

文章编号: 1007-4627(2001)02-0120-05

# γ 射线与 N 离子辐照类金刚石薄膜的机理研究<sup>\*</sup>

刘贵昂<sup>1</sup>, 谢二庆<sup>2</sup>, 王天民<sup>3</sup>

(1 西南交通大学应用物理系, 四川 成都 610031;

2 兰州大学物理科学与技术学院, 甘肃 兰州 730000;

3 北京航空航天大学理学院, 北京 100083)

**摘要:** 对类金刚石(以下简称 DLC)薄膜受 γ 射线与 N 离子辐照的结果进行了比较. 通过 Raman 光谱分析得出: γ 射线辐照造成薄膜中 SP<sup>3</sup>C—H 和 SP<sup>2</sup>C—H 键的减少及 SP<sup>3</sup>C—C 键的增加, 与此同时氢原子结合成氢分子, 并从膜中释出, 薄膜的类金刚石特征更加明显. 当辐照剂量达 10×10<sup>4</sup> Gy 时, SP<sup>3</sup>C—H 键减少了约 50%. N 离子辐照使 DLC 薄膜中 SP<sup>3</sup>C—C 键、SP<sup>2</sup>C—H 键及 SP<sup>3</sup>C—H 键的含量均变少, 并伴随着氢分子的释出, 直接导致 DLC 薄膜的进一步石墨化, 其对 SP<sup>3</sup>C—H 及 SP<sup>2</sup>C—H 键的破坏程度远大于 γ 射线. 两者在辐照机理上截然不同.

**关键词:** 类金刚石薄膜; γ 射线辐照; N 离子辐照; 机理

**中图分类号:** O484

**文献标识码:** A

## 1 引言

DLC 薄膜具有独特的物理、化学和力学特性<sup>[1]</sup>, 在抗反射涂层、光学保护层、电容 p-n 结、阻挡层、电子器件的热沉, 甚至空间和核聚变环境下器件的涂层等方面具有潜在的应用价值<sup>[2]</sup>. 在以上应用中, DLC 薄膜可能不可避免地处在射线辐射、离子辐射, 甚至高温等极端环境, 因此对 DLC 薄膜在各种不同后处理条件下的稳定性研究就显得十分必要. 本文介绍了 DLC 薄膜受 γ 射线辐照及 N 离子辐照的一些初步结果, 并将两者进行了比较.

## 2 实验

本工作采用的 DLC 薄膜样品是用外耦合电容式射频辉光放电等离子体化学气相沉积方法获得. 反应气体是纯甲烷(CH<sub>4</sub>), 反应室是石英钟罩, 射频电极是由不锈钢制成的平行板电极, 电极间距为 2-3 cm, 衬底放在阴极板上, 衬底由 4 支平行的碘钨灯加热, 衬底温度控制在 160℃, 得到的 DLC 薄膜的厚度为 0.9-1 μm.

## 3 结果与讨论

### 3.1 DLC 薄膜的 γ 射线辐照及结构改变

实验用的 γ 射线是由<sup>60</sup>Co 产生的, 其平均能量

为 1.25 MeV, 各样品受 γ 射线辐照的剂量如表 1. 辐照后的 DLC 薄膜用 Nicolet Raman 910 型付里叶变换 Raman 光谱仪进行表征, 该仪器的中心波长为 1 064 nm, 最高分辨率小于 2 cm<sup>-1</sup>, 谱图见图 1.

表 1 各样品的 γ 射线辐照剂量

样品编号	D/(10 <sup>4</sup> Gy)	样品编号	D/(10 <sup>4</sup> Gy)
10	0	13	6
11	2	14	8
12	4	15	10

