

热丝 CVD 生长金刚石薄膜喇曼散射研究

张晓峰 庄志诚* 许宁 张广富 郑志豪

(华东师范大学物理系, 上海 200062)

(中国科学院上海冶金所离子束开放实验室, 上海 200050)

提 要

本文报道热丝化学气相沉积法(HFCVD)生长金刚石薄膜的喇曼散射结果. 选取多种峰型, 对金刚石薄膜喇曼谱($1100\sim 1800\text{ cm}^{-1}$)采用最小二乘法进行非线性拟合, 得到最佳拟合模型, 其计算得到的拟合曲线与实验谱图符合得较好. 该模型揭示, 石墨 D 峰(1355 cm^{-1})是金刚石薄膜喇曼谱中不可缺少的一个组份, 并且结合石墨 D 峰和金刚石喇曼峰的空间相关线型, 可以解释金刚石喇曼区特殊峰形的物理机制. 拟合参量的进一步分析, 可得出金刚石的晶体质量和金刚石薄膜中金刚石的含量. 多个金刚石薄膜喇曼谱拟合结果表明, 该拟合模型具有一定可供参考的应用价值.

关键词 金刚石薄膜, 散射, 非线性拟合

1 引 言

众所周知, 天然金刚石和高温、高压的人造金刚石晶体材料具有高硬度、高绝缘性、导热性好、光学透过率高(红外及可见光)、耐化学腐蚀及耐磨损等许多优良特性^[1]. 本世纪中期, 在较低温度较低气压下首次用化学气相沉积法(CVD)制备金刚石薄膜获得成功^[2]. 近年来, 人们已开发了多种制备方法和鉴别技术^[3], 金刚石薄膜的研究已得到迅猛发展^[4,5].

喇曼散射是研究和鉴别金刚石薄膜的最有效的工具之一, 1333 cm^{-1} 峰的出现是金刚石存在的最有力的证据. 喇曼光谱已被广泛地用以评估 CVD 生长的金刚石薄膜的质量^[6]. 为促进金刚石薄膜制备技术的发展, 金刚石薄膜喇曼散射的研究得到相应重视^[7~9], 从起初的质量定性鉴别, 发展到对金刚石薄膜微观结构的定量研究.

一般认为, 金刚石薄膜喇曼谱($1100\sim 1800\text{ cm}^{-1}$)由以下三个部分组成^[10]: 金刚石 1333 cm^{-1} 峰、 1550 cm^{-1} 为中心的 sp^2 宽带及荧光背景. 定量分析喇曼谱结构的第一步必须首先将整个喇曼谱分解. Yoshikawa 等人采用洛仑茨线型拟合金刚石峰, 并从金刚石峰的频移得到金刚石薄膜内部的应力信息^[11]. 为了模拟金刚石峰的不对称及展宽, Robins 等人引入一线型数学模型^[10], 用参数 α 来描述线形的不对称, 并对金刚石薄膜喇曼谱进行了系统的研究. 虽然拟合结果较好, 但金刚石峰的展宽和不对称的物理机制并未得到清楚的解释.

本文报道了热丝 CVD 生长金刚石薄膜的喇曼散射结果. 引入的空间相关模型可以用来揭

收稿日期: 1992年9月9日; 收到修改稿日期: 1992年11月16日

* 上海交通大学应用物理系, 上海 200030

示金刚石峰型的物理机制. 通过选取多种峰型, 对金刚石薄膜喇曼谱采用最小二乘法进行非线性拟合, 得到最佳的拟合模型, 并对各参量的物理内涵进行了初步的讨论.

2 样品和实验

本工作中的金刚石薄膜样品用热丝 CVD 方法制备. 反应的甲烷和氢气分别用质量流量计控制. 甲烷和氢气混合后进入反应室, 甲烷和氢气的流量比为 0.7%. 工作气压保持在 7.5 kPa. 采用加热钨丝分解气体, 工作温度在 2000°C 以上. 衬底是单晶 P 型(111)晶向抛光 Si 片. 在作膜前用 0.5 μm 金刚石研磨膏充分研磨, 在显微镜下可以看到均匀划痕. 衬底温度用热电偶测量, 硅片表面温度大约为 850°C. 生长样品的表面形貌由扫描电镜(SEM)显示于图 1.

