

文章编号:1001-9014(2006)03-0195-04

纳米金刚石薄膜的光学性能研究

蒋丽雯, 王林军, 刘健敏, 阮建锋, 苏青峰, 崔江涛, 吴南春, 史伟民, 夏义本
(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:用热丝化学气相(HFCVD)法在硅衬底上制备了表面光滑、晶粒致密均匀的纳米金刚石薄膜,用扫描电镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)观测薄膜的表面形貌和粗糙度,拉曼光谱表征膜层结构,紫外-可见光分光光度计测量其光透过率,并用椭圆偏振仪测试、建模、拟合获得了表征薄膜光学性质的 n , k 值.结果表明薄膜的晶粒尺寸在100nm以下,表面粗糙度仅为21nm;厚度为3.26 μm 薄膜在632.8nm波长处的透过率为25%,1100nm波长处达到50%.采用直接光跃迁机制估算得到纳米金刚石薄膜的光学能隙(E_g)为4.3eV.

关键词:纳米金刚石薄膜;光学透过性;热丝化学气相法;表面粗糙度

中图分类号: O484.1 **文献标识码:** A

OPTICAL PROPERTIES OF NANO-CRYSTALLINE DIAMOND FILMS

JIANG Li-Wen, WANG Lin-Jun, LIU Jian-Ming, RUAN Jian-Feng, SU Qing-Feng,
CUI Jiang-Tao, WU Nan-Chun, SHI Wei-Ming, XIA Yi-Ben

(Electrical Material Department, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: A Nano-crystalline diamond film with a smooth surface and compact and uniform crystal grains was successfully deposited on silicon by HFCVD method. Scanning electron microscopy (SEM), atom force microscopy (AFM), Raman scattering spectra, as well as optical transmission spectra and spectroscopic ellipsometry were employed to characterize the as-grown films. The calculated values of the optical constants n and k were obtained from the applied EMA model and fitted result. The surface roughness of the film is only 21 nm, while its grain size is no more than 100 nm. The optical transmission of the film, whose thickness is 3.28 μm , is close to 25 percent at the wavelength of 632.8 nm and up to be 50 percent at the wavelength of 1100 nm. Its band gap is estimated to be 4.3 eV by direct optical transition mechanics.

Key words: nano-crystalline diamond films; optical transmissibility; HFCVD; surface roughness

引言

金刚石薄膜是一种近年来获得广泛重视和迅速发展新材料.由于具有良好的透光性、耐磨性和耐化学腐蚀性,以及高的折射率和抗张强度,使金刚石膜可应用于各种光学器件中(如高强度光学窗口、半导体激光器热沉,高强度光学薄膜以及X射线光刻掩模等)^[1-4],以改进器件性能和提高抗破坏能力.

然而由于其多晶结构,传统的化学气相沉积(CVD)金刚石膜的表面粗糙度往往较高(典型值为几百个nm至几个 μm 量级)^[3,5],高的粗糙度将引起强的散射,削弱了薄膜对于可见光、红外光线等的透

过率;此外不平整表面也不利于薄膜与其他材料的很好结合,严重影响金刚石在光学方面的应用.虽然机械抛光可以减小表面粗糙度,但由于金刚石的高硬度,这种方法费时费力且成本高昂.因而直接制备纳米级尺寸的金刚石薄膜可能更为有效,晶粒尺寸的减小使得薄膜表面也趋于平整^[6,7].然而由于晶粒的纳米尺寸化以及晶界密度和非金刚石成分的增加,将引起金刚石薄膜光学性能的变化,因此研究纳米金刚石薄膜的光学性能对于其光学应用具有重要的意义.

本文报道了采用热丝辅助化学气相沉积(HFCVD)法,通过优化沉积参数制备出了晶粒大小和表面粗糙度都达到纳米级的金刚石薄膜,同时观察研

收稿日期:2005-12-10,修回日期:2006-02-25

基金项目:国家自然科学基金(60577040)、上海应用材料研究与发展基金(0404)、上海市纳米科技专项(0452nm051)、上海市重点学科资助(T0101)

Received date: 2005-12-10, revised date: 2006-02-25

作者简介:蒋丽雯(1981-),女,江苏武进人,上海大学材料学院电子信息系,硕士,主要从事CVD金刚石薄膜的制备及相关应用的研究.

