

文章编号: 0253-2239(2003)08-0989-4

生长条件和退火对金刚石薄膜光学性质的影响*

马哲国 夏义本 王林军 方志军 张伟丽 张明龙

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 201800)

摘要: 提出一种分析微波等离子体化学气相沉积工艺条件对金刚石薄膜的组成和光学性质影响的方法。采用红外椭圆偏振光谱仪来分析 Si 衬底上金刚石薄膜的组成和光学性质, 研究微波等离子体化学气相沉积法生长条件和退火工艺对金刚石薄膜的消光系数和折射率的影响。实验表明金刚石薄膜中存在 C-H、C=C、O-H 和 C=O 键, 生长条件对薄膜中 C-H 和 C=C 键的含量及薄膜的折射率影响较大; 薄膜经过退火后薄膜的光学性质得到明显改善。

关键词: 薄膜光学; 微波等离子体化学气相沉积; 金刚石薄膜; 光学性质; 红外椭圆偏振光谱
中图分类号: O484.1 文献标识码: A

1 引 言

金刚石薄膜是一种很好的光学窗口材料。它的透光带很宽, 光吸收系数很小而且远红外区未显示出金刚石晶格振动引起的本征吸收。另外金刚石薄膜的抗辐射能力和耐化学腐蚀能力十分强, 使金刚石薄膜在窗口材料、球罩材料、增透膜材料和掩膜材料等光学领域具有广泛的应用空间^[1~6]。大多数目前正在使用中的红外窗口有 ZnS、ZnSe、镁铝尖石、蓝宝石和熔石英等材料, 虽然这些材料具有优异的红外透过性, 但有脆而易损坏的缺点。如果采用一层薄的金刚石薄膜保护层可解决这一不足, 现在很多红外光学窗口用高生长速度技术生长出的几个毫米厚的无支撑金刚石薄膜作成。总之, 在所有的红外光学材料中, 金刚石是目前能满足红外光学窗口所有要求的一种综合了透光性、耐热应力性并对水和固体粒子冲击具有高度耐久腐蚀性的材料。由于天然金刚石较昂贵, 人们对人工合成金刚石进行了大量研究, 微波等离子体化学气相沉积法(MPCVD)是众多金刚石薄膜生长方法中比较突出的一种。它可以在低温低压下比较经济地快速生长出高质量金刚石薄膜。但是, 与天然金刚石相比较, 人造金刚石存在着多种缺陷, 这是在膜的生长过程中形成的。因此, 研究金刚石薄膜生长条件对薄膜

光学性质的影响很有必要。

红外椭圆偏振光谱仪(IRSE)可以非破坏性并更灵敏地研究金刚石薄膜的组成和光学性质^[7]。消光系数和吸收系数分别是表征物体光吸收的微观物理量和宏观物理量, 通过研究消光系数同样可以研究薄膜的组成。正交实验法是研究和处理多因素的一种科学方法。正交实验法在实际经验和理论认识的基础上通过预先设计好的正交表可以选出具有代表性的实验, 对以较少的实验次数所取得的数据进行统计分析而得到满意的结果。本文通过设计一组正交实验并应用红外椭圆偏振光谱仪研究微波等离子体化学气相沉积法生长工艺的参量和退火对金刚石薄膜的消光系数和折射率的影响, 用于优化红外窗口材料金刚石薄膜的制备工艺。

2 实验部分

微波等离子体化学气相沉积法生长过程中对金刚石薄膜光学性质有影响的工艺参量很多, 但是最重要的是成核温度、生长温度和生长压强。而且这些参量近似相互独立, 所以本文设计了三个参量, 两种水平的 $L_4(2^3)$ 正交表格实验^[8]。实验中采用的微波等离子体化学气相沉积系统的微波频率为 2.45 GHz, 微波功率为 1000 W。衬底是 P 型(100)单晶硅。表 1 是常用的微波等离子体化学气相沉积法的工艺参量值。其中 Sample 表示各个样品不同的参量。表 2 表示 $L_4(2^3)$ 正交表格实验中各个样品的实验参量。

* 国家自然科学基金(60277024)、上海市科委重点项目、上海市青年科技启明星项目、上海市教委发展基金资助课题。

E-mail: ljwang@mail.shu.edu.cn

收稿日期: 2002-07-19; 收到修改稿日期: 2002-08-19

Table 1 Typical conditions for the deposition of diamond film on Si substrate by MPCVD method