从图 1 可以看到, 位于 2 934 及 2 871 cm<sup>-1</sup>附近的峰的强度随辐照剂量的增加越来越小, 且分别对应于 SP<sup>3</sup>CH<sub>2</sub> 反对称伸缩振动<sup>[3]</sup>及 SP<sup>3</sup>CH<sub>3</sub> 对称伸缩振动<sup>[4]</sup>, 表示这两种振动越来越弱. 根据测不准原理, 任何光谱的谱带都存在本征宽化, 其峰形是对称的, 通常观察谱线形状即可决定谱带数目, 不对称峰或峰顶平坦的谱带表明有严重重叠的两个谱带<sup>[5]</sup>. 据此并进行仔细观察, 发现在 2 855 及 2 960 cm<sup>-1</sup>处各存在一峰, 它们基本上被 2 871 及 2 934 cm<sup>-1</sup>处的强峰所掩盖. 根据文献<sup>[6, 7]</sup>, 在 2 855 及 2 960 cm<sup>-1</sup>处存在的谱带分别对应于 SP<sup>3</sup>CH<sub>2</sub> 对称伸缩振动及 SP<sup>3</sup>CH<sub>3</sub> 反对称伸缩振

收稿日期: 2000-11-24; 修改日期: 2001-03-26

\* 基金项目: 中国航空基金资助项目

作者简介: 刘贵昂(1963-), 男(汉族), 湖南邵阳人, 硕士学位, 副教授, 从事类金刚石薄膜及其后处理研究.

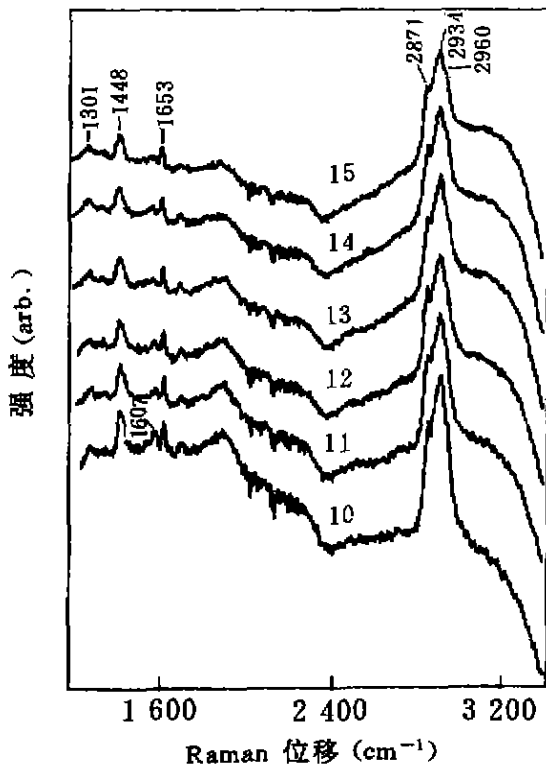


图 1  $\gamma$  射线辐照 DLC 膜的 Raman 光谱

动。总之，这 4 个谱带均与  $SP^3$  键伸缩振动有关，谱带的面积大小表明了  $SP^3C-H$  伸缩振动的强弱或  $SP^3$  键的密度<sup>[8]</sup>。不同辐照剂量的样品对应该谱带的面积如图 2 所示(取未辐照的  $10^{16}$  样品面积为 1，忽略  $1448\text{ cm}^{-1}$  谱带  $SP^3C-H$  键的减少)。由图 2 可以看到， $SP^3C-H$  键的数量随辐照剂量  $D$  的增大明显减少，且开始时减少较快。当  $D=10 \times 10^4\text{ Gy}$  时， $SP^3C-H$  键的数量几乎减少了一半，可见  $\gamma$  射线对  $SP^3C-H$  键具有一定的破坏性，但在  $3000-3305\text{ cm}^{-1}$  范围内没有观察到  $SP^2C-H$  及  $SP^1C-H$  键的存在。