究了金刚石膜的表面形貌及内部结构;测试了薄膜在紫外-近红外波长范围的光学透过性;并用椭圆偏振仪测试、建模拟合获得了表征薄膜光学性质的 n , k 值.

1 实验过程

本工作中,金刚石薄膜使用丙酮和氢气的混合气体作为气源,用热丝法加偏压恒流控制化学气相沉积法制备^[8].

衬底采用(100)硅片,在其镜面沉积金刚石薄膜之前,采用100nm的金刚石粉末对衬底表面进行研磨处理,以提高金刚石的成核密度.处理后分别用去离子水和丙酮超声清洗.金刚石薄膜的沉积过程分为成核阶段和生长阶段.在成核阶段,衬底和热丝之间施加偏压以增加成核密度,偏压电流为4A.在沉积过程中,衬底温度维持在600-700℃,采用较低的反应气压(5-7Torr)和稍高的碳源浓度(3%)以实现纳米金刚石薄膜的沉积.

沉积后,样品在氮气的保护气氛下在500℃下退火1小时.然后采用HF和HNO₃的混合酸溶液选择性地腐蚀硅衬底,以获得直径约为8mm的金刚石裸膜.采用JSM-6700F扫描电子显微镜(SEM)观察其表面和断面形貌;采用AP-0190原子力显微镜(AFM)观察其表面平整度;采用JOBIN YVON HR800拉曼光谱仪和NVISEL/460-VIS-AGAS相位调制型椭圆偏振仪分析薄膜的结构及质量.采用UV-365型分光光度计测试了金刚石裸膜在200-1100nm波长范围内的光学透过率.

2 结果与讨论

2.1 金刚石薄膜的显微与结构分析

图1(a)为本工作采用优化后的沉积参数在硅衬底上沉积的金刚石薄膜的SEM图像.

SEM照片显示金刚石薄膜表面存在两种不同的颗粒,一种为近一百个纳米大小的晶粒的团聚体,而在团聚体之间均匀分布着更为细小的晶粒,显然薄膜生长过程中出现了2次成核现象;AFM在10μm×10μm的范围内测得的表面平均(AVE)粗糙度为21nm,见图1(b).

由于碳源浓度以及衬底温度是影响薄膜质量的两个关键参数,前者决定了到达薄膜生长面的碳原子流量;而后者则影响表面离子的动能.本工作将碳源浓度适当提高,使得反应腔内的含碳基团增多,它们撞击正在生长的金刚石晶粒表面时,容易造成缺

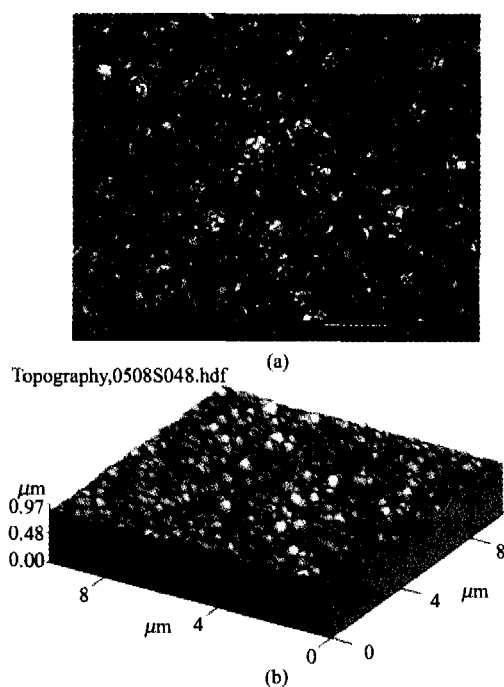


图1 金刚石薄膜的表面形貌 (a) SEM (b) AFM
Fig. 1 The surface topography of the diamond films observed by SEM and AFM

陷导致2次成核,阻碍原有的晶粒正常长大,因而晶粒不易长大.同时,把衬底温度恒定在一个较低的范围内,也使得大量的含碳基团无法及时找到具有最低能量的晶格位置,从而抑制了大晶粒的形成,获得表面较为平整的薄膜.

