

纳米化学气相沉积金刚石的拉曼光谱

薛海鹏¹ 卢文壮¹ 孙达飞¹ 王浩¹ 王正鑫¹ 左敦稳^{1,2}

(¹ 南京航空航天大学机电学院, 江苏 南京 210016; ² 江苏省精密与微细制造技术重点实验室, 江苏 南京 210016)

摘要 拉曼光谱是研究化学气相沉积(CVD)金刚石最有效的手段之一。对不同晶粒尺寸的 CVD 金刚石膜进行了拉曼光谱分析。紫外拉曼光谱的检验表明,紫外光激发的拉曼光谱有效抑制了 sp^2 碳的散射和荧光背景; 1140 cm^{-1} 峰出现在可见光拉曼光谱的原因是反聚乙炔的增多和 sp^2 碳散射的增强。可见光拉曼光谱检测发现随着晶粒的减小, 1140 cm^{-1} 和 1460 cm^{-1} 峰强度增强, 金刚石特征峰强度降低同时其半峰全宽(FWHM)变宽, 薄膜中 sp^3 碳含量减少; 基体材料由硬质合金变为微米金刚石后, 金刚石特征峰强度显著增加, FWHM 有较大减小, 非 sp^3 碳成分含量明显减少。

关键词 激光技术; 拉曼光谱; 化学气相沉积金刚石

中图分类号 O657.37; TQ164.8 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201340.0707002

Raman Spectroscopy of Nanocrystalline Chemical Vapor Deposition Diamond

Xue Haipeng¹ Lu Wenzhuang¹ Sun Dafei¹ Wang Hao¹

Wang Zhengxin¹ Zuo Dunwen^{1,2}

¹ College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing, Jiangsu 210016, China

² Jiangsu Key Laboratory of Precision and Micro-Manufacturing Technology, Nanjing, Jiangsu 210016, China

Abstract Raman spectroscopy for studying of chemical vapor deposition (CVD) diamond is one of the most effective means. CVD diamond films with different grain sizes are analyzed by Raman spectrum. Ultraviolet Raman spectrum test shows that ultraviolet stimulated Raman spectrum effectively restrains the scattering of sp^2 carbon and the non-diamond fluorescent background. The presence of 1140 cm^{-1} peak in the visible Raman spectrum attributed to the increase in quantity of trans-polyacetylene and the intensity enhancement of sp^2 carbon scattering. Through the visible Raman spectrum detection, it is found that with the decrease of grain size, the intensity of 1140 cm^{-1} peak and 1460 cm^{-1} peak unceasingly strengthens, the intensity of the diamond peak constantly lowers, and the full width at half maximum (FWHM) of diamond peak continually broadens. The content of sp^3 carbon decreases in the film. When micron diamond replaces cemented carbide as substrate material, the FWHM of diamond peak has greater decrease, and its intensity increases significantly. Impurity components in the films reduce significantly.

Key words laser technique; Raman spectroscopy; chemical vapor deposition diamond

OCIS codes 140.3550; 160.1245; 310.6628; 300.6450; 310.1515

1 引言

化学气相沉积(CVD)纳米金刚石是一种性能极其突出的碳纳米材料,与传统的 CVD 微米金刚

石相比,它在摩擦性能、表面粗糙度、电子的场发射性和各向异性等方面上都有了极大的改善,所以关于 CVD 纳米金刚石的合成技术、生长原理、表征技

收稿日期: 2013-01-06; **收到修改稿日期**: 2013-03-22

基金项目: 江苏省高校优势学科建设工程、国家自然科学基金(51075211、51275230)、教育部博士点基金项目(20113218110018)

作者简介: 薛海鹏(1987—),男,硕士研究生,主要从事化学气相沉积金刚石薄膜方面的研究。

E-mail: xhpnuaa_2046@126.com

导师简介: 卢文壮(1972—),男,博士,教授,主要从事智能制造及制造自动化、超硬材料及工具、现代表面技术等方面的研究。E-mail: meewzlu@nuaa.edu.cn

