

文章编号:1001-9014(2006)02-0086-04

不同取向金刚石薄膜的红外椭圆偏振光谱特性研究

苏青峰, 夏义本, 王林军, 刘健敏, 史伟民
(上海大学材料科学与工程学院电子信息材料系, 上海 200072)

摘要:采用红外椭圆偏振光谱仪对HFCVD方法所制备的不同取向金刚石薄膜的光学参数进行了测量. 结果表明(001)取向金刚石薄膜具有较佳的光学质量, 在红外波段基本是透明的. 在 $2.5 \sim 12.5 \mu\text{m}$ 红外波长范围内, (001)取向金刚石膜的折射率和消光系数几乎不随波长的改变而变化, 折射率为2.391, 消光系数在 10^{-5} 范围内; 对于(111)取向金刚石膜, 其折射率和消光系数随波长的改变有微小变化, 折射率和消光系数都低于(001)取向膜. 通过计算拟合得到(001)取向金刚石膜的介电常数为5.83, 优于(111)取向膜.

关键词:CVD金刚石膜; 红外椭圆偏振光谱; 折射率; 消光系数
中图分类号:O433.4; TN213 **文献标识码:**A

STUDIES ON INFRARED SPECTROSCOPIC ELLIPSOMETRY OF DIFFERENT ORIENTED CVD DIAMOND FILMS

SU Qing-Feng, XIA Yi-Ben, WANG Lin-Jun, LIU Jian-Min, SHI Wei-Min
(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: Optical properties of different oriented diamond films obtained by hot filament chemical vapor deposition (HF-CVD) were measured by using infrared spectroscopic ellipsometry in the wavelength range of $2.5 \sim 12.5 \mu\text{m}$. The measured results indicate that (001)-oriented diamond film is optical thin-film in high quality and almost entire transparent in the whole infrared region. Refractive index and extinction coefficient of (001)-oriented diamond film are 2.391 and in the order of 10^{-5} , respectively. For the (111)-oriented one, refractive index and extinction coefficient have a little variation with the wavelength change and are not as good as that of (001)-oriented one. However, the dielectric constant calculated for both films show that (001)-oriented film with a value of 5.83 is much better than that of (111)-oriented one.

Key words: CVD diamond film; infrared spectroscopic ellipsometry; refractive index; extinction coefficient

引言

金刚石薄膜是近年来得到广泛重视和迅速发展的新材料之一, 由于其具有良好的透光性、耐磨性和耐化学腐蚀性, 使得金刚石薄膜成为最理想的光学窗口材料、掩膜材料和光学部件涂层材料^[1-4]. (001)取向金刚石膜与其它晶面取向或自由取向的金刚石膜相比具有优越的特性, 即较低的晶界、缺陷浓度和最平整的表面^[5], 使其在光学领域具有更广阔的应用前景, 因而引起人们极大的研究兴趣. 近年来, 国内外许多科研组对(001)取向的金刚石薄膜进行了大量的研究^[5,6]. 对于光学应用来说, 金刚石的复折射系数($n-ik$, 这里 n 是折射率, k 是消光系数)是一重要的参数, 而且, 它与膜的微结构密切相

关^[7], 因此, 研究不同织构薄膜的光学特性相当重要. 由于金刚石薄膜的光学参数强烈地依赖于制备方法和工艺条件, 并表现出明显的离散性. 因此, 如何准确、快速测量薄膜的光学参量一直是金刚石薄膜研究中的一个重要课题. 椭圆偏振光谱法是一种测定光与样品相互作用后偏振状态变化的非破坏性光谱技术, 由于具有较高的精度和灵敏度, 测试方便, 并且测试过程中对样品无损伤, 在光学薄膜的研究中受到极大的关注^[8-10].

本文测量并比较了HFCVD方法制备的不同取向金刚石薄膜在红外波段的光学参量, 结合金刚石薄膜的具体情况, 考虑到不同取向薄膜表面粗糙度和衬底与薄膜间过渡层等微结构的影响, 建立了适当的数学模型, 利用Levenberg-Marquardt算法^[11]

收稿日期: 2005-05-13, 修回日期: 2005-09-21

Received date: 2005-05-13, revised date: 2005-09-21

基金项目: 国家自然科学基金(60277024)、上海应用材料研究与发展基金、上海市纳米专项(0452nm051)和上海市重点学科(T0101)资助项目
作者简介: 苏青峰(1978-), 男, 山东乐陵人, 博士研究生, 主要从事CVD金刚石薄膜性能及核辐射探测器件研究.

