

文章编号:1004-4213(2011)10-1509-5

微喇曼和红外光谱法研究化学气相沉积金刚石 多晶膜结晶质量特性

顾利萍,唐春玖

(常熟理工学院 江苏省新型功能材料重点建设实验室;物理与电子工程学院,江苏 常熟 215500)

摘 要:研究了化学气相沉积多晶膜的宏观性能(颜色和透光性)与微观性能(结晶质量、相纯度和氢杂质含量)之间的关系,喇曼谱与金刚石膜中氢杂质含量(红外光谱测得)的关联性.给出了根据颜色和透明度来区分样本膜质量的实验依据,颜色较深的膜的结晶质量差、相纯度低、氢杂质含量高, $1\ 332\ \text{cm}^{-1}$ 金刚石特征喇曼峰强度低,半峰宽大.由于多晶膜生长不均匀性、多晶以及粗糙度的影响,生长面的微喇曼光谱随采样点变化会产生较大的偏差,而光滑生长界面的喇曼光谱随采样点的变化偏差较小,因此生长界面的喇曼光谱更能反映化学气相沉积法制备金刚石膜的整体质量.

关键词:结晶质量;多晶金刚石膜;傅里叶变换红外光谱;微喇曼;微波等离子体化学气相沉积法

中图分类号:O484

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20114010.1509

0 引言

多晶金刚石薄膜可通过多种化学气相沉积法(Cheical Vapor Deposition, CVD)制备得到,但无论何种生长方式(如热丝 CVD、微波等离子体 CVD 或直流电弧喷射 CVD 等),何种生长条件和生长参量(功率、压力、温度和甲烷浓度等),通常根据颜色或透明度把 CVD 金刚石薄膜分成三类:即高品质透明膜、中等质量灰色半透明膜和质量较差的黑色不透明膜.碳族中只有金刚石(sp^3 碳)是透明的,而 CVD 金刚石薄膜的深色来源于生长过程中形成的非金刚石相成分和 sp^2 碳^[1-2].研究表明,相同颜色和透明度的金刚石薄膜可以通过不同的生长条件、生长方法沉积得到,当金刚石薄膜具有相似的颜色和透明度时,其质量也差不多.因此,多晶金刚石膜的结晶质量可以通过比较样本的颜色和透明度来判定,而不去详细赘述它的具体生长条件;必需找出抛开具体的生长条件,只从金刚石薄膜的颜色和透明度来判断它的质量与常用的实验判断依据(如喇曼光谱、傅里叶变换红外光谱技术(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR))之间的关联.哈克等研究了直流电弧喷射 CVD 金刚石多晶膜样本的红外、喇曼和 X 射线光电子谱的特性,在不考虑具体生长条件的情况下,得出样本膜氢杂质含量(FTIR 测定)越高,颜色越深, $1\ 560\ \text{cm}^{-1}$ 非

金刚石峰越强, $1\ 332\ \text{cm}^{-1}$ 喇曼峰半峰宽越大的结论^[3].金刚石膜氢杂质含量和膜的色度、形貌和质量间的关系曾被初步报道^[4-5].

CVD 金刚石薄膜的质量一方面可通过等宏观测量来表征(透明度、热导率和电导率等);另一方面,膜质量也可以通过微观测量来表征(颗粒的缺陷和杂质,颗粒大小和颗粒间的非金刚石相杂质等).微观性质决定宏观性质,因此,研究多晶 CVD 金刚石薄膜微观性能和宏观性能之间的关系显得尤为重要.

喇曼光谱是测定 CVD 金刚石薄膜质量最常用的方法之一.很多文献中,常常通过研究生长面采样点的微喇曼光谱来讨论多晶金刚石薄膜性能,但是,由于多晶样本的生长特征和从中心到边缘的非均匀性(边缘效应),位于生长面采样点从中心到边缘变动时,微喇曼光谱变化很大^[6].考虑到金刚石薄膜 $1\ 332\ \text{cm}^{-1}$ 喇曼峰强度会随着激发光波长的减小而增强^[7],实验室一般都采用 $514\ \text{nm}$ 的氩离子激光,本文也采用相同激光源,为更全面地表征 CVD 金刚石膜的结晶质量,本文把生长面和生长界面的喇曼光谱结合起来进行对比分析研究.

