

类金刚石薄膜红外光学常数的计算机拟合

宋强 邢中菁 沈元华 应萱同

(复旦大学物理系三束材料改性国家重点实验室, 上海 200433)

摘 要 报道了一种对类金刚石薄膜红外透射率曲线最小二乘法拟合的方法, 确定类金刚石薄膜的红外光学常数——折射率、吸收系数以及薄膜厚度及表面粗糙度。介绍了相应的数学模型, 并给出了对类金刚石薄膜样品的实测及拟合结果。

关键词 类金刚石薄膜, 红外光学常数, 曲线拟合.

1 引 言

化学气相合成(CVD)金刚石薄膜是一种近年来获得广泛重视和迅速发展的新材料^[1~4], 它具有极高的硬度(80~90 GPa)和良好的化学稳定性, 室温热导系数比铜还要高3~5倍(10~20 W)/cm·K, 禁带宽度是5.4 eV, 这使它从紫外直到远红外均具有极好的光学透过性, 类金刚石薄膜具有与金刚石膜相类似的物化特性, 因此, 金刚石薄膜和类金刚石薄膜是制备红外光学增透保护膜的理想材料^[5,6]。由于类金刚石膜中渗杂了一定量的碳氢化合物, 因此, 它的红外光学常数——折射率及吸收系数和天然金刚石及金刚石薄膜不同, 且与类金刚石膜的工艺制备条件密切相关, 在设计和制造类金刚石红外增透保护窗口时, 预先测定它的红外光学常数就显得格外重要。本文采用对类金刚石薄膜红外透射率曲线的计算机最小二乘法自动拟合来确定类金刚石薄膜的红外光学常数——折射率、吸收系数以及薄膜厚度及表面粗糙度。

2 实 验

本实验所制备的类金刚石样品是用热灯丝化学气相沉积(HFCVD)方法制备的。这种装置可以制备金刚石薄膜和类金刚石薄膜, 制备类金刚石薄膜的工艺参数为:

气体的配比: 0.5~2.5%的高纯甲烷, 其余为高纯氢
 气体总流量: 50~100 SCCM; 工作压强: $1.3 \times 10^3 \sim 1.3 \times 10^4$ Pa; 灯丝: 1900~2200 °C; 基板温度: 600~900 °C
 基板: 硅片; 基板尺寸: $\varnothing 25$ mm \times 0.5~1 mm

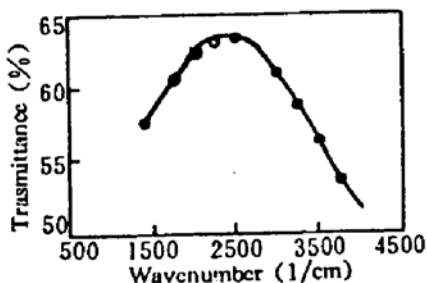


Fig. 1 The fitted transmittance curve of specimen D701. \circ represents the measured data

类金刚石薄膜样品 D701 的红外透射率用

HITACH. IRFFT. 红外傅里叶光谱仪测试, 测量范围为 $4000 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 。测量数据如图 1 所示。

3 类金刚石薄膜红外透过特性的数学模型

类金刚石薄膜沉积于硅基板上。实验表明类金刚石薄膜的表面具有一定的表面粗糙度, 而且随着沉积时间的加长, 薄膜厚度的增厚, 表面粗糙度也会增加, 这是由于晶粒由晶核逐渐生长形成较大颗粒 ($0.1 \sim 3 \mu\text{m}$) 的多晶薄膜所致。所以, 通常薄膜表面的粗糙度比薄膜/硅基板界面的粗糙度大得多, 因此在本文中, 把光在薄膜上、下表面的散射都归于在上表面的散射。

假设有一束单位振幅、波长为 λ 的红外光线正入射于金刚石薄膜/硅基板体系, 设类金刚石薄膜的光学复折射率为:

$$\hat{n}_1 = n_1 - ik, \quad (1)$$

式中 n_1 为薄膜的光学折射率, k 为薄膜的消光系数, 则薄膜的吸收系数为

$$\alpha = 4\pi k/\lambda. \quad (2)$$

当入射波 $\lambda \gg \sigma$ 时 (σ 为薄膜表面均方根粗糙度), 薄膜的振幅反射率与振幅透射率函数可用下列经验公式表示^[7]:

$$r'_{01} = r_{01} \exp[-2(s/\lambda)^2 n_0^2] \quad (3)$$

$$r'_{10} = r_{10} \exp[-2(s/\lambda)^2 n_1^2] \quad (4)$$

$$t'_{01} = t_{01} \exp[-(s/\lambda)^2 (n_1 - n_0)^2/2] \quad (5)$$

$$t'_{10} = t_{10} \exp[-(s/\lambda)^2 (n_0 - n_1)^2/2] \quad (6)$$

式中, $s = 2\pi\sigma$, r_{ij} 、 t_{ij} 为光从 i 介质入射到 j 介质中在光滑界面的振幅反射率和振幅透过率, r'_{ij} 、 t'_{ij} 为相应的光在粗糙表面的振幅反射率和振幅透射率, 当光通过厚度为 μm 量级的类金刚石薄膜时, 由于光线在薄膜上下表面多次反射振幅迭加的结果, 通过薄膜进入硅基板的光强透射率 $T_{a(\lambda)}$ 为

$$T_{a(\lambda)} = \frac{T'_{01} T_{12} A}{1 + R_{12} R_{10} A^2 + 2 \sqrt{R_{12} R_{10}} A \cos \varphi} \quad (7)$$