进行了非线性最小二乘拟合,得到了较为满意的实验结果.最后对薄膜的折射率和消光系数的计算表明,(001)取向金刚石薄膜的红外光学质量明显优于(111)取向金刚石薄膜.

1 实验与方法

金刚石薄膜是通过热丝 CVD 方法沉积而成,以硅片为衬底材料,反应混合气体为氢气和乙醇,其中乙醇的体积比为 0.8%,反应室压强为 4.0kPa,衬底温度维持在 750 ~ 800℃.详细实验条件请见文献 [12].薄膜沉积后,在 500℃ 氮气保护气氛中退火 45min,以改善薄膜质量.

利用 NS-IRSE-1 型红外椭圆偏振光谱仪对金刚石薄膜样品进行测试,仪器的工作波长为 2.5 ~ 12.5 μm ,分辨率为 4 cm^{-1} ,入射角为 68°,入射角控制精度优于每脉冲 0.001°,样品的准直度优于 0.01°.

2 结果与讨论

图 1 给出了不同取向金刚石薄膜的表面形貌.很明显图 1(a)中,样品 A 晶粒清晰,均呈正方形,表明金刚石是沿(001)面生长的,薄膜表面比较平整,表面粗糙度为 67nm;图 1(b)中,样品 B 晶粒也很清晰,然而均呈锥形,表明金刚石是沿(111)面生长的,相对于样品 A 其表面比较粗糙,表面粗糙度为 387nm.经 Raman 光谱测试表明,2 个样品均在 1332 cm^{-1} 附近出现明显的金刚石特征峰,且具有较高的质量.

红外椭圆偏振光谱测量可直接测出材料红外波段的光学常数,同时也能拟合计算出薄膜的厚度.椭圆偏测量的基本公式为

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan\Psi \exp(i\Delta) \quad (1)$$

其中, R_p 和 R_s 分别为偏振光平行和垂直入射面方

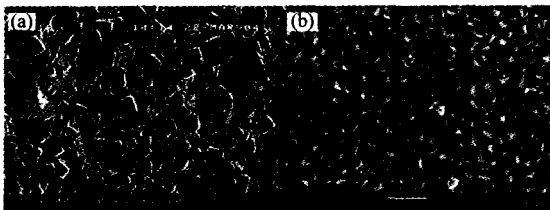


图 1 不同取向金刚石薄膜的表面形貌 (a) (001)取向膜 (b) (111)取向膜

Fig. 1 SEM images of different oriented diamond films
(a) (001)-oriented film (b) (111)-oriented film

向的反射系数^[9,13].通过测量反射光的偏振状态可以确定椭圆参数 Ψ 和 Δ ,只要根据材料的性质采用适当的光学常数拟合模型就可以确定椭圆偏振参数.由于薄膜材料与相应体材料光学性质的差异,不能直接利用文献报道值作为初始参数.因此,为了确定与体材料的结构和组成存在较大差异的特殊层的光学参数,采用 Braggeman 等效介质近似方法 (effective medium approximation, EMA) 来拟合薄膜的表层情况^[14].即

$$0 = \sum_j f_j \frac{\varepsilon_j - \varepsilon}{\varepsilon_j + 2\varepsilon} \quad , \quad 1 = \sum_j f_j \quad , \quad (2)$$

其中, ε_j 和 f_j 分别表示各组分的介电常数和质量百分比; ε 表示整体材料所表现出的总介电常数.拟合是否最佳由均方根误差 χ 给出

$$\chi^2 = \frac{1}{2N - m - 1} \sum_{j=1}^N \left[\left(\frac{\Psi_j^{\text{exp}} - \Psi_j^{\text{calc}}}{\delta\Psi} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_j^{\text{exp}} - \Delta_j^{\text{calc}}}{\delta\Delta} \right)^2 \right] \quad (3)$$