制备过程中的碳源气体是富氢体系,则 H 是成品中的主要杂质成分. FTIR 是探测金刚石膜成键氢及组分、CVD 金刚石薄膜红外透射特性的主要手段^[8].文献[9-10]指出通过氢钝化可以提高膜的质

基金项目:国家自然科学基金(No. 10874021)和江苏省教育厅项目(No. 06kja43014)资助

第一作者:顾利萍(1970-),女,副教授,硕士,主要研究方向为凝聚态物理、复合材料和固体薄膜等. Email: gulp@cslg.cn

收稿日期:2010-11-12; **修回日期:**2011-02-18

量. 本文在撇开具体的生长条件下, 探讨了金刚石薄膜的微喇曼光谱表征和氢杂质含量红外光谱表征之间的关系, 通过比较样品的颜色和透明度来判定多晶金刚石膜的结晶质量提供了实验依据.

1 实验

实验样本沉积过程中, 采用(100) 异质方形硅衬底, ASTeX PDS-18 MPCVD 沉积设备, 成品膜硅衬底被 HF/HNO₃ 刻蚀得到测试样本. 其中样本 A₁、A₂ 和 A₃ 生长条件不同, B₁、B₂、B₃ 和 B₄ 沉积速率相同, 成核密度不同.

金刚石薄膜的微观形貌用扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 观察, 误差范围 10 μm 的微米计测量膜的厚度. Jobin Yvon T64000 微喇曼光谱仪, 功率 2 mW, 514.5 nm Ar⁺ 激发光波. IFS 66V 红外光谱仪, 400~4 000 cm⁻¹ 范围内分辨率 4 cm⁻¹. 标准样本为 IIa 型单晶金刚石, 喇曼峰半宽度为 2.3 cm⁻¹. 对于每个样品, 分别测量生长面和生长界面的 5 个采样点 (中心和四个角) 的喇曼光谱. 各样本的参量见表 1.

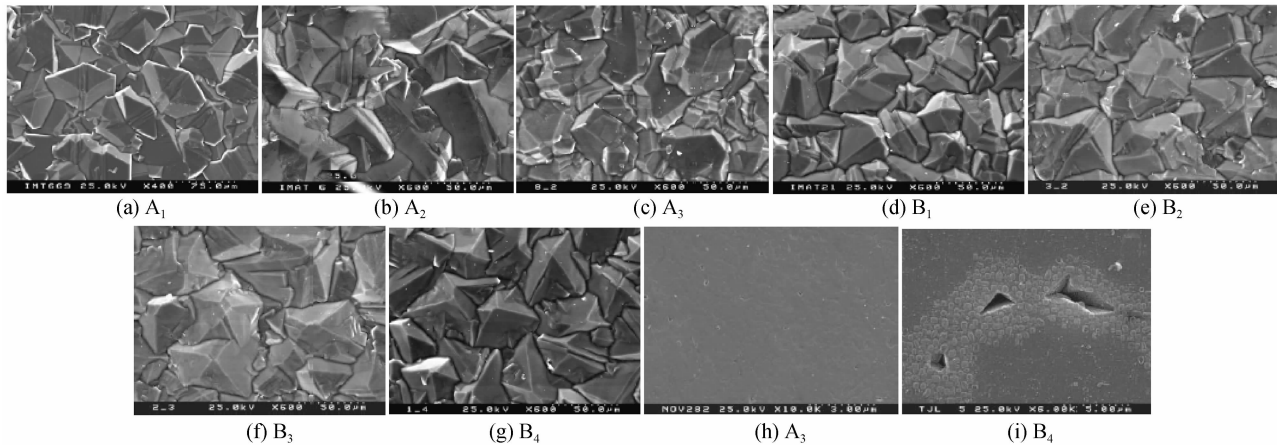


图 1 各样本生长面 SEM 图

Fig. 1 SEM micrographs of the growth surfaces of the samples

膜, 高成核密度 ($>10^8$ nuclei/cm²) 时, 被刻蚀后的金刚石成核面镜面一样光滑, 这里 A₁、A₂、B₁ 和 B₂ 成核面就非常光滑; 低成核密度 (大约 10^5 nuclei/cm²) 时, 成核面粗糙, 如 B₃ 和 B₄. 图中还给出了样本 A₃ 和 B₄ 成核面的 SEM 照片 (对应于图 3 中 (h) 和 (i)): 在生长起始阶段由于成核密度较低, 结晶颗粒未能凝聚贯通, 导致样本 B₄ 的成核面有一些空洞形成.

