

金刚石薄膜的红外椭圆偏振光谱研究^{*}

沈沪江[†] 王林军 方志军 张明龙 杨莹 汪琳 夏义本

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 201800)

(2003 年 6 月 24 日收到, 2003 年 9 月 17 日收到修改稿)

采用红外椭圆偏振光谱对微波等离子体化学气相沉积法(MPCVD)和热丝化学气相沉积法(HFCVD)制备的金刚石薄膜在红外波长范围(2.5—12.5 μm)的光学参数进行了测量. 建立了不同的光学模型, 且在模型中采用 Bruggeman 有效介质近似方法综合考虑了薄膜表面和界面的椭偏效应. 结果表明, MPCVD 金刚石膜的椭偏数据在模型引入了厚度为 77.5nm 的硅表面氧化层、HFCVD 金刚石膜引入 879nm 粗糙层之后能得到很好的拟合. 最后对两种模型下金刚石薄膜的折射率和消光系数进行了计算, 表明 MPCVD 金刚石薄膜的红外光学质量明显优于 HFCVD 金刚石薄膜.

关键词: 金刚石薄膜, 红外椭圆偏振光谱, 光学参数, 有效介质近似

PACC: 8120V, 0760E, 7820, 0260

1. 引言

金刚石薄膜是一种近年来获得广泛重视和迅速发展新材料. 由于具有良好的透光性、耐磨性和耐化学腐蚀性, 使金刚石膜成为最理想的光学窗口材料和光学部件涂层材料^[1-5]. 由于天然金刚石昂贵, 人们对人工合成金刚石引起了极大兴趣, 微波等离子体化学气相沉积法(MPCVD)和热丝化学气相沉积法(HFCVD)是众多生长方法中比较突出的两种. 由于金刚石薄膜的光学参数强烈地依赖于制备方法和工艺条件, 并表现出明显的离散性. 因此, 如何准确、快速测量其光学参量一直是金刚石薄膜研究中的一个重要课题. 椭圆偏振光谱法由于具有较高的精度和灵敏度, 而且测试方便, 对样品无损伤, 在光学薄膜的研究中受到极大的关注^[6].

本文利用 NS-IRSE-1 型红外椭圆偏振光谱仪(2.5—12.5 μm)测量并比较了由 MPCVD 和 HFCVD 两种方法生长的金刚石薄膜在红外波段的光学参量, 考虑到薄膜表面粗糙度和衬底与薄膜间过渡层等微结构的影响, 建立了适当的模型, 用 Levenberg-Marquardt 算法^[7]进行了非线性拟合并与测量数据相拟合, 得到了较为满意的实验结果. 最后对薄膜的折

射率和消光系数的计算表明, 本实验室制备的 MPCVD 金刚石薄膜的红外光学质量明显优于 HFCVD 金刚石薄膜.

2. 实 验

本文采用两种方法在硅衬底上沉积金刚石薄膜. 衬底为 p 型(100)单晶硅.

MPCVD 生长金刚石膜系统的微波频率为 2.45GHz, 功率 1000W. 生长条件参见表 1. 薄膜的拉曼光谱如图 1 所示, 在 1332 cm^{-1} 处相对尖锐的峰对应于金刚石相中的 SP^3 键和在 1545 cm^{-1} 处相当小的馒头峰表示非晶态碳相中的 SP^2 键, 这表明了金刚石薄膜主要由 SP^3 碳相构成, 但也包含极少量的 SP^2 碳相, 金刚石薄膜质量相当好.

表 1 MPCVD 金刚石薄膜生长条件

	碳化期	成核期	生长期
衬底温度/ $^{\circ}\text{C}$	930	700	800
系统压强/133Pa	30	20	25
时间/h	1	0.75	25
$\text{H}_2/\text{CH}_4/\%$	2	5	1

^{*} 国家自然科学基金(批准号 60277024)、上海市科委重点项目和上海市青年科技启明星项目资助的课题.

[†] E-mail: sissyshj@sohu.com; 电话: 021-69980008.