术以及相关应用一直都是相关领域的研究热点。而拉曼光谱作为研究和表征 CVD 金刚石最为有效的手段之一,自然也被用来研究和表征 CVD 纳米金刚石。但是,随着金刚石晶粒的减小,特别是晶粒的尺寸达到纳米量级之后,在拉曼光谱中,金刚石的特征峰的强度显著降低,有时甚至被其他峰所掩盖,同时在 1140 cm^{-1} 处出现了一个特征峰^[1],新的光谱和原有的 CVD 微米金刚石的光谱存在极大的差异,如何有效地判断和分析纳米金刚石的拉曼光谱成为 CVD 纳米金刚石研究迫切需要解决的问题。其中关于金刚石特征峰的变化和 1140 cm^{-1} 峰出现的原因成为研究热点,但是这些研究大多是相对孤立的,关于金刚石特征峰的变化与 1140 cm^{-1} 峰出现的原因及其内在关系还有待进一步的研究。另外,关于 1140 cm^{-1} 峰的强度以及金刚石特征峰的强度、半峰全宽(FWHM)等数值的变化与 CVD 金刚石晶粒变化之间的关系也需要进一步探索。

本文通过热丝化学气相沉积(HFCVD)法制备了晶粒大小从几十纳米到几微米的 CVD 金刚石试样,研究了拉曼光谱的激发波长、晶粒大小、衬底材料等对 CVD 纳米金刚石拉曼光谱的影响。

2 实验与结果

实验中制备了 a~e 五种试样,表 1 列出了纳米晶金刚石(NCD)试样的制备参数。实验完成后,使用场发射扫描电子显微镜(SEM)观察试样表面形貌,其观察结果将作为晶粒大小对拉曼光谱影响的主要参考标准,检测结果如图 1 所示。其中试样 a 和 e 的晶粒尺寸为 $30\sim 50\text{ nm}$,试样 b、c、d 的晶粒尺寸分别为 $50\sim 500\text{ nm}$ 、 $0.2\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 、 $2\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 。然后,使用波长为 514.5 nm 的可见光对试样 a~e 进行拉曼光谱检测,使用波长为 325 nm 的紫外光对 a、b 试样进行拉曼光谱检测。

表 1 试样的沉积参数

Table 1 Deposition parameters of samples

Sample	Gas pressure /kPa	Substrate temperature / $^{\circ}\text{C}$	Ratio of methane /%	Total gas flow /(cm^3/min)	Substrate material
a	1	780	3	200	Cemented carbide
b	2	780	3	200	Cemented carbide
c	3	780	3	200	Cemented carbide
d	4	780	3	200	Cemented carbide
e	1	780	3	200	Micron diamond

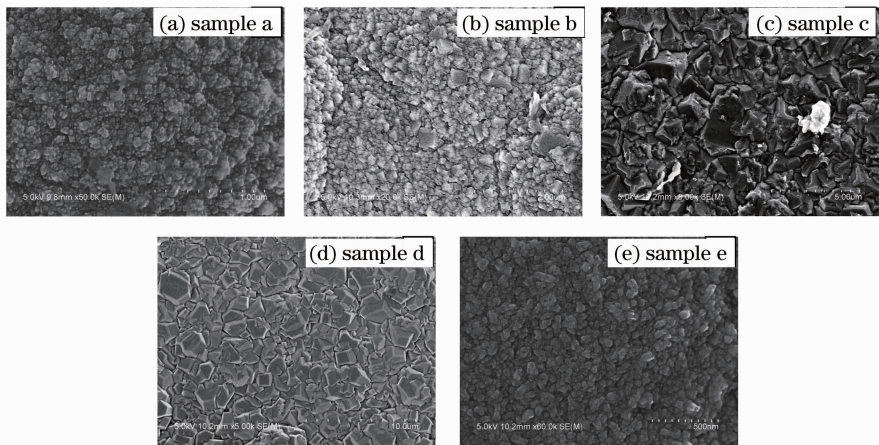


图 1 不同试样的 SEM 图片

Fig. 1 Surface SEM images of the different diamond films

图 2 是使用可见光激发得到的 a~d 四个试样的拉曼光谱,图 2 中随着晶粒的增大, 1140 cm^{-1} 特征峰的强度在降低,而 1332 cm^{-1} 峰的强度在上升,D 峰、G 峰和反聚乙炔模式的特征峰 1460 cm^{-1} 的强度也在不断减弱,而 1460 cm^{-1} 峰和 G 峰随着晶