在白光下直接观察样本的颜色和透明度, 样本膜的色代码在表 1 中给出. 代码定义 Haque 等在文献中给出: 1 对应白透的高质量膜, 10 对应不透明的黑色膜. 必须指出: 这是直接肉眼观察样本的色度来定性区别样本膜的质量.

表 1 多晶金刚石薄膜各样本的色代码、氢含量 (FTIR 测得) 以及生长界面喇曼半峰宽 (FWHM) 平均值
Table 1 Some characteristics of the polycrystalline diamond films and the average FWHM of the diamond Raman peak measured on the smooth substrate side

Sample	Color code	Thickness /μm	H content /at%	FWHM /cm ⁻¹
A ₁ (a)	1	170	0.001 41	2.5
A ₂ (b)	3	226	0.002 08	5.3
A ₃ (c)	4	185	0.002 98	5.7
B ₁ (d)	6	214	0.004 66	7.0
B ₂ (e)	7	214	0.004 69	7.7
B ₃ (f)	8	220	0.005 48	8.0
B ₄ (g)	10	224	0.007 43	8.8

2 结果与讨论

2.1 形貌特征

图 1 给出了各样本 SEM 形貌, 图 1(a)~(g) 中, 出现了不同程度的锥形 {111} 面和方形 {100} 面. A₁、A₂ 和 A₃ 生长条件不同, 形貌有明显差别; B₁、B₂、B₃ 和 B₄ 生长条件相同, 成核密度不同, 形貌相似, 但二次成核不同. 通常, 在硅衬底上生长金刚石

2.2 金刚石膜的结晶质量表征: 生长面和成核生长界面的比较

实验中分别测量了各样本生长面和生长界面的多个采样点的喇曼半峰宽 (Full Width at Half Maximum, FWHM), 使其平均值和色代码之间建立函数关系, 如图 2. 显然, 金刚石膜的 FWHM 是金刚石膜的质量指标, 较小的 FWHM 值, 样本的质量越高. 从图 2 中可以看出, 不论是生长面或生长界面, FWHM 随着色代码的增加而增加, 样本 A₁ 两面采样面的 FWHM 小, 基本接近标准 IIa 样本值, 因此是所有测试样本中质量最高的膜, 图 2 中 A₂ 样本中心采样点的 FWHM 比 A₃ 小, 但是平均值却比 A₃ 高. A₂ 和 A₃ 质量显然比 A₁ 差, 但仅仅根据生长

面的喇曼光谱很难区分 A_2 和 A_3 质量的高低, B_1 至 B_4 , 同样的问题也出现了, 结合表 1, 可以看出这四个样本的平均 FWHM 非常接近, 中心采样点值低于平均值, plasma 边缘效应导致中心的质量高于边缘. 而且, 这 5 个采样点的 FWHM 值偏差比较大, 以致不能根据生长面的喇曼光谱来区分这几个样本的质量. 事实上, 它们的平均 FWHM 很接近(表 1), 顶部形貌也相似(图 1), 生长面也基本类似.