喇曼散射采用美国 Spex-1403 型喇曼光谱仪在室温下进行测量. 由于金刚石薄膜的喇曼强度较弱及表面的粗糙, 故采用 90° 配制. 激发波长为氩离子激光器 488 nm 线, 激光输出功率为 300 mW, 聚到样品表面的光束大小约为 100 μm, 狭缝宽度为 300 μm. 格式转换后的光谱数据由 IBM-PC 微机进行处理



Fig. 1 SEM photograph of diamond film prepared by HF CVD

3 结果分析和讨论

实验测得, 块状金刚石的喇曼峰位和峰宽分别为 1332 cm⁻¹ 和 1.6 cm⁻¹, 它表征共价结合的金剛石结构的声子振动模^[12]. 图 2 给出热丝 CVD 制备的金剛石薄膜的喇曼光谱, 1334 cm⁻¹ 峰值是金剛石结构的特征峰. 与前者相比, 峰位频移 2 cm⁻¹ 是由薄膜内部的应力引起的. 结合电镜照片, 观察到样品中呈三角形的(111)晶面和方形(100)晶面, 薄膜为多晶型结构. 图中还存在中心峰位为 1550 cm⁻¹ 的喇曼宽带, 该谱带起源于 sp² 碳键, 表明金剛石薄膜中含有一定量的 sp² 结构的碳分子和光荧光背景^[10]. 根据测得谱图 2. 我们采用最小二乘法进行非线性拟合, 整个喇曼强度一般可写成如下形式^[10]:

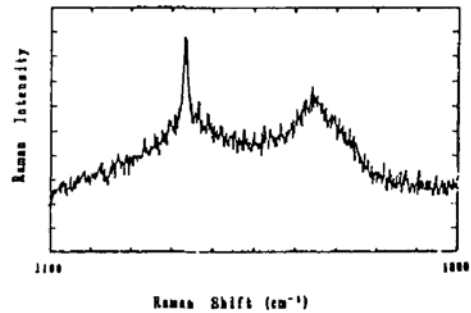


Fig. 2 Raman spectrum of diamond film prepared by HF CVD excited using 488 nm line at 90° C configuration

$$I(k) = I_1(k) + I_2(k) + I_3(k) \quad (1)$$

式中 $I_1(k)$ 、 $I_2(k)$ 、 $I_3(k)$ 分别对应于金剛石喇曼峰、碳 sp² 喇曼宽带及光荧光的强度. 这三个组成部分至少需要 6 个自由参量来描绘: (1) 金剛石喇曼线的位置; (2) 金剛石喇曼线的峰宽; (3) 碳 sp² 喇曼宽带的位置; (4) 碳 sp² 喇曼宽带的峰宽; (5) 碳 sp² 喇曼宽带与金剛石喇曼线的峰强比; (6) 光荧光与金剛石喇曼线的峰强比. 另外还需要一些参量来描绘各峰的具体峰型. 一般喇曼散射中^[12], 不完整晶格引起的动量不守恒使得非 Γ 点 ($q \neq 0$) 的声子也参与了对光子的散射, 由于声子的色散曲线随 q 值负向变化, 喇曼峰因而表现为峰位下移、线宽变大、峰形变得不对称. Richter^[14] 等人在微晶硅中引入 $\exp(-2r^2/L^2)$ 来描述声子在色散

空间的弛豫,在此基础上,Parayanthal 等人在研究合金 $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ 的合金势涨落 (APF) 时将上述物理思想发展成空间相关模型^[15]. 从此,空间相关模型被广泛地应用于固体喇曼散射的无序研究中^[16-18]. 对于金刚石晶体,薄膜生长过程中引入的各种无序也会引起晶格的不完整,这同样会破坏完整晶格内部的动量守恒,LeGrice 等人曾借用微晶硅的空间相关模型的计算结果研究了金刚石喇曼峰宽的物理机制^[9]. 这里则采用空间相关模型来描述金刚石喇曼峰的峰型:

$$I_1(k) = I_1 \cdot \int_0^1 \frac{\exp[-(q^2 L^2)/4] \cdot d^3 q}{[k - k_1 - \omega(q)]^2 + \Gamma_1/4} \quad (2)$$