粒的增大最终合并为一个单峰。为了进一步地研究晶粒变化对拉曼光谱的影响,对拉曼光谱进行去基线、光滑处理和洛伦兹拟合,将现有谱线分解为六条单峰曲线,按照现有研究资料显示,这六条拟合曲线对应于表 2 所列出的物质或原因。图 3 是对试样 a

的谱线进行拟合的结果。

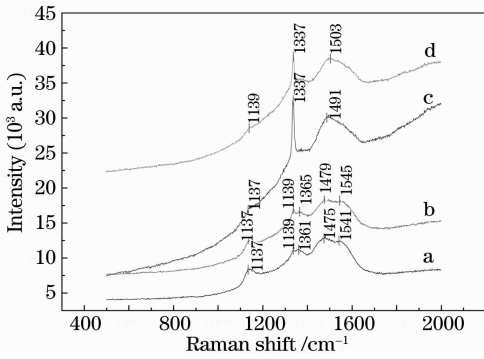


图2 晶粒大小对CVD金刚石拉曼光谱的影响
Fig. 2 Effects of grain size on Raman spectrum of CVD diamond

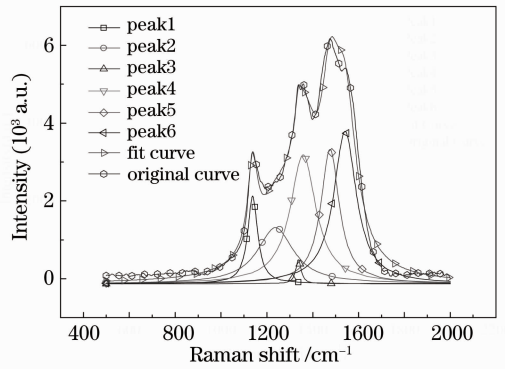


图3 试样a拉曼光谱的洛伦兹拟合
Fig. 3 Lorentz fitting to Raman spectra of sample a

表2 NCD薄膜拉曼光谱中不同结构碳的特征峰^[2-5]

Table 2 Peaks of different structural carbons in Raman spectra of NCD films^[2-5]

Peak position /cm ⁻¹	Peak width /cm ⁻¹	Assignment
1100~1150 (peak1)	40~80	Trans-polyacetylene on grain boundary or disordered sp ³ carbon
1230~1280 (peak2)		Maximum in the diamond vibrational density of states
1332 (peak3)	5~27	Diamond
1350 (peak4)	250	sp ² amorphous carbon (D mode)
1430~1470 (peak5)	80	Trans-polyacetylene on grain boundary
1520~1580 (peak6)	100	sp ² amorphous carbon (G mode)

3 讨论

3.1 激发波长对拉曼光谱的影响

在图1中a和b的金刚石特征峰强度很低且难以辨别,而图4显示了试样a和b的可见光拉曼光谱和紫外光谱之间的区别。由图4可知,在紫外光激发下,金刚石特征峰强度有了极大提升,而非金刚石物质的特征峰普遍下降;对图4中试样a和b的四条谱线分别进行洛伦兹拟合,结果显示紫外拉曼光谱的1140 cm⁻¹和1460 cm⁻¹峰强度比可见光拉曼光谱中对应峰的强度明显减弱,试样a金刚石