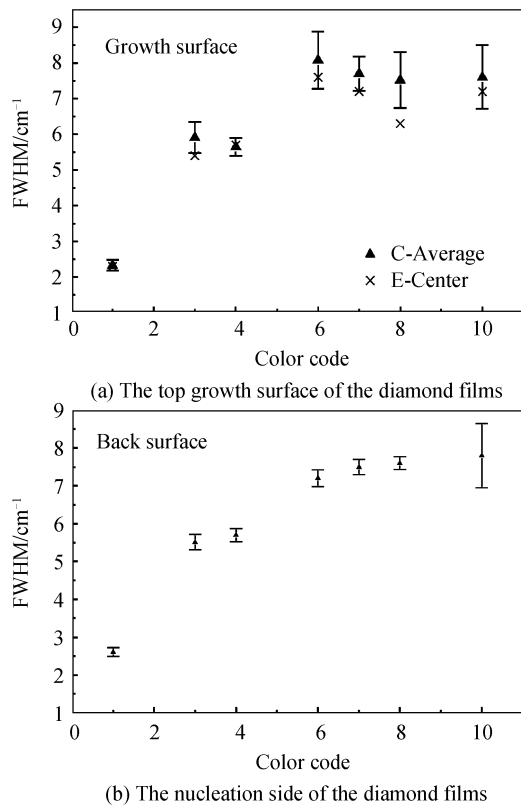


图 2 金刚石生长面和界面喇曼半峰宽和色代码关系
Fig. 2 The FWHMs measured on the top growth surface and nucleation side of the diamond films as a function of their color code

图 2(b) 给出了生长界面的喇曼半峰宽, 发现其偏差明显比生长面小, 除了样本 B_4 偏差还是较大以外, 色代码和 FWHM 关系比较清晰: FWHM 越大, 色代码越大.

生长面和生长界面的喇曼光谱不一致的原因和生长界面的颗粒和粗糙度相对较小有关. 通常, 高成核密度的 A_3 样本(图 1(h)), 生长界面颗粒小于 $0.2 \mu\text{m}$, 而较低成核密度的样本 B_4 (图 1(i)), 其生长界面颗粒相对较大, 但是仍然小于 $0.5 \mu\text{m}$, 在微米范围内, 生长界面光滑. 而生长面的结晶颗粒介于 $10 \sim 70 \mu\text{m}$, 表面粗糙度(Root Mean Squared, RMS)大于 $3 \mu\text{m}$. 因此, 对于微喇曼测量, 激光光斑(直径约 $1 \mu\text{m}$)远小于膜生长面的结晶颗粒尺度, 生长面的 FWHM 依赖于采样点的位置, 当采样点位于(111)面、(100)面或者大晶粒间的晶界, FWHM

值随之变化, 则不同取样点的结晶质量就出现了偏差. 对于生长界面, 喇曼样本点比平均晶粒尺寸大, 则微喇曼效果类似于宏观喇曼. 当成核不均匀或者成核密度低时, 生长界面粗糙, 存在空洞, 这样的样本点也会导致喇曼数据比较分散(如图 1(i)), B_4 样本膜的 FWHM 的偏差较大(图 2(b)). 因此, 生长界面的喇曼半峰宽(FWHM)能较好反映膜的质量以及成核均匀度.

综上所述, 虽然以往文献都根据生长面的喇曼谱可以判断结晶膜的质量, 但是当薄膜的形貌相似或质量非常接近时, 单凭借生长面的喇曼光谱很难区别结晶质量, 而结合生长界面喇曼谱可以区分这些膜的质量差别.

考虑到膜中的非金刚石相成分的存在(特别是生长界面), 根据生长界面的喇曼光谱, 图 3 给出了相应的结晶质量因子 R 和色代码的关系. 发现 R 随着色代码的增加而减小. 图 4 给出了各样本成核面金刚石特征喇曼峰: 峰值从高到低分别为样本 $A_1 \sim B_4$ 的喇曼光谱; 峰值越高, 喇曼峰半宽度(FWHM 值见表 1)越小, 相对于 1332 cm^{-1} 喇曼位移也越小, 质量就越高. 由此, FWHM 的平均值和质量因子(考虑了生长界面存在非金刚石成分)能够被用来区分形貌相似或质量非常接近的薄膜. 生长面和生