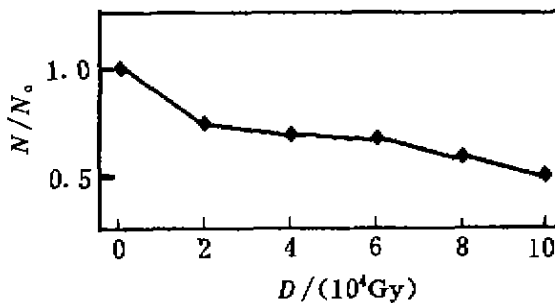


图 2  $SP^3C-H$  键含量与辐照剂量的关系

从 Raman 光谱的低波段可以看到，随辐照剂

量的增大，位于  $1301\text{ cm}^{-1}$  附近的峰有增强趋势(该峰可能对应于 DLC 薄膜中  $SP^3C-C$  结构成分<sup>[9]</sup>)。这表明 DLC 薄膜中  $SP^3C-C$  结构成分随辐照剂量的增加而越来越多，膜的种类金刚石特征越来越明显。另外，从图 1 还可以看到，位于  $1607\text{ cm}^{-1}$  附近的散射逐渐变弱(该峰对应于  $SP^2C=C$  结构成分<sup>[9, 10]</sup>)，说明膜中  $SP^2C=C$  结构成分有减少的趋势。表明经  $\gamma$  射线辐照后，极少部分  $SP^2C=C$  双键可能断裂并出现原子的重新排列，形成  $SP^3C-C$  键，造成  $SP^3C-C$  键数量的增加，这与  $1301\text{ cm}^{-1}$  处峰的略微增强相对应，同时与文献[8]用 X 射线辐照 DLC 膜的结果及其相似。位于  $1448\text{ cm}^{-1}$  处的峰强度有变小的趋势(该峰对应于  $SP^3CH_3$  同相弯曲振动<sup>[4]</sup>)，说明薄膜中  $SP^3CH_3$  同相弯曲振动减弱。

从图 1 容易看到：位于  $1650\text{ cm}^{-1}$  附近的峰，随辐照剂量的增加，也呈减小趋势，且其峰位由  $1653\text{ cm}^{-1}$  移到了  $1648\text{ cm}^{-1}$ 。根据文献[6, 11]，该峰对应于  $SP^2C-H$  键。而根据文献[12]，也可能是  $N-H$  峰。从峰形的非对称性来看，该峰很可能是  $SP^2C-H$  和  $N-H$  峰的叠加。这说明  $\gamma$  射线辐照也能破坏  $C=H$  双键。根据文献[13]及前述结果，作者认为，DLC 薄膜中的  $C-H$  键甚至  $C=H$  键是被高能  $\gamma$  射线激发的电子击断的，当其断裂时，出现结构的重排，在膜中形成更强的  $C-C$  键，而自由的氢便结合成  $H_2$  从膜中释出。当氢从膜中释放时，并未造成石墨晶体的生长，反而呈减少趋势。电阻率的增大进一步证实了  $\gamma$  射线辐照导致膜中  $SP^3C-C$  键增加和膜的种类金刚石特征更明显这一结论。

需要说明的是，本实验所得 DLC 薄膜的 Raman 谱与一般的不同，且有下列两个特征：(1)所得的反映 DLC 薄膜特性的 Raman 光谱分为两个独立峰，分别位于  $1301$  及  $1607\text{ cm}^{-1}$  处；(2)由于激发光子能量较低，在 Raman 光谱的  $1448$  及  $2934\text{ cm}^{-1}$  附近出现了较强的  $C-H$  吸收峰，至今尚未发现在 Raman 光谱中出现  $C-H$  峰的报道。根据文献[9]， $SP^2$  结构成分的 Raman 散射带在  $1600\text{ cm}^{-1}$  附近， $SP^3$  结构成分的 Raman 散射带在  $1300\text{ cm}^{-1}$  附近，这两个散射带常常重叠在一起，形成  $1200-1600\text{ cm}^{-1}$  的宽带。在本实验中，出现

了两峰有明显分离这一少见的现象, 这可能与样品的制备条件及激光 Raman 光谱激发光子波长较长有关. 红外光谱的实验结果进一步证实了这一结论.

DLC 薄膜用 IFS120HR 付里叶变换红外光谱仪进行了表征. 对 10<sup>#</sup>, 13<sup>#</sup>, 14<sup>#</sup> 及 15<sup>#</sup> 样品的红外光谱进行了计算机处理, 经处理后的红外光谱图如图 3 所示. 从图 3 可以看到, 位于 2 800—3 000 cm<sup>-1</sup> 的 C—H 吸收峰随辐照剂量的增加明显减弱. 当辐照剂量达 10 × 10<sup>16</sup> Gy 时, C—H 吸收峰最弱. 这进一步说明: γ 射线辐照 DLC 薄膜导致 SP<sup>3</sup>C—H 键的断裂, 造成 SP<sup>3</sup>C—H 键数量的减少. 这与本文 Raman 光谱的结果完全一致.

