可以利用 EELS 来指认金刚石、类金刚石和石墨。

2. 利用 EELS 谱中的 $\hbar\omega_{p(\pi+\sigma)}$ 峰位和 $\hbar\omega_{p(\pi)}$ 峰位可以定量计算含H和不含H的类金刚石中 sp^3 键的碳和 sp^2 键的碳原子浓度比。

3. 利用 EELS 谱可以定量计算金刚石膜中第二相类金刚石内的 sp^3 键的碳和 sp^2 键的碳的比例, 利用 $\hbar\omega_{p(\pi+\sigma)}$ 峰强与 $\hbar\omega_{p(\sigma)}$ 峰强比估价金刚石中第二相类金刚石的多少。

参 考 文 献

- [1] D. N. Belton and S. J. Schmieg, *J. Appl. Phys.*, 66(9), 4223 (1989).
- [2] M. Frenklach and K. Spear, *J. Mater. Res.*, 3(1), 133(1988).
- [3] P. G. Lurie and J. M. Wilson, *Surface Science*, 65, 476(1977).
- [4] Y. X. Wang, H. Cheng, R. W. Hoffman and J. C. Angus, *J. Mater. Res.*, 5, 2378(1990).
- [5] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, New York, 1971).

Electron energy-loss spectral and Raman spectral analyses of diamond and diamond-like carbon films

Sun Biwu, Xie Kan, Zhao Tienan, Liu Jingqing, Qi Shangxue
Zhang Xiaoping, Gao Zhiqiang and Lin Zhangda

(Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing, 100080)

Abstract

Electron energy-loss spectroscopy (EELS) has been applied to the analysis of diamond films (DF), diamond-like films (DLC), and graphite. The main energy-loss peaks for DF are the surface and bulk plasmon energy losses at 23 eV and 34 eV, respectively, and the interband transitions at 5.4 eV. The characteristic energy loss features of DLC are π and $(\pi+\sigma)$ electron bulk plasmon energy losses at 4.5 eV and 22.4 eV respectively, and interband transition of 13 eV. The energy loss peaks for graphite are the π electron plasmon energy loss at 6 eV, interband transition and C-axis plasmon at 13 eV, and energy losses at 20 eV and 25.6 eV caused by C-axis plasmon and plasmon in the basal plane, respectively. The EELS and Raman spectrum of DLC with H have been compared with that of DLC without H. The ratios of sp^3 to sp^2 carbon sites in DLC both with and without H, and in the second phase DLC of diamond films have been calculated according to the π and $(\pi+\sigma)$ electron plasmon energy losses. The ratios of the intensity of $\hbar\omega_p(\pi+\sigma)$ loss peak to that of $\hbar\omega_p(\sigma)$ loss peak have been used to estimate the relative content of the second phase DLC in diamond films.

PACC: 6820, 7390