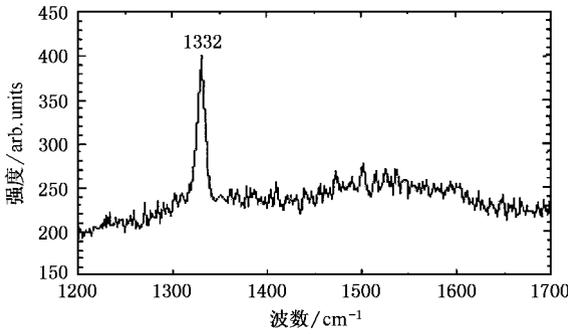


图1 MPCVD 金刚石薄膜的拉曼光谱

HFCVD 生长金刚石薄膜的具体条件及表面形貌详见文献 [8], 其中系统压强为 3.8kPa, 乙醇的体积百分比保持在 0.8%. 衬底温度控制在 780℃ 左右.

样品的椭圆偏测量是在 NS-IRSE-1 型红外椭圆偏振光谱仪上完成的. 工作波长在 2.5—12.5μm 范围, 分辨率为 4cm⁻¹, 入射角为 68°, 入射角控制精度优于 0.001°/脉冲. 样品准直度优于 0.01°.

3. 光学参数拟合模型的确定

对于硅衬底材料而言, 可直接采用其相应体材料的文献值作为初始参数. 文中所采用的金刚石膜层除了金刚石相之外基本无其他相存在, 且比较厚, 故也可直接采用相应的文献值作为初始参数. 但是, 由于薄膜的上下表面存在大量的空隙和其他杂质, 其光学性质与相应的体材料存在较大的差异, 故不能直接用它们相应的体材料数据作为初始参数. 目前, 在确定这些与体材料结构和组成存在较大差异

的特殊层的光学参数时, 最常用的方法是等效介质近似方法 (effective medium approximation, EMA)^[9]. 该方法将这些特殊层视为含有不同组分的复合材料, 而表现出的光学性质是其所有组分综合作用的结果, 且这种综合作用可以表示为

$$\frac{\epsilon - \epsilon_h}{\epsilon + Y\epsilon_h} = \sum_{j=1}^m f_j \frac{\epsilon_j - \epsilon_h}{\epsilon_j + Y\epsilon_h}, \quad Y = \frac{1}{D} - 1 \quad (1)$$

其中 ϵ_j 和 f_j 分别表示各组分的介电常数和质量百分比; ϵ_h 表示主体材料的介电常数; ϵ 表示整个材料所表现出的总介电常数; D 为反映薄膜微观结构的退极化因子. 基于薄膜的 SEM 照片, 本文假设薄膜微观结构为球形, 故有 $D = 1/3$. 根据对主体材料 ϵ_h 选取的不同, 可将 EMA 方法大致分为三类: 1) Maxwell-Garnet EMA^[10], 它将第一种组分作为主体材料, 即 $\epsilon_h = \epsilon_1$, 它适用于主体材料完全将其他组分包围的情况, 如金属陶瓷合金; 2) Lorenz-Lorenz EMA^[11], 它认为空隙是主体材料, 即 $\epsilon_h = 1$; 3) Bruggeman EMA^[9], 它将整个介质作为主体材料, 即 $\epsilon_h = \epsilon$, 该方法适合用于表征表面粗糙层和界面过渡层的光学参数. 本文也将采用该方法来计算表面粗糙层和界面过渡层对椭圆偏数据的影响.

实验中采用 Levenberg-Marquardt 算法^[7]对金刚石薄膜参数进行拟合, 计算过程中测量值与理论值的拟合程度由该模型对应的均方根误差 (root mean squared error, RMSE) 给出

$$RMSE = \left\{ \sum_{j=1}^n [|Y_{exp_j} - Y_{cal_j}|^2 \times weight_j] \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

其中 $weight_j$ 为每一组分的质量百分比.

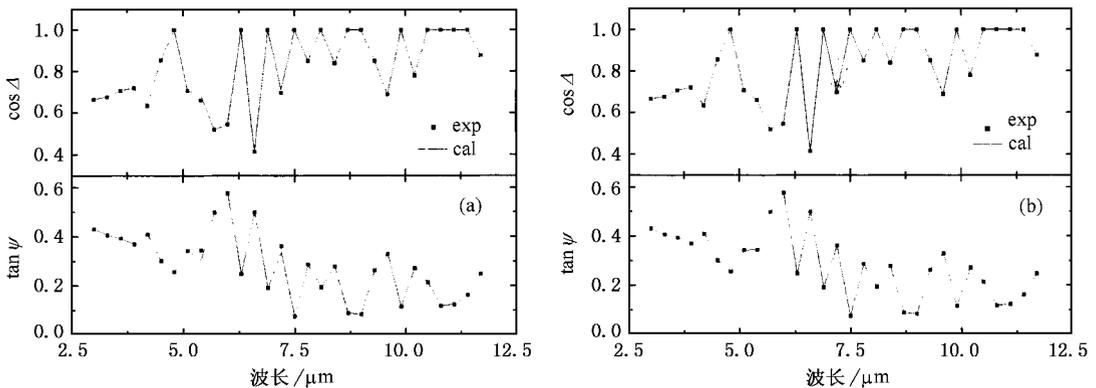


图2 用两种模型拟合 MPCVD 薄膜所得的计算值与测量值的比较 (a)模型 1(Si | Diamond) (b)模型 2(Si | SiO₂ | Diamond)