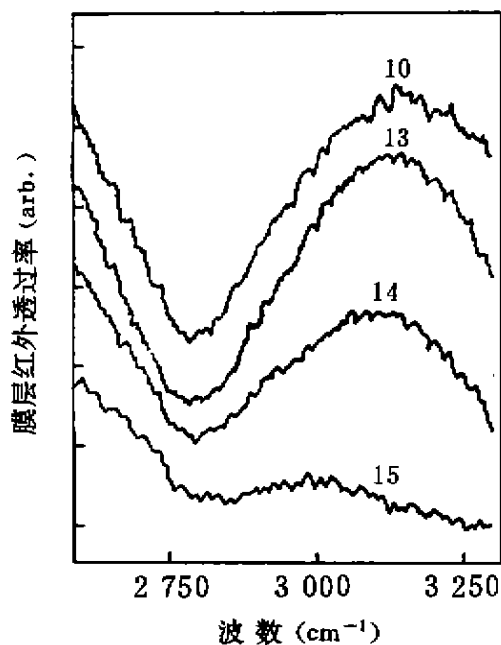


图 3 经计算机处理后的红外光谱

### 3.2 DLC 薄膜的 N 离子辐照及结构改变

用中国科学院近代物理研究所的 200 kV 离子注入机提供的能量为 110 keV 的 N 离子辐照 DLC 薄膜, 辐照剂量如表 2 所示.

表 2 各样品的离子辐照剂量

样品编号	$D/(\text{ions} \cdot \text{cm}^{-2})$	样品编号	$D/(\text{ions} \cdot \text{cm}^{-2})$
50	0	54	$5 \times 10^{16}$
51	$1 \times 10^{15}$	55	$1 \times 10^{17}$
52	$5 \times 10^{15}$	56	$2 \times 10^{17}$
53	$1 \times 10^{16}$		

N 离子辐照后 DLC 薄膜的 Raman 光谱如图 4 和图 5 所示. 从图 4 可以看到, 位于 2 934 cm<sup>-1</sup> 附近的 SP<sup>3</sup>C—H 散射峰随辐照剂量的增加明显减少, 这是由于 N 离子辐照造成 SP<sup>3</sup>C—H 键的断裂. 位于 3 130—3 200 cm<sup>-1</sup> 处的峰呈增强趋势, 且逐渐往高频方向移动, 该峰可能与芳香 SP<sup>2</sup>C 键的形成有关. 根据文献[14—16], 芳香 SP<sup>2</sup>C 键的形成与 SP<sup>2</sup> 键含量的增大有关. 因此, 可以推断, N 离子辐照使 SP<sup>3</sup>C—H 键减少, SP<sup>2</sup> 键增加. 从图 5 可以看到, 位于 1 200—1 700 cm<sup>-1</sup> 内的 Raman 散射峰, 随辐照剂量的增加, 变成两个波包, 且波包越来越宽, 辐照剂量达  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> 时波包最大, 其中心位置分别位于 1 450 及 1 580 cm<sup>-1</sup> 附近. 低剂量辐照下波包的出现表明 N 离子辐照加剧了薄膜的无序化和石墨化. 位于 1 607 cm<sup>-1</sup> 的 SP<sup>2</sup>C=C 散射峰也逐渐成为一波包, 且中心逐渐移向 1 580 cm<sup>-1</sup> 附近, 这种频率的下移是由于膜中键角无序碳原子的增加而造成的<sup>[17]</sup>. 容易看到, 位于 1 301 cm<sup>-1</sup> 处的 SP<sup>3</sup>C—C 类金刚石峰随辐照剂量的增加而基本消失. 这正好说明 N 离子辐照破坏了 SP<sup>3</sup>C—C 键, 使薄膜的类金刚石特征变得不太明显. 当辐照剂量达  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> 及以上时,