	Carbonization	Nucleation	Growth
Substrate	930	Sample	Sample
temperature $T / ^\circ\text{C}$			
System pressure / ($1 \times 133.3 \text{ Pa}$)	30	20	Sample
Time / h	1	0.75	48
H_2/CH_4 ratio	2%	5%	1%

Table 2 Conditions used in the orthogonal experiments

Sample	1	2	3	4
Nucleation temperature / $^\circ\text{C}$	700	750	700	750
Growth temperature / $^\circ\text{C}$	800	800	750	750
Growth pressure / (133.3 Pa)	25	30	30	25

3 结果与讨论

3.1 生长条件对金刚石薄膜光学性质的影响

3.1.1 影响金刚石薄膜消光系数的因素

图 1 是消光系数随波长变化曲线。图 1 表明了对金刚石薄膜消光系数影响最大的是薄膜的成核温度。从成核温度的影响来说,样品 1 和样品 3,样品 2 和样品 4,分别表现出良好的相似性。此外样品 1 和样品 3 在 $3.6 \mu\text{m}$ 处表现出较强的吸收峰,对应于 C—C—H 键中 C—H 键的伸缩振动的吸收频率^[10]。说明在微波等离子体化学气相沉积法生长金刚石薄膜 750°C 成核时在金刚石薄膜中存在大量的 C—H 键。而在 700°C 成核时则 C—H 键相对较少。原因是 H 原子和 C 原子的再复合率 $R \propto T^{1/2}$, 薄膜中 H 原子的含量与反应气体中 H 原子浓度成正比^[9], 两种作用共同使温度升高时薄膜中 H 原子

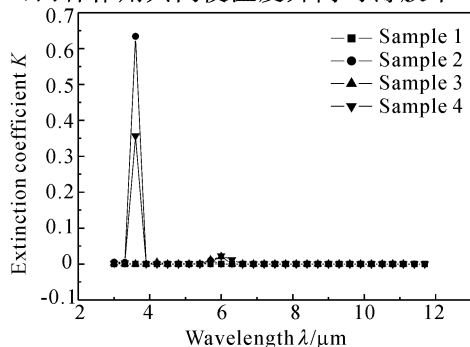


Fig. 1 Effect of orthogonal conditions on extinction coefficient of the diamond film

浓度也上升。图 1 还表明波长 $\lambda = 5.7 \mu\text{m}$ 处四个样品都表现出弱吸收,对应于 C=C 双键的吸收峰^[10]。图 1 表明在生长压强升高时反应气体 H 原子,薄膜中 C—H 键含量上升。温度升高时薄膜中 C=C 键的含量降低,这与低温时 C=C 键更易形成是一致的。

3.1.2 影响金刚石薄膜折射率的影响

图 2 是折射率随波长的变化曲线。图 2 表明对金刚石薄膜折射率有较大影响的是生长温度。从折射率的影响来说样品 1 和样品 2 的表现出良好的相似性。同样,样 3 和样品 4 也表现出良好的相似性。折射率波动的主要原因是薄膜厚度的波动和椭圆偏振光谱仪的有限分辨率引起的*。从原子力显微镜观察样品 1 的表面形貌时发现薄膜厚度波动的范围为 $\pm 1 \mu\text{m}$ 。

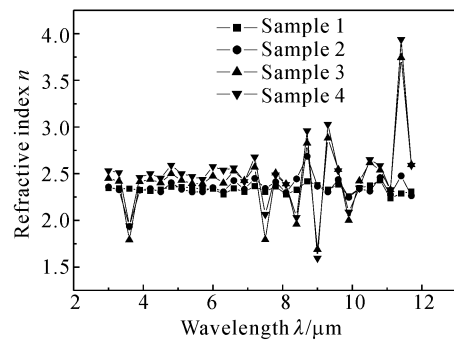


Fig. 2 Effect of orthogonal conditions on refractive index of the diamond film

生长温度为 750°C 时,与生长温度 800°C 时相比金刚石薄膜的折射率起伏较大。原因可以用沉积-迁移模型来解释:沉积过程中微波把甲烷的 C—H 键打断后 C 原子在 Si 衬底发生沉积。衬底温度较高时 C 原子的动能较大,能够在 Si 衬底上迁移的距离较长。这时生长的金刚石薄膜质量比较均匀,从而折射率的波动较小。 700°C 生长时, C 原子的能量不够克服薄膜生长的势垒, C 原子沉积出来就吸附在薄膜上,薄膜的混乱度是由无序状态的气体决定,所以薄膜的晶形较差。温度 800°C 时, C 原子沉积在衬底上后有足够的动能来克服薄膜生长的势