3.1. MPCVD 生长的金刚石薄膜的拟合模型

首先采用最简单的双层结构模型 1:硅|金刚石,即半无限厚的硅衬底上覆盖一层金刚石薄膜.从图 2(a)可以看出,模型 1 的计算值与测量值之间存在差异,表明在模型中需要进一步引入其他子层.由于硅衬底上不可避免地要发生氧化,故我们在模型 1 的基础上,在硅衬底的表面引入一层原位氧化层,则有模型 2:硅|二氧化硅|金刚石.图 2(b)是模型 2 的计算值与实验值的对比.从图中可以看出,拟合结果有很大的改善, RMSE 从 0.1202 下降到 0.0015.这说明在硅衬底表面存在一层厚度约为 77.5nm 的二氧化硅层.这一点对优化金刚石膜的制备工艺条件很有借鉴作用,在制备过程中可适当延长硅片在氢氟酸溶液中的超声清洗时间以及氢等离子体刻蚀时间,以减低氧化层厚度,改善界面质量.同时如此低的 RMSE 也表明应用模型 2 的拟合结果与实验值相当吻合.以上两种模型的拟合结果及相应的 RMSE 在表 2 中作了总结.

表 2 MPCVD 薄膜的两种不同模型的拟合结果和 RMSE

模型	$d_{\text{diamond}}/\text{nm}$	$d_{\text{SiO}_2}/\text{nm}$	RMSE
1	24099	—	0.1202
2	22388	77.5	0.0015

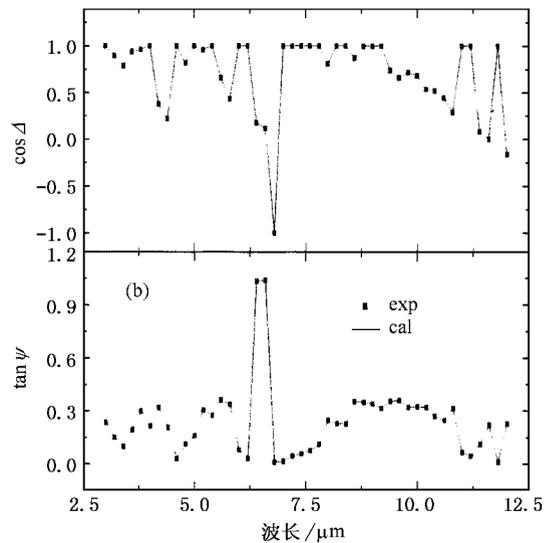
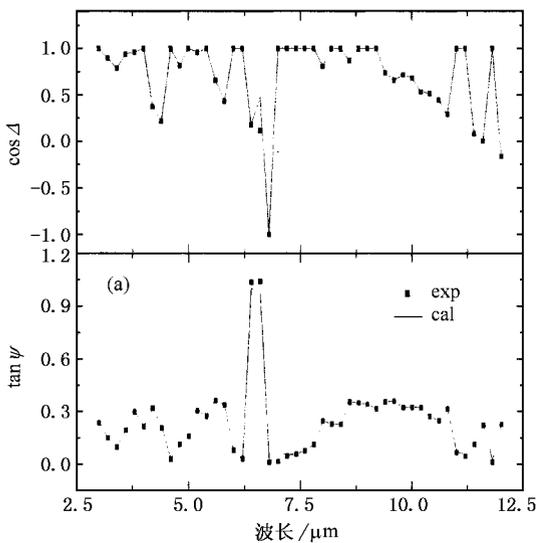


图 3 用两种模型拟合 HFCVD 薄膜所得的计算值与测量值的比较 (a)模型 2 (Si|SiO₂|Diamond) (b)模型 3 (Si|Diamond|(Diamond + Void))