式中 L 为声子的空间相关长度, k_1 为金刚石喇曼频移, Γ_1 为半峰宽, q 为波矢,以 $2\pi/a$ 为单位 (a 是金刚石晶格常数), $\omega(q)$ 为金刚石晶体的声子色散关系,仍采用一维线性链模型^[20]:

$$\omega^2(q) = A + [A^2 - B(1 - \cos \pi q)]^{1/2} \quad (3)$$

金刚石 A, B 值可根据文献[12]提供的金刚石色散数据得出: $A = 8.87 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$, $B = 2.6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-4}$. 碳 sp^2 喇曼宽带可采用高斯线型^[10,21],即:

$$I_2(k) = I_2 \cdot 2^{-[2(k-k_2)/\Gamma_2]^2} \quad (4)$$

式中 I_2, k_2, Γ_2 分别为峰强、峰位及半峰宽. $I_3(k)$, 即光荧光背景,采用二次曲线法^[10]:

$$I_3(k) = C_0 + C_1 k + C_2 k^2 \quad (5)$$

给定峰型后,将 $I_1, L, k_1, \Gamma_1, I_2, k_2, \Gamma_2, C_0, C_1, C_2$ 为拟合参量,就可以利用最小二乘法进行非线性拟合. 结合非线性拟合的 Marquardt 方法^[22]和(1)、(2)、(3)、(4)、(5)式,拟合分解结果如图 3 所示. 可见拟合结果不理想. 这表明为选取理想的拟合模型,(1)式提出的三组份拟合模型必须修正. 经过较多谱图的计算分析和类金刚石喇曼谱的提示^[23],并考虑在 1350 cm^{-1} 附近应叠加一强度较小、宽度较大的高斯峰,将(1)式修正为:

$$I(k) = I_1(k) + I_2(k) + I_3(k) + I_4(k) \quad (6)$$

增加的高斯峰可写成:

$$I_4(k) = I_4 \cdot 2^{-[2(k-k_4)/\Gamma_4]^2} \quad (7)$$

利用(6)式及相应的峰型表示式(2)、(3)、(4)、(5)和(7)编制最小二乘法拟合程序,计算得拟合分解结果如图 4 所示. 可见四组份拟合模型得出的理论拟合曲线和实验谱图符合得较好.

(6)式中新增高斯峰经拟合得到峰位为 1352 cm^{-1} ,此峰位正好位于石墨 D 峰附近. Tuistra 等人指出^[24],有限体积效应会破坏完整晶格的动量守恒,从而导致非 Γ 点的 A_{1g} 模式也变成喇曼激活,相应于喇曼谱 1355 cm^{-1} 处出现石墨 D 峰. 该峰不仅出现于非晶石墨的喇曼谱中^[24],还存在于类金刚石薄膜喇曼谱中^[23,25]. Robins 等人也认为该峰同样可能出现于金刚石薄膜喇曼谱中^[10]. 另外,在我们以前金刚石薄膜的喇曼谱中^[26],项金钟等人曾推断观察到的 1346 cm^{-1} 附近的喇曼宽带可能源于非晶碳结构. 上述拟合结果可肯定金刚石薄膜喇曼谱 1352 cm^{-1} 峰的存在,由于金刚石薄膜生长时石墨和各种缺陷的引入会导致石墨无序结构产生,故存在的 1352 cm^{-1} 喇曼宽带可进一步归于金刚石薄膜中无序石墨相,因此,拟合得到的 1352 cm^{-1} 峰可认为是石墨 D 峰. 另外, $I(1355)/I(1580)$ 的比值可以反映石墨颗粒的大小^[24],由拟合结果可得该样品中石墨颗粒大小约为 5.9 nm . 图 4 拟合得到石墨 D 峰的峰宽为 210 cm^{-1} ,这表明石墨处于高无序态,该峰与不同波数处的金刚石尖峰叠加必然使金刚石喇曼峰区的峰形变得不对称、底部加宽,这和文献[10]把金刚石喇曼峰底部展宽解释为缺陷增多的观点是一致的. 另一个影响金刚石喇曼峰区峰形的因素是,空间相关模型的引入会使金刚石尖峰低波数处展宽,从而峰形不对称.