特征峰的FWHM由27.5 cm⁻¹(可见光)变为21.4 cm⁻¹(紫外光);而试样b则由18.82 cm⁻¹(可见光)变为13.36 cm⁻¹(紫外光)。另外,在图2和图4中可见光拉曼光谱都伴有极强的荧光背景,其原因主要是CVD金刚石薄膜的基体材料、非金刚石碳以及其他杂质存在一定的光致发光现象^[6-7],而在图4的紫外光拉曼光谱中,这些因素被有效地抑制,荧光背景基本消失。

图4中的两种光谱的巨大差异主要是因为可见光拉曼光谱中,sp²组分的散射截面比sp³大很多,

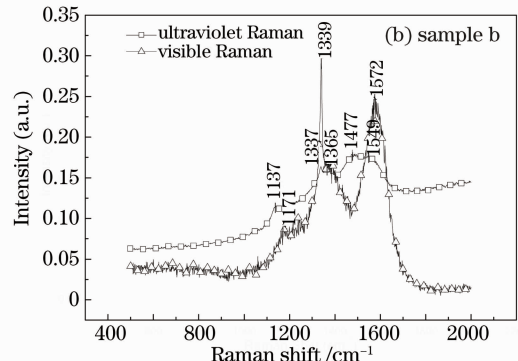
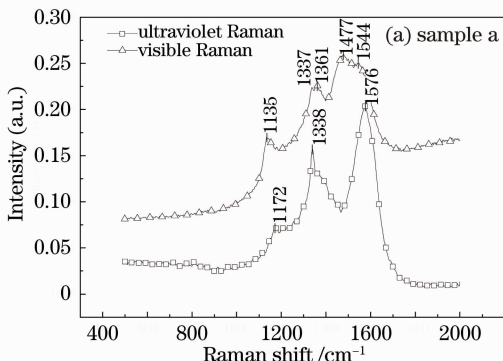


图4 试样a和b的紫外光谱与可见光拉曼光谱

Fig. 4 UV Raman spectra and visible Raman spectra from sample a and sample b

而随着晶粒的减小,晶界面积增大,CVD金刚石中 sp^2 碳的含量增加,所以金刚石峰常常会被无定形碳D峰所掩盖;而在紫外拉曼光谱中, sp^2 散射被有效抑制,金刚石特征峰的灵敏度也有了显著提高。

此外,在类金刚石的紫外拉曼光谱研究中,常常会在 1060 cm^{-1} 处出现一个特征峰,通常记为T峰,该峰一般被认为是由于四面体无定形碳的 sp^3 结构共振产生的,并且Merkulov等^[8]和Gilkes等^[9]的研究都显示在类金刚石膜中随着 sp^3 含量的升高,该峰强度升高,但是在本实验中并未出现该峰,说明当前的碳膜中不存在四面体无定形碳或者其含量极低。

另外,在图4中可以观察到 1140 cm^{-1} 和 1460 cm^{-1} 峰在紫外拉曼光谱中向波数较大的位置偏移同时其强度也急剧下降。Ferrari等^[5]通过研究不同波长激光激发的拉曼光谱,发现 1140 cm^{-1} 和 1460 cm^{-1} 可能都来源于反聚乙炔。虽然这个研究有力地否定了 1140 cm^{-1} 来自纳米金刚石的结论,但是考虑到在CVD金刚石薄膜中反聚乙炔主要出现在晶界和晶粒表面的位置,而晶粒减小会使晶界面积增加,处于晶界的反聚乙炔会大量增多,同时考虑到可见光拉曼光谱中反聚乙炔的散射比金刚石强烈得多,所以在可见光拉曼光谱中, 1140 cm^{-1} 峰会随着晶粒减小到一定程度而出现。

3.2 晶粒对可见光拉曼光谱的影响

由图5可见晶粒变化时可见光拉曼光谱中金刚石特征峰FWHM的变化,CVD金刚石特征峰的FWHM一般被认为与金刚石的结晶度和质量有关^[2-4],天然金刚石的FWHM值为 $2\sim 3\text{ cm}^{-1}$,制备的CVD金刚石的FWHM与该值越接近意味着金刚石的品质越高。由图5可知随着晶粒尺寸的变小,金刚石特征峰的FWHM变大,说明随着晶粒的减小,金刚石晶粒内部的缺陷增加,金刚石品质下降。