表 3 HFCVD 薄膜两种不同模型的拟合结果和 RMSE

模型	$d_{\text{diamond}}/\text{nm}$	$D_{\text{SiO}_2}/\text{nm}$	$d_{\text{surface}}/\text{nm}$	RMSE
2	12709	9.75	—	1.0197
3	12476	—	879	0.00207

3.2. HFCVD 金刚石薄膜的拟合模型

对于 HFCVD 金刚石薄膜的拟合,先采用模型 2:硅|二氧化硅|金刚石.从图 3(a)可以看出,模型 2 的计算值与测量值之间存在较大的差异, RMSE 为 1.0197.这主要是由于 HFCVD 金刚石膜与衬底间氧化硅层太薄(9.75nm),远小于测量所用波长,因而对计算结果影响甚微.该结果与 F. Ferrieu 等人报道的数据吻合^[11],同时也表明非常薄的氧化硅子层在模型中是可有可无的.既然氧化硅层不能解释计算值与测量值之间的分歧,那么必然有其他原因.所以,我们在模型 3 中考虑了金刚石膜表面粗糙度的影响,即把金刚石膜的近表面单列一层,该层是金刚石和空隙的复合体,并采用 Bruggeman EMA 对表面层中空隙组分及表面层厚度进行了计算.同时,因为氧化硅层对计算结果影响不大,为了简化计算,将该层从模型中省去,即模型 3:硅|金刚石|(金刚石+空隙).图 3(b)为模型 3 的拟合结果.从图中可以看出,采用该模型的计算结果与实验值十分吻合 (RMSE 下降到 0.00207),且得出表面层厚度为 879nm.这说明 HFCVD 法获得的金刚石薄膜的表面平整度差.以上二种模型的拟合结果及相应的 RMSE 在表 3 中作了总结.

4. 折射率和消光系数的计算

椭圆偏振光谱术通过测量偏振方向平行(\vec{r}_p)

与垂直(\tilde{r}_s)于入射面方向反射系数之比

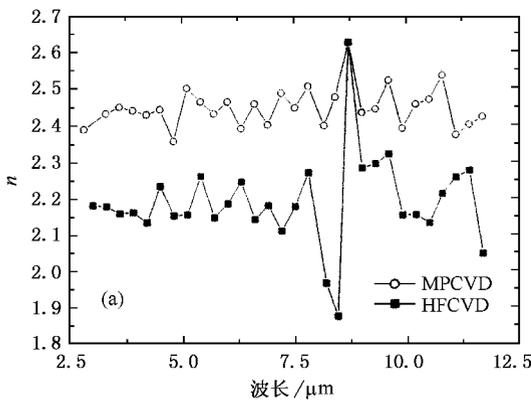
$$\rho = \tilde{r}_p / \tilde{r}_s = r_p / r_s \exp(i\Delta) = \tan \Psi \exp(i\Delta) \quad (3)$$

来确定椭圆偏振参数 Ψ 和 Δ 。根据这两个参数并根据复介电常数 $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$, 得到折射率 n 和消光系数 k 分别为

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} + \epsilon_1}, k = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} - \epsilon_1} \quad (4)$$

这里 ϵ_1 和 ϵ_2 是复介电函数 ϵ 的实部和虚部^[12]。

我们按照以上公式,用 MPCVD 薄膜的第二种拟合结果和 HFCVD 薄膜的第三种拟合结果,分别计算了两种薄膜的 n 和 k 值(如图 4 所示)。可知,



MPCVD 薄膜的折射率在 2.5—12.5 μm 波长范围内变化不大,平均值为 2.44,与理想金刚石的折射率(2.42)非常接近;同时,几乎为零(10^{-14} 数量级)的消光系数表明薄膜对红外波段(2.5—12.5 μm)是透明的。而和 MPCVD 薄膜的计算结果相比,HFCVD 法薄膜的 n 值较小(平均值为 2.19),且波动范围很大,消光系数值高近十个数量级(在 10^0 到 10^{-2} 之间)。说明 HFCVD 法生长的金刚石薄膜的光学性质远不如 MPCVD 法生长的薄膜好。这些不仅说明拟合模型选择得正确,同时也表明由本实验室用 MPCVD 方法制备的金刚石薄膜具有较好的光学性质。