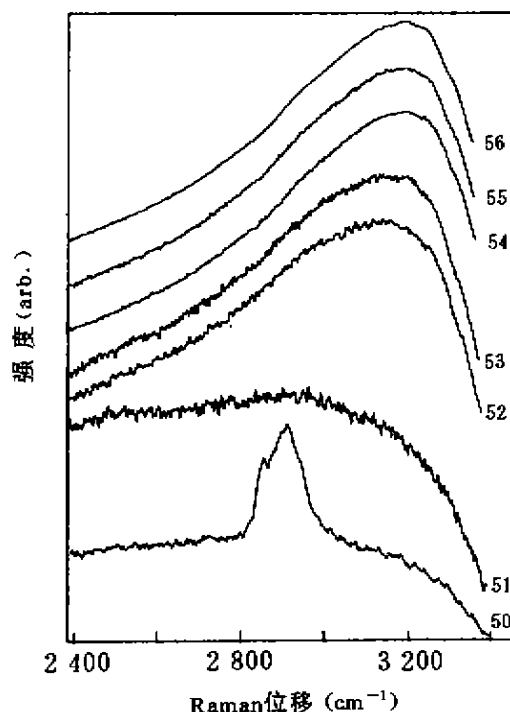


图 4 N 离子辐照 DLC 薄膜的 Raman 光谱

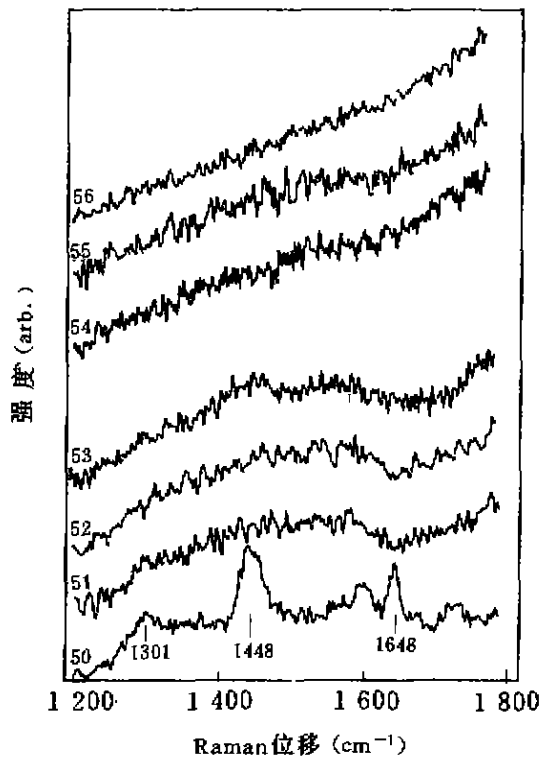


图5 N离子辐照DLC薄膜的Raman光谱

1580及1448  $\text{cm}^{-1}$ 附近波包的消失,可能是由于本底抬高或被其它强峰将其掩盖所致.位于1648  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰,对应于 $\text{SP}^2\text{C}-\text{H}$ 键<sup>[6,11]</sup>,即使辐照剂量很小,也立即消失,说明N离子辐照容易造成 $\text{SP}^2\text{C}-\text{H}$ 键的破坏.而根据文献[12],该峰也可能是N-H峰.从峰形的非对称性来看,该峰很可能是 $\text{SP}^2\text{C}-\text{H}$ 和N-H峰的叠加.由于N-H键束缚能为3.7 eV, C-H键束缚能为3.5 eV,两者相差不大,且氮氢更容易成键<sup>[10]</sup>.在DLC膜淀积过程中,由于真空度不高,为膜中N-H键的形成提供了条件.因此,上述推测应该是合理的.当薄膜受N离子辐照时,C-H及N-H键容易被破坏,所以在Raman光谱中出现了这一现象.因此,N离子辐照DLC薄膜能破坏 $\text{SP}^2$ 区域的C-C和C-H键,形成无序的 $\text{SP}^2$ 键,这与文献[19]给出的结

#### 参 考 文 献:

- [1] 梁 风, 严学俊. 类金刚石薄膜的性质、应用及制备[J]. 物理学报, 1999, 48(16): 1095-1101.  
 [2] Adel M E, Amir O, Kalish R, *et al.* Ion-beam-induced Hydrogen Release from a-C:H: A Bulk Molecular Recombina-

论是一致的.