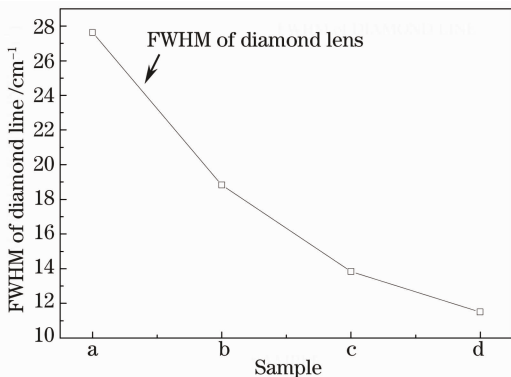


图5 晶粒大小对金刚石峰位与FWHM的影响

Fig. 5 Effects of grain size on FWHM of diamond peaks

为了有效地比较不同峰位的强度变化,使用归一化处理,将不同样品的拉曼光谱强度统一起来,由图6可见晶粒大小对各峰的强度的影响。随着晶粒尺寸的增大 1140 cm^{-1} 和 1460 cm^{-1} 的强度在不断降低,根据Ferrari等^[5]的研究,这两峰都来自反聚乙炔,它们之间的变化应该存在协同的关系。金刚石特征峰的强度总体上随晶粒的变大而变大,无定形碳D峰和G峰有着相似的变化规律,总体来说它们的强度是下降的。

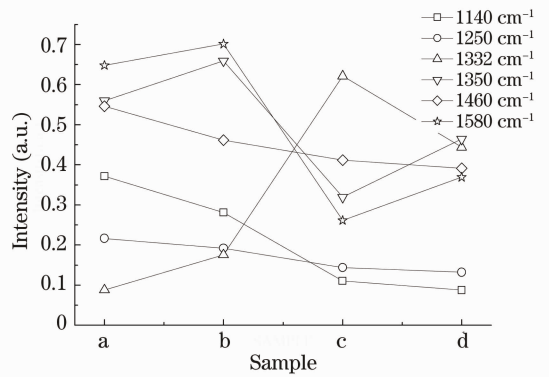


图6 晶粒大小对不同物质峰值的影响

Fig. 6 Effects of grain size on the peak intensity of different materials

为了清晰地比较薄膜中金刚石成分随晶粒的变化,对金刚石特征峰强度和非金刚石特征峰强度的比值进行量化分析。一般认为在可见光作用下得到的金刚石拉曼光谱,在金刚石和石墨含量相同的情况下,石墨的强度比金刚石强60倍以上,那么把相同含量下 $peak1$ 、 $peak2$ 、 $peak4$ 、 $peak5$ 、 $peak6$ (表2)的强度对金刚石特征峰强度的比值记为 n_1 、 n_2 、 n_4 、 n_5 、 n_6 ,并且认为不同物质之间没有相互影响,则CVD金刚石薄膜中金刚石的含量为

$$\Phi = \frac{I_{peak3}}{\sum_{i=1}^6 (I_{peak_i} / n_i)}, \quad (1)$$

式中 I_{peak_i} 表示拉曼光谱中 $Peak_i$ 的强度;系数 $n_3 = 1$ 。对(1)式中比例系数进行简化,令 $n_{i(i \neq 3)}$ 取一系列相同的值,根据计算结果绘制图7。由图7(a)可知对于不同的 $n_{i(i \neq 3)}$,金刚石含量的变化有着相同的趋势:随着晶粒的增大,薄膜中金刚石成分显著增加。图7(b)反映了权因子 $n_{i(i \neq 3)}$ 的变化对于同一试样 Φ 值的影响,由图可知随着权因子的增大,四个试样的金刚石含量都不断升高,其中权因子在 $30\sim 80$ 之间变化时,NCD薄膜a和b的金刚石含量急剧升高,这从侧面说明在纳米金刚石薄膜中非金刚石成分对薄膜的拉曼光谱存在较大影响,金刚石特征