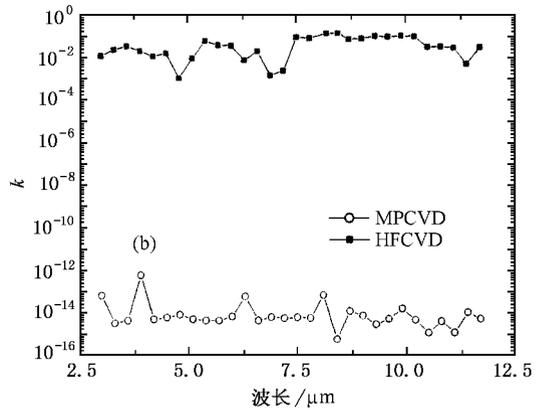


图 4 计算所得的 MPCVD 和 HFCVD 薄膜的(a) n 值和(b) k 值

5. 结 论

本文采用不同的光学参数拟合模型对由 MPCVD 和 HFCVD 两种方法生长的硅衬底金刚石薄膜的椭圆参数进行了拟合,并在模型中采用 Bruggeman 有效介质近似方法(Bruggeman EMA)综合考虑了薄膜表面和界面的椭圆效应。通过对各种不同拟合模型的对比表明,要获得较好的计算结果,本

文制备的 MPCVD 金刚石薄膜必须考虑 77.5nm 厚的硅表面氧化层,而 HFCVD 金刚石薄膜则需考虑 879nm 的表面粗糙层。

对 MPCVD 薄膜的折射率和消光系数的计算表明,采用模型(硅|二氧化硅|金刚石)计算出的薄膜的折射率值与理想金刚石(2.42)非常接近。消光系数几乎为零(10^{-14} 数量级)表明本文制备的 MPCVD 金刚石薄膜对红外波段(2.5—12.5 μm)是透明的,其红外光学质量明显优于 HFCVD 金刚石薄膜。

[1] Silva F, Gicquel A, Tardieu A, Cledat P and Chauveau T 1996 *Diamond & Related Materials* **5** 338
 [2] Yin Z, Akkerman Z, Smith F W and Yang B X 1997 *Diamond & Related Materials* **6** 153
 [3] McNamara K M, Scruggs B E and Gleason K K 1994 *Thin Solid Films* **253** 157
 [4] Xia Y B et al 1996 *Chin. Phys. Lett.* **7** 557

[5] Wang L J et al 2000 *J. Phys. : Condensed Matter* **12** 257
 [6] McMarr P J, Vedam K and Narayan J 1986 *Appl. Phys. Lett.* **59** 694
 [7] Comfort J C 1987 *Annual Simulation Symposium* (New York (NY, USA): Society for Computer Simulation) p185
 [8] Fang Z J and Xia Y B 2002 *J. Phys.* **14** 5271
 [9] Bruggeman D A G 1935 *Ann. Phys.* **5** 636

- [10] Palik E D 1985 *Handbook of optical constants of solid* (London : Academic Press) p104
- [11] Lorentz H A 1916 *Theory of electrons* 2nd edition(Teubner : Leipzig) p132
- [12] Huang Z M *et al* 1999 *Journal of Infrared and Millimeter Waves* **18** 23 (in Chinese)[黄志明等 1999 红外与毫米波学报 **18** 23]

Study on optical properties of diamond films by means of infrared spectroscopic ellipsometry^{*}

Shen Hu-Jiang[†] Wang Lin-Jun Fang Zhi-Jun Zhang Ming-Long Yang Ying Wang Lin Xia Yi-Ben

(School of Materials Science and Engineering , Shanghai University , Shanghai 201800 , China)

(Received 24 June 2003 ; revised manuscript received 17 September 2003)

Abstract

We have made spectroscopic ellipsometric measurement to characterize the structure of diamond films in infrared region (2.5—12.5 μm). These films are grown respectively by microwave plasma chemical vapor deposition(MPCVD) and hot filament chemical vapor deposition(HFCVD). It is found that the establishment of appropriate models has the strongest influence on the fit of ellipsometric spectra. The best fit is achieved for MPCVD film with a 77.5nm middle layer of SiO₂ , and for HFCVD film with a 879nm rough surface layer included by Bruggeman effective medium approximation. Finally , the refractive index(n) and the extinctive coefficient(k) are calculated for both films , which show that the film grown by MPCVD is optically better than by HFCVD apparently .

Keywords : diamond films , infrared spectroscopic ellipsometry , optical properties , effective medium approximation

PACC : 8120V , 0760E , 7820 , 0260

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 60277024) , by the Key Project of Science & Technology of Shanghai , and Rising Star Project of Science & Technology of Shanghai , China.

[†] E-mail :sissyshj@sohu.com ;Tel 021-69980008.