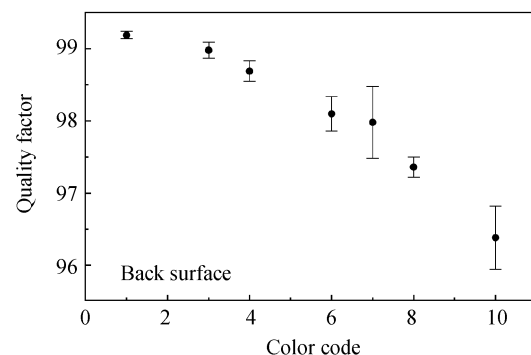


图 3 结晶质量因子和色代码关系
Fig. 3 Crystalline quality factor of the diamond films as a function of their color code

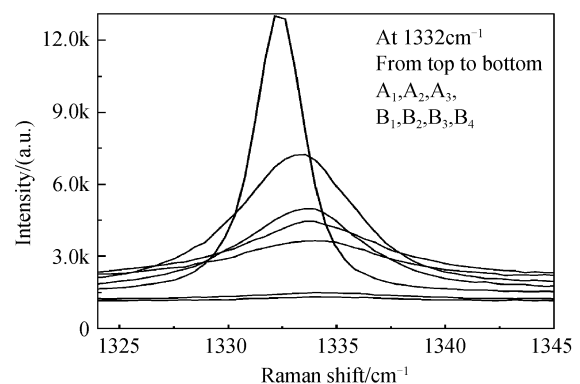


图 4 金刚石膜生长界面中心的喇曼峰
Fig. 4 The diamond Raman peak measured on the center of the substrate side of the diamond films

长界面的喇曼峰半峰宽、结晶质量因子 R 和色代码之间的关系表明,根据颜色和透明度来区分结晶膜的质量结果是一致的。

2.3 CVD 金刚石膜氢含量的红外光谱表征

FTIR 是探测金刚石膜成键氢及其组分的有效手段,图 5 给出了多晶金刚石薄膜红外透射谱.透射率从高到低 $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 处分别为样本 $A_1 \sim B_4$ 的红外光谱图.尽管纯金刚石在红外范围内是透明的,由于制备得到的多晶金刚石膜表面比较粗糙(RMS 大约为几微米)导致光散射,颗粒边界的非金刚石相导致光吸收,使得透射率显著下降.所有的薄膜样本都呈现金刚石本征吸收(双声子吸收区 $1\ 330 \sim 2\ 660\ \text{cm}^{-1}$)和氢杂质的 C-H 伸缩相关的三声子吸收区($2\ 800 \sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$),由于这些样本膜的外形貌、结晶质量和缺陷不同,它们在 C-H 吸收带表现出了相当大的差异。

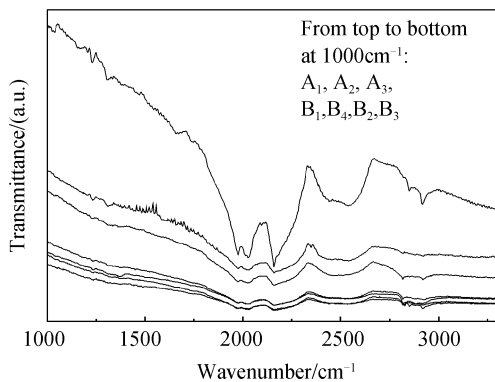


图 5 多晶金刚石膜的 FTIR 透射光谱
Fig. 5 The FTIR transmission spectra of the as-grown polycrystalline diamond films

氢杂质含量正比于 C-H 伸缩吸收带强度^[11],根据 R. Erz 等给出的公式,由 C-H 伸缩吸收带强度对金刚石薄膜的氢含量进行半定量分析,见表 1。

2.4 金刚石膜的质量和氢杂质含量的相关性

金刚石薄膜氢杂质含量和色代码、结晶质量之间的关系由图 6 和图 7 给出.结合表 1 可以看出:颜

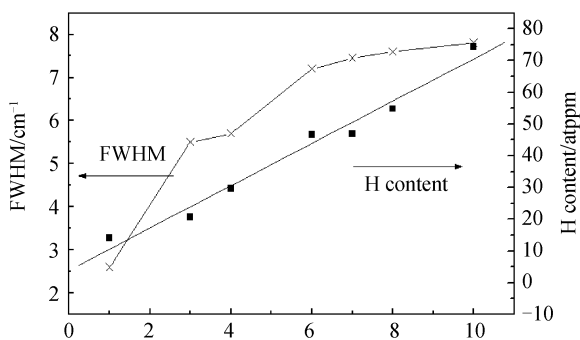


图 6 样本膜氢含量与喇曼半峰宽和色代码关系
Fig. 6 The hydrogen content and the FWHM of the diamond Raman peak as a function of their color code