(2)式中空间相关长度 L 有明确的物理意义,它表征散射声子限制范围^[13]. 理想晶体中,

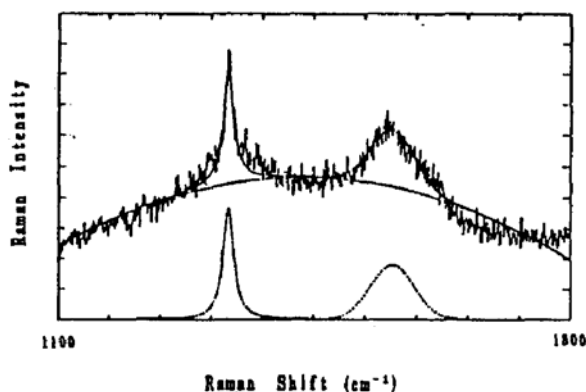


Fig. 3 The experimental data fitted by two peaks and a background using eq. (1), (2), (3), (4) and (5). Smooth line is fitting results; and dashed lines are three component of Raman spectra; diamond peak, sp^2 band and PL background

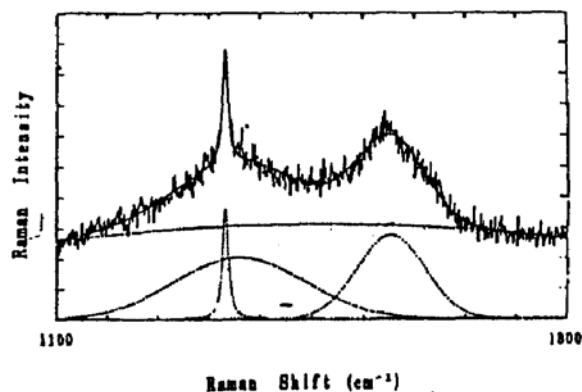


Fig. 4 The experimental data fitted by three peaks and a background using eq. (2), (3), (4), (5), (7) and (6). Smooth line is fitting results; and dashed lines are four component of Raman spectra; diamond peak sp^2 band, graphite D-band and PL background

相互独立声子的空间相关长度为无穷大,实际晶体中存在的结构、成份等方面的无序使晶体的平移对称性受到破坏,声子之间因为有相互作用而变得不再独立,声子的空间相关长度为有限值.因此, L 成为晶体有序的一种尺度^[15,16].图4拟合给出本工作中金刚石晶体的声子相关长度 $L = 6.4 \text{ nm}$,其代表样品中金刚石晶体晶畴的平均大小^[10],它远小于扫描电镜(图1)给出的金刚石颗粒尺寸,这是因为金刚石晶粒在堆积成颗粒的生长过程中引入的各种缺陷,包括孪生、堆垛及位错等^[27],都会减小喇曼声子的限制和散射范围^[19],因而喇曼散射得出的金刚石晶畴的平均大小应该是远小于宏观颗粒大小.所以,(2)式中的相关长度 L 能在晶格尺度上更灵敏地反映金刚石晶体的结晶质量, L 越大,金刚石晶体结晶质量越好,这是喇曼散射优于其它鉴别方法的一个特点.对于另一个金刚石晶体质量的表征量,即金刚石喇曼峰的峰宽,文献^[10]利用硅的结果给出两者之间的近似关系: $L \cdot \Gamma_1 \approx 70 (\text{cm}^{-1})(\text{nm})$,这与我们对金刚石的直接计算结果 $65 (\text{cm}^{-1}) \cdot (\text{nm})$ 基本相符.相比之下,空间相关长度更能揭示金刚石晶体结晶质量差异的物理本质.