图2为沉积在硅表面的金刚石薄膜的拉曼光谱,在1334cm⁻¹和1535cm⁻¹附近都存在典型的表征金刚石相和石墨相的波峰.同时在1200-1600cm⁻¹范围内出现了明显的弱宽带背底,表明在成核面以及晶界处含有较多石墨和非晶碳等非金刚石成分^[9].但考虑到金刚石(sp³键)拉曼散射截面约为石墨相(sp²键)的50-60倍^[10],因而可以认为该薄膜的非金刚石杂质含量还是比较低的.另外在1130cm⁻¹、1430cm⁻¹处出现的弱散射峰,一般认为与纳米金刚石或无序的sp³结构的碳有关^[11].

2.2 椭圆偏振光谱表征

由椭圆偏振法得到的数据,通过建立适当的模型并与测量数据拟合可以给出诸如厚度和折射率、消光系数等光学参数.金刚石薄膜的折射率根据工艺条件的不同在一个较宽的波段(1.5~2.4)范围内变化.

考虑到金刚石薄膜的上下表面存在大量的空隙和杂质,其光学性能与相应的体材料存在较大的差异,故不能象处理硅衬底材料一样,直接用它们相应

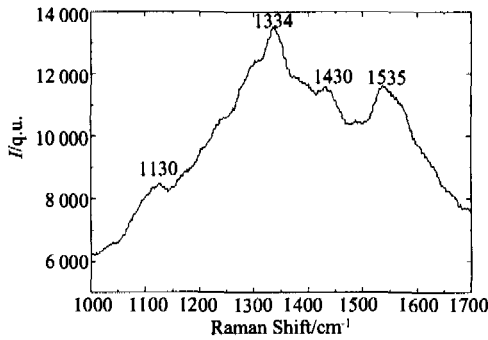


图 2 金刚石薄膜的拉曼光谱
Fig. 2 Raman spectra of diamond film

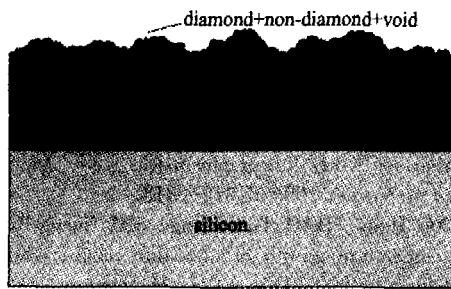


图 3 椭圆偏振参数的拟合模型
Fig. 3 Fit model for Spectroscopic ellipsometry

的体材料数据作为初始参数,因而采用等效介质近似方法(EMA),将这些特殊层视为含有不同组分的复合材料,而表现出的光学性质是其组分综合作用的结果。

本文采用如图 3 所示的模型对薄膜的椭圆偏振参数进行了拟合,拟合结果见图 4。采用该模型的计算结果与实验值较为吻合(拟合值相对于实测数据的标准偏差 $X^2 = 2.861007$)。薄膜厚度为 $3.26\mu\text{m}$,与 SEM 断面测试结果相近。模型上两层的拟合厚度分别为: 1529.73\AA (diamond + non - diamond + void), 31070.23\AA (diamond + non - diamond)。

通过拟合获得表征薄膜的 $(n_\infty, \omega_j, \omega_g, f_j, \Gamma_j)$ 等 5 参量的值代入以下公式,并得到薄膜的 n, k 值(如图 5 所示),折射率 n 在光子能量为 $0.75 \sim 1.5\text{eV}$ 的范围内变化不大($2.361 - 2.366$),与理想金刚石的折射率(2.39)非常接近;同时消光系数 k 为 10^{-2} 量级,也表明薄膜在该范围内透明度较好。

$$n(\omega) = n_\infty + \frac{B(\omega - \omega_j) + C}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2}, \quad (1)$$

$$k(\omega) = \frac{f_j(E - \omega_g)^2}{(E - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2}, \quad \omega > \omega_g$$

$$k(\omega) = 0, \quad \omega \leq \omega_g, \quad (2)$$

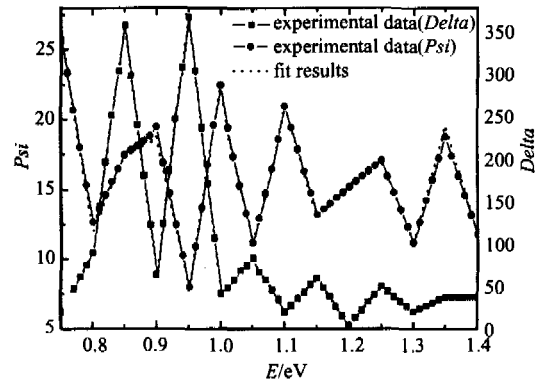


图 4 椭圆偏振参数拟合结果(其中虚线表示实测数据,实线表示拟合数据)
Fig. 4 The fit result of Spectroscopic ellipsometry