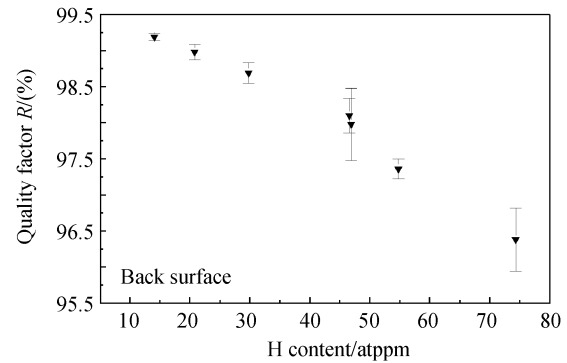


图 7 金刚石膜氢杂质含量和结晶质量因子关系
Fig. 7 The hydrogen impurity content as a function of the crystalline quality factor R of the diamond films

色暗透明度低的膜,氢杂质含量高,喇曼峰半宽度大,结晶质量低, $1\ 332\ \text{cm}^{-1}$ 喇曼峰强度低。

金刚石膜的质量依赖于成核情况和具体生长条件.样本 A_1 、 A_2 和 A_3 质量差别主要来源于不同的生长条件. B_1 至 B_4 的 SEM 照片显示出类似的顶部形貌,但生长界面不同,主要原因是金刚石薄膜生长前期的成核密度不同:较低成核密度导致生长界面更粗糙、缺陷更多、氢杂质更多^[12].通常,生长界面的氢杂质含量比生长面高:在金刚石膜的沉积过程初期,晶粒尺寸较小,氢进入金刚石膜机会增多,氢成分就相应增加.缺陷较多、非金刚石成分较高、氢含量较高的薄膜意味着在能带中出现杂质能级散射入射光导致膜透明度降低.这可以定性解释采用生长界面的喇曼光谱能更细致地反映多晶金刚石膜的质量,并且喇曼光谱、膜的氢杂质含量和色代码相关联:氢杂质越多,金刚石薄膜的质量越低,透明度越低,颜色越深。

Haque^[3]等用宏喇曼仅对膜的生长面进行了测量和表征,得出氢含量越高,膜越暗, $1\ 332\ \text{cm}^{-1}$ 处 FWHM 值越低和结论.该文献和本文的工作都没有强调具体的生长条件,因此:由氢气/甲烷气体混合系统制备的大颗粒多晶金刚石薄膜的质量,可以凭借肉眼观察膜的颜色和透明度来区分是有实验依据的。

3 结论

根据不同的 CVD 多晶金刚石薄膜样本的微喇曼和红外光谱,研究了膜的结晶质量氢杂质含量之间的关系,结果表明:由于生长面晶粒尺寸和表面粗糙度较大,不同采样点的微喇曼光谱偏差较大.而生长界面的颗粒以及粗糙度较生长面小,不同采样点的微喇曼光谱偏差较小,因此考察多晶金刚石膜的生长界面的微喇曼光谱,更加能反映膜的整体质量。

金刚石薄膜生长界面的喇曼峰半宽度和膜的结

晶质量与被红外光谱表征的氢含量相关联. 对于金刚石膜样本,可以撇开金刚石薄膜的具体生长条件,根据颜色和透明度来目测膜的质量是有实验依据的. 颜色越深,质量越低,氢含量越高,1 332 cm^{-1} 喇曼峰强度越低,半宽度越大,质量因子越小.