峰在可见光拉曼光谱中敏感度较低。

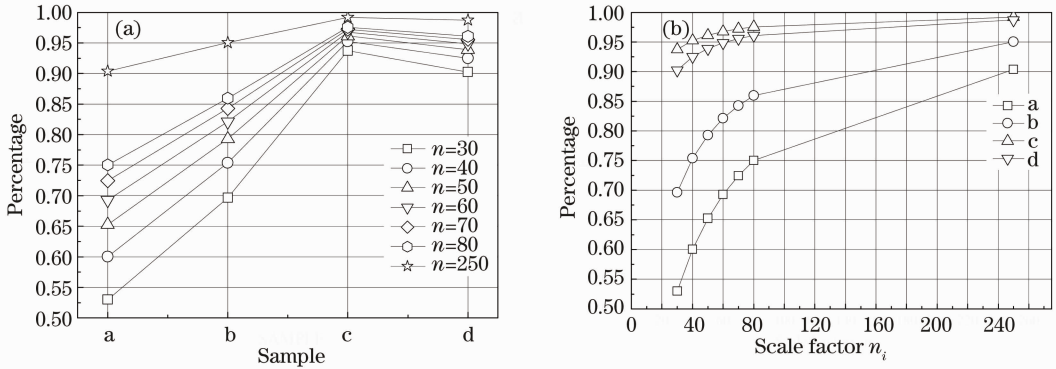


图 7 (a) 晶粒大小和(b)权因子对于薄膜中金刚石含量的影响

Fig. 7 Effects of (a) grain size and (b) scale factor on the diamond content in films

造成以上现象的主要原因是实验中制备 CVD 金刚石的基体材料为硬质合金,硬质合金的主要成分为 WC,WC 与金刚石之间晶格的不匹配,使得 CVD 金刚石的晶粒内部存在较大缺陷,而在薄膜的厚度较薄时,这种缺陷会延伸到薄膜的表面;此外,在制备 NCD 的过程中,需要有极高的初次成核率和极大二次成核率,高成核率阻止了晶粒的继续长大,结果就造成晶粒生长的不完全以及晶粒内部缺陷的增加。以上原因造成了金刚石特征峰 FWHM 的宽化。

同时,在实验中为了要得到极高的成核率,选择了较高的碳源粒子数分数(一般微米金刚石制备时碳源粒子数分数在 1%左右),高的碳源浓度虽然提高了成核率,但同时也增加了石墨、反聚乙炔等非金刚石成分的生长速度,从而造成薄膜中杂质含量的增加;另一方面,结合 3.1 节关于 sp^2/sp^3 散射强度与 1140 cm^{-1} 峰的分析,晶粒的减小会使晶界面积急剧增大,而在多晶金刚石中非金刚石成分主要出现在晶界,所以会在晶粒细小之后出现 1140 cm^{-1} 峰,并且随着晶粒的减小 1140 cm^{-1} 峰会急剧上升,同时薄膜中金刚石含量降低。

综上所述,在 CVD 纳米金刚石的可见光拉曼光谱中金刚石特征峰的变化与 1140 cm^{-1} 峰的出现、增强有着内在的关联,晶粒细小化是促使它们变化的直接原因,而其根本原因则在于 NCD 薄膜生长条件的变化。

3.3 基体材料对拉曼光谱的影响

图 8 是试样 e 和 a 的可见光拉曼光谱的比较,图 9 是对试样 e 光谱的拟合结果,由图 2、图 3、图 8、图 9 可知,试样 a 和 e 之间最大的不同在于金刚石特征峰的强度和 FWHM,单纯的 NCD 薄膜, 1332 cm^{-1} 峰