### 3.3 N离子辐照与 $\gamma$ 射线辐照的比较

$\gamma$ 射线辐照使膜中 $\text{SP}^3\text{C}-\text{C}$ 键稍有增强,这与N离子辐照时的情形恰好相反.其机理可能是1.25 MeV的 $\gamma$ 射线与物质作用时,能直接产生高能正负电子对,或通过康普顿散射产生具有较高动能的反冲电子.这些电子可击断DLC薄膜中的C-H键甚至C=C键,从而导致膜中原子的重排,形成更强的C-C键,而自由的氢便结合成 $\text{H}_2$ 从膜中释放出来.当氢从膜中释放时,并未造成石墨晶体的生长.这与X射线辐照DLC薄膜而使其 $\text{SP}^3$ 键增加的结果及其相似<sup>[2]</sup>.而110 keV的N离子辐照则是通过N离子与膜中的C和H原子核碰撞,导致 $\text{SP}^3\text{C}-\text{C}$ 键及 $\text{SP}^3\text{C}-\text{H}$ 键的断裂,并造成 $\text{SP}^2\text{C}$ 的集聚,使膜进一步石墨化.

## 4 结 论

通过对 $\gamma$ 射线与N离子辐照DLC薄膜的机理研究以及对Raman、红外光谱的分析,得出的主要结论是:

(1)  $\gamma$ 射线辐照DLC薄膜时, $\text{SP}^3\text{C}-\text{C}$ 键呈增加趋势,DLC薄膜的类金刚石特征更加明显,结构得到改善.

(2)  $\gamma$ 射线辐照DLC薄膜造成膜中 $\text{SP}^2\text{C}-\text{H}$ 及 $\text{SP}^3\text{C}-\text{H}$ 键减少.当辐照剂量达 $10 \times 10^4$  Gy时, $\text{SP}^3\text{C}-\text{H}$ 键减少了约50%,与此同时氢原子结合成氢分子,并从膜中释出.

(3) N离子辐照使DLC薄膜中 $\text{SP}^3\text{C}-\text{C}$ 键、 $\text{SP}^2\text{C}-\text{H}$ 键及 $\text{SP}^3\text{C}-\text{H}$ 键的含量均变少,并造成 $\text{SP}^2\text{C}$ 的集聚,从而导致芳香 $\text{SP}^2$ 键的出现.与此同时,还在1580  $\text{cm}^{-1}$ 附近出现了特征石墨峰,导致DLC薄膜的进一步石墨化.N离子对 $\text{SP}^3\text{C}-\text{H}$ 及 $\text{SP}^2\text{C}-\text{H}$ 键的破坏能力远大于 $\gamma$ 射线.

(4)  $\gamma$ 射线辐照与N离子辐照的机理截然不同,但与X射线辐照的机理极其相似.

tion Model[J]. J Appl Phys, 1989, 66(7): 3248-3251.

- [3] Barshilia H C, Somna Sah, Mehta B R, *et al.* Microstructural Modification in Diamond-like Carbon Thin Films Caused by High Energy Ion Irradiation[J]. Thin Solid Films, 1995, 258:

- 123-127.
- [4] Cheng Yuhang, Wu Yiping, Chen Jiaoguo, *et al.* Influence of Deposition Parameters on the Internal Stress in a-C:H Films [J]. *Surface and Coating Technol.*, 1999, 111: 141-147.
- [5] 徐抗成编著. Excel 数值方法及其在化学中的应用[M]. 兰州: 兰州大学出版社, 2000, 124-128.
- [6] 平木昭夫, 川原田洋. 金刚石状薄膜[J]. *新型碳材料*, 1988, 12(2): 30-37.
- [7] Dischler B, Bubenzer A, Koidl P. Hard Carbon Coating with Low Optical Absorption[J]. *Appl Phys-Lett.* 1983, 42(8): 636-638.
- [8] Fumio Sato, Nobuo Saito, Yoshiyuki Hirano, *et al.* Diamond-like Bonds in Amorphous Hydrogenated Carbon Films Induced by X-ray Irradiation[J]. *J Vac Sci Technol.* 1998, A16(4): 2 553-2 555.
- [9] 王冠中, 叶峰, 常超, 等. 化学气相沉积法制备金刚石膜截面微区 Raman 分析[J]. *物理学报*, 1999, 48(12): 2 382-2 388.
- [10] Soonil Lee, Dong-Sup Kim, Sung-Gyu Rhee, *et al.* Structure and Optical Properties of Si Incorporated Diamond-like Carbon Films Deposited by r. f. Plasma-assisted Chemical Vapor Deposition[J]. *Thin Solid Films.* 1999, 341: 68-72.
- [11] Tamor M A, Wu C H, Carter R O, *et al.* Pedant Benzene in Hydrogenated Diamond-like Carbon [J]. *Appl Phys Lett.* 1989, 55(14): 1 388-1 390.
- [12] Silva S R P, Robertson J, Amaratunga G A J, *et al.* Nitrogen Modification of Hydrogenated Amorphous Carbon Films [J]. *J Appl Phys.* 1997, 81(6): 2 626-2 634.
- [13] 田军, 王齐祖, 薛群基编著. 核技术与材料科学[M]. 兰州: 兰州大学出版社, 1998, 23-24.
- [14] Compagnini G, Calcagno L, Foti G. Hydrogen Effect on Atomic Configuration of keV-ion-irradiated Carbon[J]. *Phys Rev Lett.* 1992, 69(3): 454-457.
- [15] Meilissa J Paterson, Kevin G Orrman-Rossiter, Suresh Bhargava, *et al.* Physico-chemical Changes in a-C:H by MeV He Ion Irradiation[J]. *J Appl Phys.* 1994, 75(2): 792-796.
- [16] 刘东平, 李芳, 俞世吉, 等. 非晶碳氢薄膜结构及其光学间隙[J]. *材料科学与工艺*, 2000, 8(2): 58-61.
- [17] Dillon R O, Woollam J A, Katkanan V. Use of Raman Scattering to Investigate Disorder and Crystallite Formation in as-deposited and Annealed Carbon Films[J]. *Phys Rev.* 1986, B29(6): 3 482-3 488.
- [18] 陈大伟, 刘玉学, 齐秀英, 等. 类金刚石薄膜的微结构及其电学性质的研究[J]. *功能材料*, 1999, 30(5): 492-494.
- [19] 刘益春, 刘玉学, 齐秀英, 等. a-C-H:N 薄膜结构和光学特性的研究[J]. *科学通报*, 1996, 41(15): I 379-I 382.

## Mechanism of Damage in Diamond-like Carbon Film Induced by $\gamma$ -ray and N-ion Irradiations\*

LIU Gui-ang<sup>1</sup>, XIE Er-qing<sup>2</sup>, WANG Tian-min<sup>3</sup>

(1 Department of Applied Physics, Southwest Jiao Tong University, Chengdu 610031, China;

2 Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;

3 Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The results of the diamond-like carbon films (the following is called for short DLC film) irradiated by  $\gamma$  rays and N ion were reported. It showed that  $SP^3C-H$  and  $SP^2C-H$  bonds were decreased, and  $SP^3C-C$  bonds were increased by  $\gamma$  ray irradiation, and induced hydrogen recombination with  $H_2$  molecules, and subsequently released from the surface of the films. When the  $\gamma$  ray irradiation dose reached  $10 \times 10^4$  Gy, the numbers of  $SP^3C-H$  bonds were decreased by about 50%. After irradiated by  $\gamma$  rays, the diamond-like character is more obvious in DLC films.  $SP^3C-C$ ,  $SP^3C-H$  and  $SP^2C-H$  bonds are decreased with increasing N ion irradiation doses in DLC films. The breakdown effect on  $SP^2C-H$  and  $SP^3C-H$  bonds by N ion irradiation are much greater than that of  $\gamma$  rays. When the DLC film is irradiated by N ions, it trends to graphitize obviously. There are many differences in mechanism between  $\gamma$  ray irradiation and N ion irradiation.

**Key words:** diamond-like carbon film;  $\gamma$  ray irradiation; N ion irradiation; Mechanism.

\* Foundation item: Supported by the Aeronautic Foundation, China