式中 $A = \exp(-\alpha t)$, $T_{ij} = |t_{ij}|^2$, $R_{ij} = |r_{ij}|^2$, $T'_{ij} = |t'_{ij}|^2$, $R'_{ij} = |r'_{ij}|^2$, $R_{ij} = R_{ji} = |r_{ij}|^2 = |r_{ji}|^2 = |(n_i - n_j)/(n_i + n_j)|^2$, $T_{ij} = 1 - R_{ij}$,

在厚度为 t 的薄膜内, 互相干涉的相邻两光线间的位相差 φ 为

$$\varphi = 4\pi n_1 t/\lambda. \quad (8)$$

考虑到光透过硅基板时光线在硅基板上下表面多次反射的光强迭加效应, 则实验实测到的透过上述类金刚石薄膜/硅基板体系的红外透射率函数为:

$$T(\lambda) = T_a T_n / (1 - R_s R_n) \quad (9)$$

式中 T_n 为光在硅基板后表面的光强透射率, R_n 为光在硅基板后表面的光强反射率, R_s 为光从硅基板射入类金刚石薄膜时的光强反射率,

$$R_s = \frac{R_{12} + R_{10} A^2 + 2 \sqrt{R_{10} R_{12}} A \cos \varphi}{1 + R_{10} R_{12} A^2 + 2 \sqrt{R_{10} R_{12}} A \cos \varphi}$$

4 类金刚石薄膜红外光学常数的最小二乘法计算机自动拟合

在第 3 节描述的数学模型中,待拟合的类金刚石薄膜的光学性质和几何物理量有红外折射率 $n_1(\lambda)$ 、吸收系数 $\alpha(\lambda)$ 、薄膜厚度 t , 和表面粗糙度 σ 。

根据上述数学模型,设计编制了一套非线性函数 $T(\lambda)$ 的最小二乘法计算机自动拟合薄膜性质的软件,其中待拟合的薄膜光学性质和几何性质的表达式为:红外折射率 $n_1(\lambda)$ 的表达式为 Cauchy 公式

$$n_1(\lambda) = A(1) + A(2)/\lambda^2, \quad (10)$$

吸收系数 $\alpha(\lambda)$ 的表达式为 Urbach 公式

$$\alpha(\lambda) = A(3)\exp [A(4)/\lambda], \quad (11)$$

薄膜厚度 $t = A(5)$,

薄膜表面的均方根粗糙度 $\sigma = A(6)$ 。

参数 $A(1) \sim A(6)$ 为待拟合的参数,而 $n_1(\lambda)$ 、 $\alpha(\lambda)$ 可由参数 $A(1) \sim A(4)$ 计算得到。

经计算机迭代拟合,最终拟合结果为:

$$A(1) = 3.0264 \mu\text{m}, \quad A(2) = 2.6150 \mu\text{m}^2, \quad A(3) = 0.1188 \times 10^4/\text{cm}, \\ A(4) = 0.7594 \mu\text{m}, \quad A(5) = 0.5732 \mu\text{m}, \quad A(6) = 0.0162 \mu\text{m}.$$

拟合精度为 1.7×10^{-3} 。

图 1 显示了拟合的红外透射率曲线,拟合曲线与实验数据符合良好。图 2 为由拟合的参数 $A(1)$ 、 $A(2)$ 据 Cauchy 公式计算得到的类金刚石薄膜 D701 的红外折射率曲线。图 3 为由拟合的参数 $A(3)$ 、 $A(4)$ 据 Urbach 公式计算得到的样品 D701 的吸收系数曲线。样品 D701 在制备过程中特制了一个由基板到类金刚石薄膜的台阶,经 α -step 仪测量得到 D701 的薄膜厚度为 $0.62 \mu\text{m}$,而拟合的厚度 $t = A(5) \approx 0.57 \mu\text{m}$,两者符合较好。

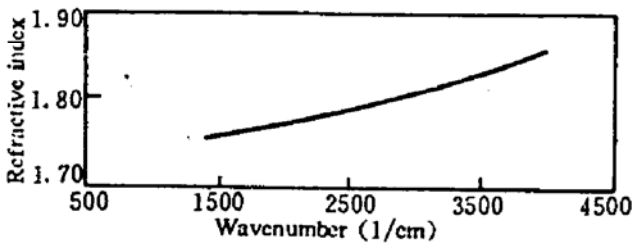


Fig. 2 Refractive index of specimen D701 calculated from fitted parameters $A(1)$, $A(2)$