其中, N 为拟合时所采用的实验点数目, m 为拟合时所有的未知参数的数目.拟合的过程就是优化 χ^2 ,使其最小的过程.同时,根据所测得的 Ψ 和 Δ 值和复介电常数 $\varepsilon_r = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ (ε_1 介电常数, ε_2 介电损耗),金刚石薄膜的光学常数 n 和 k 由以下方程决定

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1} \quad , \quad k = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1} \quad (4)$$

采用三层结构模型[硅|金刚石|(金刚石+空位)]对不同取向金刚石薄膜的椭圆参量进行了拟合^[15].图 2 为计算模拟结果,从图 2(a)中可以看出,对于(001)取向金刚石薄膜,该模型所得的计算值与实验测量值十分吻合(均方根误差为 0.0013),且得出表层厚度为 53.4nm.从图 2(b)中可以看出,对于(111)取向金刚石薄膜,该模型所得的计算值与实验测量值也十分吻合(均方根误差为 0.0021),得出表层厚度为 375.8nm.以上 2 种不同取向金刚石薄膜的椭圆拟合结果及均方根误差在表 1 中作了总结.

图 3 给出了 2 个不同取向金刚石膜样品在 2.5 ~ 12.5 μm 红外波长范围内折射率 n 和消光系数 k 值随波长变化的曲线.图 3 表明金刚石薄膜样品 A

表 1 2 种不同取向金刚石薄膜的椭圆拟合结果

Table 1 Results from fitting of the ellipsometric spectra for two diamond samples

Sample	$d_{\text{diamond}}/\text{nm}$	$d_{\text{surface}}/\text{nm}$	f_{diamond}	f_{void}	χ
A	21245	53.4	0.952	0.048	0.0013
B	20637	375.8	0.907	0.093	0.0021

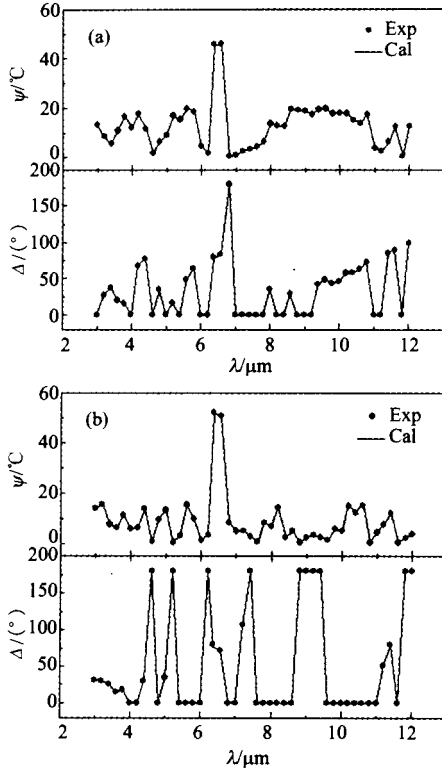


图2 金刚石薄膜椭圆偏角 Ψ 和 Δ 的测量值与计算值
 (a) (001)取向膜 (b) (111)取向膜
 Fig.2 Experimental and calculated spectra of ellipsometric angles Ψ and Δ for diamond films (a) (001)-oriented film (b) (111)-oriented film

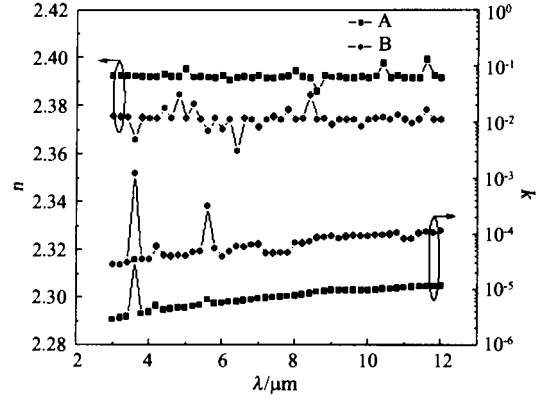


图3 金刚石薄膜折射率和消光系数随波长的变化曲线
 Fig.3 The wavelength dependence of refractive index and extinction coefficient of diamond films