Sharma 等人曾利用金刚石喇曼峰与 sp^2 喇曼宽带这两者所围面积比来估算金刚石薄膜样品中的金刚石含量^[3].采用上述模型进行拟合解谱后,可完全扣除荧光背景及石墨 D 峰的影响,并准确给出图4中金刚石喇曼峰与 sp^2 喇曼宽带所围面积分别为 6471 和 38880,考虑到碳 sp^2 成份与金刚石晶体的喇曼散射效率比约为 50^[28],可算得图4样品中金刚石含量大约为 89%.

利用上述拟合程序作者曾对另两个金刚石薄膜喇曼谱进行拟合,理论计算的拟合曲线与实验谱图符合得也很好.这说明本文介绍的拟合模型具有一定的应用价值,可用来拟合分解一般金刚石薄膜喇曼谱.

4 结 论

本文报道了热丝 CVD 方法生长金刚石薄膜的喇曼散射结果.多种峰型比较得到的最佳拟

合模型揭示,金刚石薄膜喇曼谱由如下四部分组成:金刚石喇曼峰(1333 cm^{-1} ,空间相关型)、石墨 D 峰(1350 cm^{-1} ,高斯型)、 sp^2 喇曼宽带(1550 cm^{-1} ,高斯型)和荧光背景(二次曲线),计算得到的拟合图形与实验结果符合得较好.拟合参量的进一步分析得到金刚石晶体的质量和金刚石晶体的含量的定量信息.引入的空间相关模型及石墨 D 峰能很好地解释金刚石喇曼区特殊峰形(不对称及展宽)的物理机制.多个喇曼谱的拟合结果表明,该拟合模型具有一定可供参考的应用价值.

衷心感谢华东师范大学杨宝成博士和复旦大学劳浦东副教授给予的帮助,并感谢华东师范大学物理系张舒安同志在绘图时付出的辛勤劳动.

参 考 文 献

- [1] 沈主同编著,晶体生长,北京,科学出版社,1980,562~564
- [2] B. V. Deryagin, B. V. Spitsyn, Authors' Certificate NO. 339131 (1956)
- [3] S. C. Sharma, M. Green, R. C. Hyer *et al.*, Growth of diamond films and characterization by Raman, scanning electron microscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Mater. Res.* 1990, **5**(11): 2424~2432
- [4] 蒋翔六主编,金刚石薄膜研究进展,北京,化学工业出版社,1991,1~11
- [5] Wei Zhu, B. R. Stoner, B. E. Williams, Growth and characterization of diamond films on nondiamond substrates for electronic applications, *Proc. IEEE*, 1991, **79**: 621~646
- [6] D. S. Knight, W. B. White, Characterization of diamond films by Raman spectroscopy, *J. Mater. Res.*, 1989, **4**(1): 385~393
- [7] A. M. Bonnot, Raman microspectroscopy of diamond crystal and thin films prepared by hot-filament-assisted chemical vapor deposition, *Phys. Rev. (B)*, 1990, **41**(9): 6040~6049
- [8] R. E. Shroder, R. J. Nemanich, J. T. Glass, Analysis of the composite structure in diamond thin films by Raman spectroscopy, *Phys. Rev. (B)*, 1990, **41**(6): 3738~3745
- [9] Y. M. LeGrice, R. J. Nemanich, J. T. Glass *et al.*, Domain size determination in diamond thin films, *Appeared in Mat. Res. Symp.*, 1989, **162**(2): (Private Communication)
- [10] L. H. Robins, E. N. Farabaugh, A. Feldman, Lineshape analysis of the Raman spectrum of diamond films grown by hot-filament and microwave-plasma chemical vapor deposition, *J. Mater. Res.*, 1990, **5**(11): 2456~2468
- [11] M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida *et al.*, Characterization of crystalline quality of diamond films by Raman spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **55**(25): 2608~2610
- [12] S. A. Solin, A. K. Ramdas, Raman spectrum of diamond, *Phys. Rev. (B)*, 1970, **1**(5): 1687~1698
- [13] Edited by M. Cardona, G. Guntherodt, *Light Scattering in Solids 2*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1984, 76~85
- [14] H. Richter, Z. P. Wang, L. Ley, The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon, *Solid State Commun.*, 1981, **39**(2): 625~629
- [15] P. Parayanthal, F. H. Pollak, Raman scattering in alloy semiconductor; Spatial Correlation Model, *Phys. Rev. Lett.*, 1984, **52**(17): 1822~1825
- [16] K. K. Tiong, P. M. Amirtharaj, F. H. Pollak *et al.*, Effect of As^+ ion implantation on the Raman spectra of GaAs; spatial correlation interpretation, *Appl. Phys. Lett.*, 1984, **44**(1): 122~124
- [17] 劳浦东,过毅乐,张晓峰等, GaAs(100)衬底上金属有机化学汽相淀积法生长的 CdTe 膜喇曼光谱研究, *半导体学报*, 1992, **13**(10): 589~594
- [18] Chuanyong Wu, Pudong Lao, S. C. Shen, Raman scattering from $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ /GaAs strained-layer superlattices, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**(14): 1491~1493
- [19] J. Gonzales-Hernandez, G. H. Azrbayajani, R. Tsu, Raman, transmission electron microscopy, and conductivity measurements in molecular beam deposited microcrystalline Si and Ge; a comparative study, *Appl. Phys. Lett.*, 1985, **47**(13): 1350~1352
- [20] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, New York, 1967), 3rd ed., Chap. 5.
- [21] N. H. Cho, K. M. Krishnan, D. K. Veirs, Chemical structure and physical properties of diamond-like amorphous carbon films, *J. Mater. Res.*, 1990, **5**(11): 2543~2554