参考文献

- [1] BUTLER J E, MANKELEVICH Y A, CHEESMAN A, *et al.* Understanding the chemical vapor deposition of diamond: recent progress [J]. *J Phys: Condens Matter*, 2009, **21**: 364201(20pp).
- [2] LIU Li-li, DENG Yu-fu. Propertites of field emission from diamond film grown by expitaxy method[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, **38**(6): 1349-1352.
刘丽丽,邓玉福. 外延法生长金刚石薄膜场发射特性研究[J]. 光子学报, 2009, **38**(6): 1349-1352.
- [3] HAQUE M S, NASEEM H A, SHULTZ J L, *et al.* Comparison of infrared, Raman, photoluminescence, and x-ray photoelectron spectroscopy for characterizing arc-jet-deposited diamond films [J]. *J Appl Phys*, 1998, **83**(8): 4421-4429.
- [4] TANG C J, NEVES A J, CARMO M C. Characterization of chemical vapor deposited diamond films: correlation between hydrogen incorporation and film morphology and quality[J]. *J Phys: Condens Matter*, 2005, **17**: 1687-1695.
- [5] DU Kang, XV Wei, HE Zhong-xin, *et al.* The influence of hydrogen concentration on the chromaticity of MPCVD diamond films [J]. *Journal of Light Scattering*, 2009, **21**(2): 152-156.
- 杜康,徐伟,贺中信,等. 氢气浓度对 MPCVD 金刚石膜色度的影响[J]. 光散射学报, 2009, **21**(2): 152-156.
- [6] HAOUNI A, MERMOUX M, MARCUS B, *et al.* Confocal Raman imaging for the analysis of CVD diamond films [J]. *Diamond Relat Mater*, 1999, **8**(2-5): 657-662.
- [7] MOSSBRUCKER J, ASMUSSEN J. 3-D determination of the location and absolute amount of $\text{sp}^{(2)}$ and $\text{sp}^{(3)}$ bound carbon and stress components in CVD diamond films using multi-color polarized Raman spectroscopy [J]. *Diamond Relat Mater*, 1999, **8**(2-5): 663-667.
- [8] LI B, HAN B, LU X Y, *et al.* IR transmittance of large-sized free-standing transparent diamond films prepared by MWPCVD [J]. *New Carbon Materials*, 2008, **23**(3): 245-249.
- [9] YAN Y F, LI J B, WEI S H, *et al.* Possible approach to overcome the doping asymmetry in wideband gap semiconductors [J]. *Phys Rev Lett*, 2007, **98**: 135506(3pp).
- [10] YAN C X, DAI Y, LONG R, *et al.* Effect of excess hydrogen on the electronic properties of passivated diamond [J]. *J Phys Chem Solids*, 2009, **70**(2): 307-311.
- [11] ERZ R, JUNG K, EHRHARDT H, *et al.* Investigation of boron and hydrogen concentrations in p-type diamond films by infrared spectroscopy [J]. *Diamond Relat Mater*, 1995, **4**(4): 469-472.
- [12] TANG C J, NEVES A J, FERNANDES A J S. Influence of nucleation on hydrogen incorporation in CVD diamond films [J]. *Diamond and Related Materials*, 2002, **11**(3-6): 527-531.

Optical Characterization of Chemical Vapor Deposited Large-grained Polycrystalline Diamond Films by Raman and Infrared Spectroscopy

GU Li-ping, TANG Chun-jiu

(Jiangsu Key Laboratory for Advanced Functional Materials; Department of Physics, Changshu Institute of Technology, Changshu, Jiangsu 215500, China)

Abstract: The relation between macro-properties and micro-quantities of the large-grained polycrystalline chemical vapour deposited diamond films was investigated. Considering the growth non-uniformity, the micro-Raman spectra measured on the top growth surface show large variation from spot to spot. Whereas, the micro-Raman spectra taken on the fine-grained smooth interface of the diamond films show that small deviation and generally can represent the overall quality of the large-grained polycrystalline diamond films, and correlate well with hydrogen content of the film measured by Fourier-transform infrared spectroscopy. It can be concluded that a diamond film with darker color or lower transparency has lower quality and lower phase purity characterized by the larger full width at half maximum (FWHM) and lower intensity of the diamond Raman peak around 1 332 cm^{-1} .

Key words: Crystalline quality; Polycrystalline diamond films; Fourier transform infrared spectroscopy; Micro-Raman spectroscopy; Chemical vapor deposition