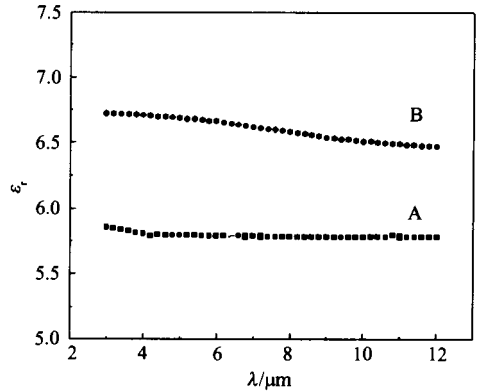


图4 金刚石薄膜介电常数随波长的变化曲线
 Fig.4 The wavelength dependence of dielectric constant of diamond films

和 B 在整个波段折射率基本都比较稳定,平均值分别为 2.391 和 2.375. 与天然金刚石的折射率($n = 2.417$)相比,同时考虑到折射率随波长的起伏,样品 A 具有较高的光学质量,其光学性能更接近天然金刚石水平. 而样品 B,由于晶粒尺寸大小和取向等原因,薄膜内存在大量的晶界,这些晶界通常是非金刚石相和杂质原子(H, O)聚集的地方,严重影响了薄膜的光学性质. 另外,还可以看出(001)取向 CVD 金刚石薄膜具有更稳定的折射率,这可能与薄膜表面平整度有关. 考虑晶粒尺寸对表面粗糙度的影响,由 SEM 结果可知,(001)方向具有最好的表面平整度,而非(001)取向金刚石薄膜表面粗糙度较大,容易造成光的散射和干涉等效应,使折射率随波长变化较大.

图3 同时还给出了2个样品的消光系数随波长变化的曲线. 在 $3.6\mu\text{m}$ 处出现一个非常强的吸收峰,对应于 C-H 键的伸缩振动吸收频率. 在波长 $\lambda = 5.7\mu\text{m}$ 处,出现一个吸收峰,对应于 C = C 键的振动吸收频率,其中由于样品 A 消光系数较小,C = C 键吸收峰在图中不是很明显. 另外,在 $4.2\mu\text{m}$ 处还出现了一个非常弱的吸收峰,对应 C = O 键吸收峰. 除

了以上的特征峰之外,2个样品的消光系数都非常低($< 10^{-3}$),特别是样品 A 在整个波段消光系数都在 10^{-5} 范围内,即金刚石薄膜在红外波段具有良好的透过性.

图4 是通过椭圆偏振光谱数据拟合所得到的金刚石薄膜介电常数,从图中可以看出,金刚石薄膜的介电常数在整个红外波段范围内变化比较平稳,且都高于天然金刚石的 5.7. 由于薄膜消光系数很小(10^{-5})且可被忽略不计,故介电常数 $\epsilon_r \approx n^2$,因此由折射率的值得得(001)取向金刚石薄膜的介电常数为 5.717,然而两个金刚石薄膜样品的介电常数都高于天然金刚石的值,样品 A 的平均值为 5.83 较接近于天然金刚石的值,这主要是因为薄膜沉积过程中, sp^2 等非金刚石相的存在会使薄膜的介电常数高于天然金刚石,随着 sp^2 等非金刚石相杂质含量的增加,金刚石薄膜的介电常数也随着升高.

3 结论

使用 HFCVD 方法制备了 2 种不同取向的金刚石薄膜,采用红外椭圆偏振光谱仪对所制备的金刚石薄膜的光学参数进行了测量.结果表明(001)取向金刚石薄膜是高质量的光学薄膜,在整个红外波段几乎是透明的,性能接近于天然金刚石.在 2.5 ~ 12.5 μm 红外波长范围内,相对于(111)取向金刚石膜,(001)取向金刚石膜的折射率和消光系数都比较稳定,折射率为 2.391,消光系数在 10^{-5} 范围内;对于(111)取向金刚石薄膜,其折射率和消光系数随波长的改变有一定的变化,折射率和消光系数都低于(001)取向薄膜的值.通过计算拟合得到两种薄膜的介电常数,(001)取向金刚石薄膜的介电常数为 5.83 明显优于(111)取向薄膜.