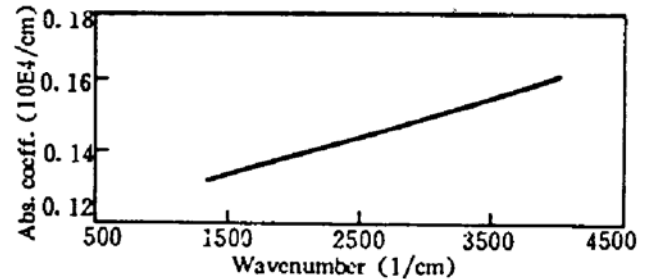


Fig. 3 Absorption coefficient of specimen D701 calculated from fitted parameters $A(3)$, $A(4)$

5 结论与讨论

用热灯丝化学气相沉积方法在硅基板上成功地制备了类金刚石薄膜。研究了类金刚石薄膜/硅基板体系的红外透过特性和薄膜的光学折射率、吸收系数、薄膜厚度和表面粗糙度之间的关系,建立了相应的数学模型。设计编制了一套多参数非线性函数最小二乘法的计算机自动拟合拟合软件,对样品 D701 的红外透过率曲线 $T(\lambda)$ 成功地进行了拟合,确定了样品的红外折射率 $n(\lambda)$ 、吸收系数 $\alpha(\lambda)$ 、薄膜厚度 t 及表面粗糙度 σ 。

薄膜表面的均方根粗糙度,经 α -step 仪测量为 $20 \sim 30 \text{ nm}$,而拟合得到的 σ 值为 16.2

nm。事实上,实测的 $T(\lambda)$ 值的波长范围为 $2.5 \mu\text{m} \sim 6 \mu\text{m}$, 即使在最短的波长 $\lambda = 2.5 \mu\text{m}$ 时, 表面粗糙度 $\sigma < 30 \text{ nm}$ 时引入的散射光损失已经可忽略不计, 因此, 此时拟合得到的 σ 值具有较大的偏差。但是必须指出, 当样品的 σ 变大时, 表面散射将导致较大的透射光 $T(\lambda)$ 的损失。可以预见, 此时表面粗糙度的拟合精度将提高。这一方面工作有待今后进行。

本方法与传统的利用 $T(\lambda)$ 极值包络线测定薄膜光学常数和厚度的方法相比具有快速、精确、数据处理量大的优点。 $T(\lambda)$ 曲线上的各个实验数据都参与拟合(而包络线法只有 $T(\lambda)$ 曲线上的极值点才参与拟合), 提高了薄膜光学常数和几何尺寸的测量精度, 在 AST 286 微机上拟合一条 $T(\lambda)$ 曲线, 仅需 5~10 min。

参 考 文 献

- [1] J. C. Angus, F. A. Buck, M. Sunkara *et al.*, Diamond growth at low pressures, *Materials Research*, Bulletin, 1989, 14(10): 38~47
- [2] W. A. Yarbrough, N. D. Rosen, L. J. Pilione *et al.*, CVD diamond as an IR and optical material. *Proc. SPIE*, 1989, 1146: 2~11
- [3] P. C. Yang, W. Zhu, J. T. Glass, Nucleation of oriented diamond films on nickel substrates. *J. Mater. Res.*, 1993, 8(8): 1773~1776
- [4] A. Feldman, H. P. R. Frederikes, Xuantong Ying, Thermal wave measurements of the thermal properties of CVD diamond. *Proc. SPIE*, 1989, 1146: 78~84
- [5] X. H. Wang, L. Pilione, W. Zhu *et al.*, Infrared optical properties of CVD diamond films. *J. Mater. Res.*, 1990, 5(11): 2345~2350
- [6] A. Grill, V. Patel, B. S. Meyerson, Optical and tribological properties of heat treated diamond-like carbon. *J. Mater. Res.*, 1990, 5(11): 2531~2537
- [7] A. J. Gatasman, R. H. Giles, J. Waldman, Optical properties of polycrystalline diamond films in the far-infrared. *Proc. SPIE*, 1990, 1325: 170~177

Curve Fitting to Determine IR Optical Constants of Diamond-Like Films

Song Qiang Xing Zongjin Shen Yuanhua Ying Xuantong

(State Key (Joint) Laboratory for Material Modification by Laser, Electron & Ion Beams
Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 13 July 1994)

Abstract A transmittance curve fitting method was used to determine the IR refractive index, absorption coefficient, thickness and surface roughness of diamond-like films. A mathematical model to calculate the transmittance function of diamond-like films on silicon substrate is introduced. The experimental measurement and curve fitting results are given.

Key words diamond-like film, IR optical constants, curve fitting.