* 根据薄膜多次反射公式

$$2t = m\lambda/n$$

公式中 t 是薄膜的厚度, λ 是真空波长, m 是反射次数, n 是折射率, 所以有

$$n = m\lambda/2t$$

折射率的波动主要是因为薄膜厚度的变化 ($\pm 1 \mu\text{m}$) 和椭圆偏振光谱仪有限的分辨率引起的。

垒,能够在迁移过程中选择能量最低的位置,所以生长的金刚石薄膜晶相比较好,薄膜表面较平整,因此薄膜折射率值波动不大且更接近理想值。但是温度进一步升高到850 °C时,C原子的能量更大,这时迁移过程占据主要因素。即温度越高,熵S越大,混乱度越大,生长的薄膜含有较多的无定型的石墨相,薄膜折射率值起伏较大且会严重偏离理想值。

3.2 退火对金刚石薄膜光学性质的影响

样品在氮气的保护气氛下在500 °C下退火45 min,测量样品1在退火前后的折射率和消光系数的随波长的变化曲线如图3和图4所示。

3.2.1 退火对金刚石薄膜消光系数的影响

比较图3中样品1退火前后的消光系数的变化可以看出:由于在生长系统中存在大量的氢气和极少量的氧气,所以金刚石薄膜中存在O—H键、C—H键、C=O键和C=C键,分别对应于3.0 μm、3.3~3.6 μm、4.2 μm和5.7 μm处的吸收峰。虽然它们的吸收都很弱,退火后薄膜的光学性质仍得到明显的改善。样品在500 °C下退火45 min后,金刚石薄膜中氢、氧原子逸出,C—H键被C—C键所取代。高温退火引起的结构弛豫也使结构发生变化,碳原子发生重构,C=C键和C=O键向C—C单键转换。退火后k值在 $10^{-9} \sim 10^{-16}$ 数量级。根据公式

$$\alpha = \frac{2\omega k}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda},$$

公式中 α 是吸收系数, k 是消光系数。在 $\lambda = 3.0 \sim 12.0 \mu\text{m}$ 范围内 α 在 $10^{-5} \sim 10^{-12} \text{cm}^{-1}$ 范围。

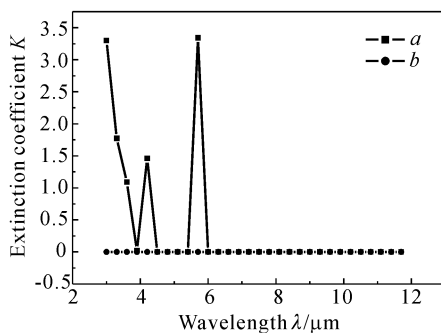


Fig. 3 Effect of annealing on the extinction coefficient.

(a) Before annealing; (b) After annealing

3.2.2 退火对金刚石薄膜折射率的影响

图4表明金刚石薄膜经过退火后,折射率上升,接近天然金刚石的折射率。原因是金刚石薄膜经过退火后,碳原子发生重构,晶界和杂质等缺陷减少。

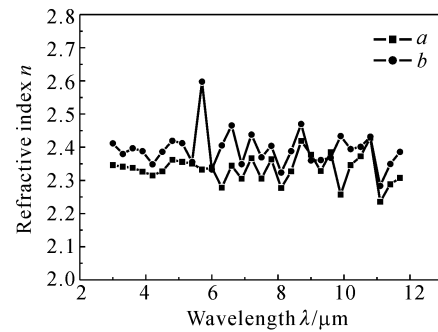


Fig. 4 Effect of annealing on the refractive index. (a) Before annealing; (b) After annealing

结论 微波等离子体化学气相沉积法生长金刚石薄膜的生长条件对金刚石薄膜的光学性质影响很大。其中成核时引入的C—H键在波长为3.5 μm处和生长过程中生成的C=C在波长为5.7 μm处引起金刚石薄膜对红外光有很大的吸收峰,而生长温度较低会引起金刚石薄膜的折射率很大的波动。较好的生长条件是成核温度700 °C,生长温度800 °C,生长压强3300 Pa。退火后金刚石薄膜的消光系数和折射率都有很大的改善,得到的金刚石薄膜的光学性质在 $\lambda = 3.0 \sim 12 \mu\text{m}$ 范围内吸收系数 α 在 $10^{-5} \sim 10^{-11} \text{cm}^{-1}$ 范围。