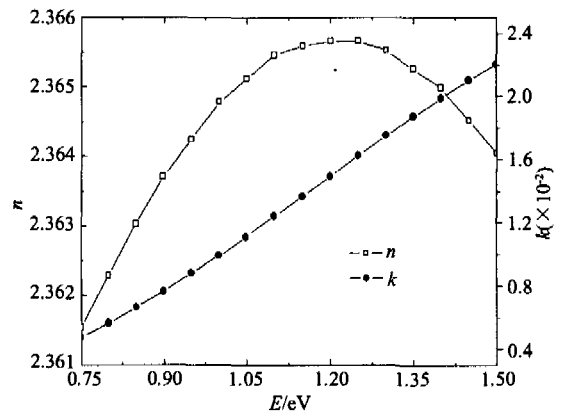


图 5 计算所得的金刚石薄膜的 n 和 k 值
Fig. 5 Calculated values of n and k of diamond film

其中: $B = \frac{f_j}{\Gamma_j} (\Gamma_j^2 - (\omega_j - \omega_g)^2)$; $C = 2f_j\Gamma_j(\omega_j - \omega_g)$ 。

3.3 金刚石薄膜的光学吸收和透过性

金刚石膜具有较大的折射系数(2.39),非金刚石成分的吸收以及粗糙表面的散射将进一步减小金刚石薄膜的光透过率。在 $200 - 1100\text{nm}$ 波长范围内测得的透过率见图 6,在紫外波长处透过率很低,说明薄膜对这一波长的光子是几乎完全吸收的;透过率沿波长增大方向逐渐增大,薄膜在 632.8nm 波长处的透过率为 25% 。在接近红外波长处,透过率达到 50% 。

金刚石薄膜的光学能隙可以根据表达式 $\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^m$ 进行估算。式中 B 是比例因数; m 是表征薄膜光跃迁的参数,对于间接跃迁 $m = 2$ 、直接跃迁 $m = 1/2$ 。因为多晶金刚石薄膜特别是纳米金刚石薄膜由金刚石相(sp^3)和非金刚石相(sp^2)混合组成,因此薄膜的光跃迁参数 m 很难确定。我们采用 $m = 2$ 和 $m = 1/2$ 分别将 $h\nu$ 、 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 和 $h\nu$ 、 $(\alpha h\nu)^2$

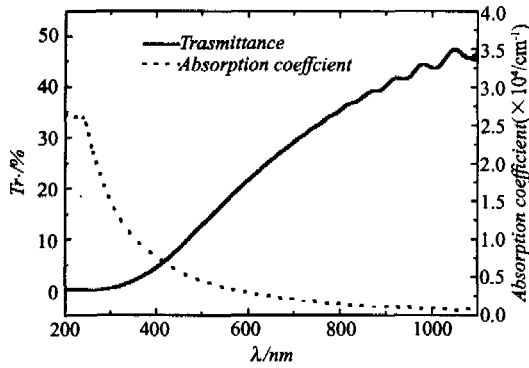


图6 金刚石薄膜的光学透过率和吸收系数

Fig. 6 The optical transmittance and absorption coefficient of the diamond film

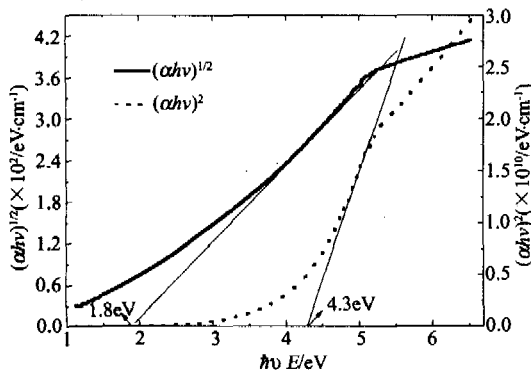


图7 不同跃迁机制下金刚石薄膜的光学能隙

Fig. 7 The energy gap of diamond film under different transition mechanics

作为横、纵坐标作图(如图7所示). 估算得到的光学能隙(E_g)分别为1.8eV($m=2$)和4.3eV($m=1/2$), 可以认为采用 $m=1/2$ 参数估算得到的光学能隙更接近天然金刚石的禁带宽度(5.54eV). 表明对于纳米金刚石薄膜, 由于是金刚石相和非金刚石相的混合物, 其直接跃迁机制可能占主要. 对于光学能隙的减小, 很可能是由于金刚石晶粒细化, 晶界增多, sp^2 键含量增大所致, 具体机理还有待更进一步研究.