的强度较低,FWHM 宽化,但是试样 e 的拉曼光谱中 1332 cm^{-1} 峰十分明显,且拟合结果表明其 FWHM 达到了 12 cm^{-1} ,这就说明晶格匹配确实会较大地影响 1332 cm^{-1} 的 FWHM,因为与试样 a 相比,试样 e 生长条件的最大不同就在于基体材料由硬质合金变为了 CVD 微米金刚石。而生长在微米金刚石之上的试样 e,因为基体与薄膜的晶格有着几乎相同的晶格常数,所以,新生长的 NCD 薄膜内部缺陷大为减少,反映在光谱中就表现为 1332 cm^{-1} 的 FWHM 变窄。而 1140 cm^{-1} 和 1460 cm^{-1} 峰的强度与试样 a 结果接近,则说明基体与这两峰不存在依赖关系,这两峰增强的原因是晶粒细化。

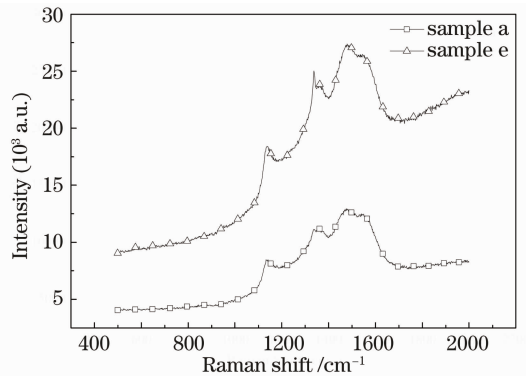


图 8 试样 a 和试样 e 的可见光拉曼光谱
Fig. 8 Visible Raman spectra from sample a and sample e

另外,按照(1)式计算试样 e 中金刚石的成分,并与试样 a 对比,结果如图 10 所示。由图可知,在相同权因子作用下,试样 e 的金刚石含量明显高于试样 a,并且权因子在 $30\sim 80$ 内变化时,试样 e Φ 值的变化率明显低于试样 a,这就说明试样 e 的 NCD 薄膜中杂质较少,非金刚石成分对金刚石敏感度的影响较小。造成这种现象的原因是试样 e 中微米金刚石的存在相当于过渡层,阻挡了硬质合金基体表层微量钴对

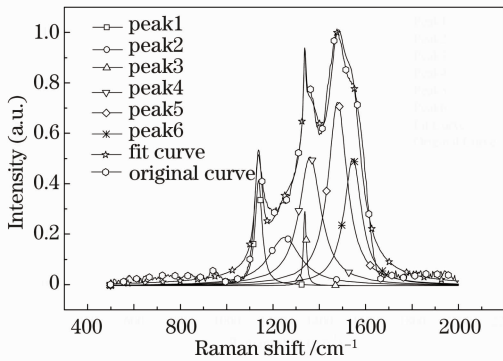


图 9 试样 e 的拉曼光谱拟合

剧上升,晶界处的反聚乙炔等急剧增多,晶粒越小晶界面积越大,存在于晶界处的反聚乙炔等杂质就越多,反映在可见光拉曼光谱中的结果就是 1140 cm^{-1} 峰的出现以及随晶粒减小该峰强度的增强。同时其他非金刚石峰强度也在增加。由于非金刚石成分的散射强度远高于金刚石的散射强度,所以金刚石特征峰会急剧减弱甚至被掩盖,而金刚石特征峰的 FWHM 也会因为晶粒的减小造成的缺陷增多而宽化。所以, 1140 cm^{-1} 的出现以及其强度变化与金刚石特征峰强度和 FWHM 的变化有着内在联系。

3) 基体材料会通过晶格匹配和基体表层杂质对生长在该基体上的 NCD 的品质产生明显影响。反映在拉曼光谱中就是金刚石的特征峰的 FWHM 有明显的减小,其强度却有较大的增强,薄膜中金刚石含量显著增高。