参 考 文 献

- 1 Silva F, Gicquel A, Tardieu A *et al.*. *Diamond and Related Materials*, 1996, **5**(3~5):338~344
- 2 Yin Z, Akkerman Z, Smith F W *et al.*. *Diamond and Related Materials*, 1997, **6**(1):153~158
- 3 McNamara K M, Scruggsand B E, Gleason K K. *Thin Solid Films*, 1994, **253**:157
- 4 Wang Lijun, Xia Yiben, Ju Jianhua *et al.*. Characterization of CVD diamond film/porous silicon composite. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2001, **21**(6): 753~756 (in Chinese)
- 5 Ying Xuantong, Shen Yuanhua, Xu Xinmin. A diamond near infrared antireflective filter window and its application. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2000, **20**(6):838~842 (in Chinese)
- 6 Fang Zhijun, Xia Yiben, Wang Linjun *et al.*. Study of the stress observed in diamond films on carbon-implanted alumina surface. *Acta Physica Sinica* (物理学报), 2003, **52**(4):1028~1033 (in Chinese)
- 7 Chen Yueli, Zhang Rongjun *et al.*. Design of an infrared spectroscopic ellipsometer using double-Fourier-transform method. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2001, **21**(6): 729~733 (in Chinese)
- 8 Zhou Zhi, Liu Jinguo. *Probability and Statistics* (概率论与数理统计), Beijing: Chinese Scientific and Technology Publishing House, 1997. 217 (in Chinese)

- 9 Molinari E, Polini R, Terranova M L. *J. Materials Research*, 1992, 7(7):1770~1778
 10 Yang Nanru. *Inorganic Materials Measure Technology*

(无机非金属材料测试方法). Wuhan: Wuhan Industry University Publishing House, 1994. 227 ~ 233 (in Chinese)

Effects of Growth Conditions and Annealing on Optical Properties of Diamond Film

Ma Zheguo Xia Yiben Wang Linjun Fang Zhijun Zhang Weili Zhang Minglong
 (School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 201800)
 (Received 19 July 2002; revised 19 August 2002)

Abstract: A technology of analyzing composition and optical properties of the diamond film deposited by MPCVD method is developed. Using infrared spectroscopic ellipsometer (IRSE) to analyze the composition and optical properties of the diamond film on Si substrate, the effect of different conditions of deposition process and annealing on the optical properties of the diamond film is studied. Experiments indicate that there are C—H bond, C=C bond, O—H bond and C=O bond in the diamond film. The growth conditions have an important effect on the content of C—H bond and C=C bond and refractive index of the diamond film. After annealing an obvious improvement of the optical properties of the diamond film is found.

Key words: film optics; microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD); diamond film; optical properties; infrared spectroscopic ellipsometer (IRSE)

《光学学报》重要通告

为了加快稿件的处理速度,促进期刊的电子化、网络化,本刊从 2003 年 5 月 1 日起一律采用电子邮件(E-mail)方式投稿。单位证明原件通过传统邮件方式寄过来。

未曾给《光学学报》编辑部留过电子邮件地址的《光学学报》审稿专家,请尽快把你们的电子邮件地址发给本刊编辑部,以便实行电子邮件方式审稿。

本刊的主网站是 <http://gxxb.chinajournal.net.cn>。网站上的“本刊动态”栏有以下内容,敬请广大作者、读者、审稿专家等各方面人士留意:

本刊最新的征稿简则——《光学学报》征稿简则(2003 年 7 月 1 日版);

《版权转让协议》

《光学学报》清样发送预告(每月刊登一次);

《光学学报》2002 年 22 卷第 6~12 期,2003 年 23 卷第 1 期~近期的目录(这对查找、阅读、引用《光学学报》近期的文章时是很方便的);

科技论文写作方面的信息;

以及其他紧急信息都可从本刊动态及时获得。

电 话:021-69918011, 69918428

E-mail:gxxb@mail.shcnc.ac.cn

传 真:021-69918011

注) 注) 注) 注) 注) 注)

《光学学报》编辑部
 2003 年 7 月 10 日