- [22] 谢如彪,姜培庆编著,非线性数值分析,上海交通大学出版社,1984
- [23] J. Robertson, Properties of diamond-like carbon, *Surf. Coat. Technol.* ., 1992, **50**(3): 185~203
- [24] F. Tuistra, J. L. Koenig, Raman spectrum of graphite, *J. Chem. Phys.* , 1970, **53**(5): 1126~1130
- [25] R. J. Nemanich, J. T. Glass, G. Lucovsky, Raman scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamond-like thin films, *J. Vac. Sci. Technol.* 1988, **A3**(3): 1783~1787
- [26] 项金钟,郑志豪,热丝 CVD 法分解丙酮合成金刚石薄膜,薄膜科学与技术,1991, **4**(4): 40~45
- [27] Y. Sato, M. Kamo, Texture and some properties of vapor-deposited diamond films, *Surf. Coatings Technol.* , 1989, **39/40**(1): 183~198
- [28] N. Wada, S. A. Solin, Raman efficiency measurements of graphite, *Physica(B)*, 1981, **105**(1): 353~356

Study of Raman scattering in diamond film prepared by hot filament chemical vapor deposition

ZHANG Xiaofeng ZHUANG Zhicheng* XU Ning
ZHANG Guangfu ZHENG Zhihao

(Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062)

(Ion Beam Laboratory, Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai 200050)

(Received 9 September 1992; revised 16 November 1992)

Abstract

Raman scattering of diamond films prepared by hot filament CVD method has been measured. Raman spectra ($1100\sim 1800\text{ cm}^{-1}$) of diamond films were fitted by using a nonlinear least squares method with several lineshape functions. The best fit model was obtained which indicates that 1355 cm^{-1} peak for graphite D-band is an indispensable component of Raman structure of diamond films. The calculated curves agree well with the experimental Raman data. Moreover, with consideration of both graphite D-band and spatial correlation lineshapes, physical aspect of special line shape of Raman peak in diamond area can be explained. With further analysis of fitted parameters, quality of diamond crystalline and diamond content in diamond films can be shown. Good results in fitting several Raman spectra of diamond films indicate that the new fitting model is applicable.

Key words diamond-like film, Raman scattering, nonlinear fit.