3 结论

采用热丝辅助化学气相沉积(HFCVD)方法, 在低温低压以及高碳源的生长环境下, 在硅衬底上沉积出了低表面粗糙度的金刚石薄膜. 扫描电子显微镜和原子力显微镜观察显示, 有明显的二次成核现象, 晶粒尺寸及表面粗糙度都达到纳米级. 拉曼散射光谱图显示虽然相比微米级金刚石薄膜, 石墨等非

金刚石相的含量有一定的增加. 对处理后的金刚石裸膜在200-1100nm波长范围内的光学透过性能测试表明该薄膜具有较好的透过性. 同时估算所得的吸收系数 α 以及椭圆拟合所得的折射率 n 均与微米级尺寸CVD金刚石薄膜的相应数值接近. 采用直接光跃迁机制估算得到纳米金刚石薄膜的光学能隙(E_g)为4.3eV.

REFERENCES

- [1] YING Xuan-Tong, XU Xin-Min, LUO Jin-Long, *et al.* A near-infrared diamond anti-reflective filter window [J]. *Diamond and Related Materials*, 2000, 9:1730—1733.
- [2] WANG Lin-Jun, XIA Yi-Ben, JU Jian-Hua, *et al.* Characterization of CVD diamond film/porous silicon composite [J]. *Acta Optica Sinica*, (王林军, 夏义本, 居建华, 等. 多孔硅衬底上CVD金刚石膜的性能表征, *光学学报*), 2001, 21(6):753—756.
- [3] Silva F, Gicquel A, *et al.* Status of diamond as membrane materials for X-ray lithography masks [J]. *Diamond and related Materials*, 1996, 5:812—818.
- [4] ZHANG Heng, HAO Tian-Liang, SHI Cheng-Ru, *et al.* Low-temperature growth of ultra-thin nano-crystalline diamond films by HFCVD in a CH_4/H_2 mixture [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (张衡, 郝天亮, 石成儒, 等. 热丝化学气相沉积法在 CH_4/H_2 混合气体中低温生长超薄纳米金刚石膜. *红外与毫米波学报*), 2006, 25(2):81—85.
- [5] SU Qing-Feng, XIA Yi-Ben, WANG Lin-Jun, *et al.* Studies on infrared spectroscopic ellipsometry of different oriented CVD diamond films [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (苏青峰, 夏义本, 王林军, 等. 不同取向金刚石薄膜的红外椭圆偏振光谱特性研究. *红外与毫米波学报*), 2006, 25(2):86—89.
- [6] Bohr Ran Huang, Chia-Haur Wu. Polycrystalline diamond films for X-ray lithography mask [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2000, 75:61—67.
- [7] ZHANG Zhi-Ming, XIN Hai-Wei, DAI Yong-Bing, *et al.* Synthesis of nanocrystalline diamond films deposited by hot filament CVD [J]. *Microfabrication Technology*, (张志明, 莘海维, 戴永兵, 等. 热丝CVD法生长纳米金刚石薄膜的研究, *微细加工技术*), 2003, 3:27—33.
- [8] ZHANG Ming-Long, GU Bei-Bei, WANG Lin-Jun, *et al.* X-ray detectors based on (100)-textured CVD diamond films [J]. *Physics Letters A*, 2004, 332:320—325.
- [9] Sharda T, Rahaman M M. Structural and optical properties of diamond and nano-diamond films grown by microwave plasma chemical vapor deposition [J]. *Diamond and related Materials*, 2001, 10:561—567.
- [10] Sharda T, Soga T, Biased enhanced growth of nanocrystalline diamond films by microwave plasma chemical vapor deposition [J]. *Diamond and related materials*, 2000, 9:1331—1335.
- [11] Sun Z, Shi J R. UV Raman characteristics of nanocrystalline diamond films with different grain size [J]. *Diamond and related materials*, 2000, 9:1979—1983.