REFERENCES

- [1] QIU Dong-Jiang, WU Hui-Zhen, CHEN Nai-Bo, *et al.* High quality nanocrystalline diamond films growth by RF-HFCVD[J]. *J. Infrared Milim. Waves* (邱东江, 吴惠贞, 陈奶波, 等. RF-HFCVD 生长高质量的纳米金刚石薄膜. *红外与毫米波学报*), 2002, **21**(3):167—170.
- [2] JU Jian-Hua, XIA Yi-Ben, SANG Wen-Bin, *et al.* Interface analysis of DLC film deposited on $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [J]. *J. Infrared Milim. Waves* (居建华, 夏义本, 桑文斌, 等. 碲镉汞衬底上沉积类金刚石薄膜的界面分析. *红外与毫米波学报*), 2002, **21**(3):238—240.
- [3] McGeoch S P, Placido F, Gou Z, *et al.* Coatings for the protection of diamond in high-temperature environments [J]. *Diamond Relat. Mater.*, 1999, **8**(2—5):916—919.
- [4] Yin Z, Tan S H, Smith F W. Determination of the optical constants of diamond films with a rough growth surface[J]. *Diamond Relat. Mater.*, 1996, **5**(12):1490—1496.
- [5] Xia Y B, Sekiguchi T, Zhang W J, *et al.* Effects of hydrogen ion bombardment and boron doping on (001) polycrystalline diamond films [J]. *J. Cryst. Growth.*, 2000, **213**(3—4):328—333.
- [6] Zhang W J, Jiang X, Xia Y B. The selective etching with H^+ ions and its effect on the oriented growth of diamond films[J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**(4):1896—1899.
- [7] Yin Z, Smith F W. Tetrahedron model for the optical dielectric function of hydrogenated amorphous silicon nitride alloys[J]. *Phys. Rev. B.*, 1990, **42**:3658—3665.
- [8] Ferrieu F, Dutartre D. Nondestructive characterization of silicon-on-insulator structures using infrared spectroscopic ellipsometry[J]. *J. Appl. Phys.*, 1990, **68**(11):5810—5813.
- [9] HUANG Zhi-Ming, JI Hua-Mei, CHEN Min-Hui, *et al.* Study on the refractive index of GaAs bulk material by infrared spectrometric ellipsometry [J]. *J. Infrared Milim. Waves* (黄志明, 季华美, 陈敏挥, 等. GaAs 体材料折射率红外椭圆偏振光谱研究. *红外与毫米波学报*), 1999, **18**(1):23—25.
- [10] Kumagai N, Yamasaki S, Okushi H. Optical characterization of surface roughness of diamond by spectroscopic ellipsometry[J]. *Diamond Relat. Mater.*, 2004, **13**(11—12):2092—2095.
- [11] Comfort J C. Simulation model testing [C]. In: Extended abstracts, Annual Simulation Symposium. New York: Society for Computer Simulation, 1987, 185—196.
- [12] Su Q F, Lu J F, Wang L J, *et al.* Electrical properties of [100]-oriented CVD diamond film [J]. *Solid-State Electronics*, 2005, **49**(6):1044—1048.
- [13] HU Zhi-Gao, WANG Shao-Wei, HUANG Zhi-Ming, *et al.* Infrared optical properties of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films prepared by chemical solution decomposition technique [J]. *J. Infrared Milim. Waves* (胡志高, 王少伟, 黄志明, 等. 化学溶液分解法制备的 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜的红外光学性质研究. *红外与毫米波学报*), 2004, **23**(1):47—50.
- [14] Bruggeman D A G. The calculation of various physical constants of heterogeneous substances, I: the dielectric constant and conductivities of mixtures composed of isotropic substances[J]. *Ann. Phys. Lpz.*, 1935, **24**:636—679.
- [15] Fang Z J, Xia Y B, Wang L J, *et al.* An ellipsometric analysis of CVD diamond films at infrared wavelengths [J]. *Carbon.*, 2003, **41**(5):967—972.