Fig. 9 Lorentz fitting to Raman spectra of sample e
NCD 薄膜的石墨化以及基体中碳元素在高温下向 NCD 膜中的扩散,从而使表面 NCD 薄膜质量提高。所以由以上分析以及 3.2 节中关于基体的分析可知,基体会通过晶格匹配和基体表层杂质对生长在该基体上的 NCD 的品质产生明显影响。

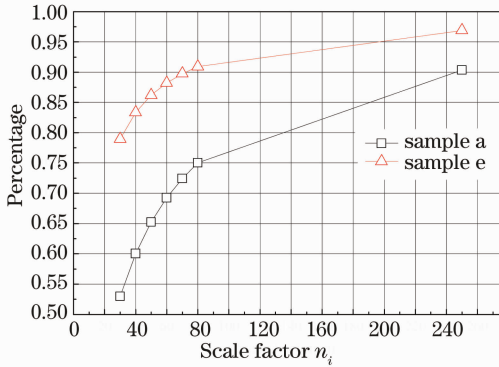


图 10 基体材料对薄膜中金刚石成分的影响
Fig. 10 Effects of substrates on the diamond content in films

参 考 文 献

- 1 Dieter M Gruen. Nanocrystalline diamond films [J]. Annual Review of Materials Science, 1999, 29: 211-259.
- 2 S Praver, Alon Hoffman, Sue-Anne Stuart, et al.. Correlation between crystalline perfection and film purity for chemically vapor deposited diamond thin films grown on fused quartz substrates [J]. J Appl Phys, 1991, 69(9): 6625-6631.
- 3 R G Buckley, T D Moustakas, Ling Ye, et al.. Characterization of filament-assisted chemical vapor deposition diamond films using Raman spectroscopy [J]. J Appl Phys, 1989, 66 (8): 3595-3599.
- 4 L C Nistor, Van Landuyt, V G Ralchenko, et al.. Nanocrystalline diamond films' transmission electron microscopy and Raman spectroscopy characterization [J]. Diamond and Related Materials, 1997, 6(1): 159-168.
- 5 A C Ferrari, J Robertson. Origin of the 1150 cm^{-1} Raman mode in nanocrystalline diamond [J]. Phys Rev B, 2001, 63 (12): 121405.
- 6 S M Huang, Z Sun, Y F Lua, et al.. Ultraviolet and visible Raman spectroscopy characterization of chemical vapor deposition films [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 151-152: 263-267.
- 7 Ye Yongquan, Kuang Tongchun, Lei Shumei, et al.. Technique progress in Raman spectroscopy characterization of diamond or diamond film [J]. Diamond and Abrasives Engineering, 2007, (5): 17-21.
叶永权, 匡同春, 雷淑梅, 等. 金刚石(膜)的拉曼光谱表征技术进展 [J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2007, (5): 17-21.
- 8 V I Merkulov, J S Linnin, C H Munro, et al.. NV studies of tetrahedral bonding in diamondlike amorphous carbon [J]. Phys Rev Lett, 1997, 78(25): 4869-4872.
- 9 K W R Gilkes, H S Sands, D N Batchelder, et al.. Direct observation of sp^3 bonding in tetrahedral amorphous carbon using ultraviolet Raman spectroscopy [J]. Appl Phys Lett, 1997, 70 (15): 1980-1982.

栏目编辑:李文洁

4 结 论

1) 通过对比紫外拉曼光谱和可见光拉曼光谱,发现在可见光拉曼光谱中 sp^2 有着极强的散射截面,可见光拉曼光谱中 1140 cm^{-1} 峰产生的原因是晶粒减小使薄膜中反聚乙炔增多以及 sp^2 碳的散射。

2) 使用 HFCVD 法在硬质合金基体上制备 NCD 时,为了获得极高的成核率,使用了高碳源和低气压的生长条件。高碳源促使了石墨等非金刚石成分的增多,极高的成核率以及基体与薄膜之间的晶格差异都促使晶粒生长不完全以及晶粒内部缺陷的增多,而晶粒减小的另一个结果是晶界面积的急