

微纳晶粒金刚石薄膜的太赫兹光电特性研究*

肖欢¹⁾ 徐文^{2) 3)} 何斌⁴⁾ 丁岚³⁾

1) (重庆三峡科技大学, 物理系, 万州 404100)

2) (中国科学院合肥物质科学研究院, 固体物理研究所, 合肥 230031)

3) (云南大学, 物理与天文学院, 昆明 650091)

4) (深圳技术大学, 新材料与新能源学院, 深圳 515118)

摘要

本文采用热丝化学气相沉积工艺, 通过调控气相甲烷体积分数 (1%-5%), 在硅衬底上制备出高质量纳米 (NCD) 和微米晶粒 (MCD) 金刚石薄膜, 并利用太赫兹时域光谱 (THz-TDS) 技术, 在室温和 0.2-1.2 THz 频段对金刚石薄膜的光电特性进行了研究。通过 THz-TDS 垂直反射测量, 获得样品复光电导率 $\sigma(\omega)$ (ω 为角频率) 的实部和虚部, 利用 Drude-Lorentz 光电导率公式进行拟合, 获得了金刚石薄膜的主要电学参数, 如载流子浓度与电子有效质量的比值、电子弛豫时间、Lorentz 频率等。XRD、SEM、Raman 等表征测量结果表明: 随着样品生长甲烷浓度的升高, 金刚石晶粒尺寸由~2.1 μm 细化至~83.9 nm, 薄膜晶界密度增大, 晶界处富集 sp^2 石墨相, 且 sp^2/sp^3 积分面积比值由 0.32 提高到 8.31。THz-TDS 测量结果显示: 由于相对较大的晶粒且晶界处较少的石墨相碳、较弱的晶界电子散射, MCD 薄膜的电学性能优于 NCD 薄膜; NCD 薄膜中较强的石墨相晶界散射可导致样品具较小的 THz 光电导率, 比 MCD 薄膜具较弱的 THz 光吸收。这些研究结果可为微纳晶粒金刚石薄膜在电子和光电子器件的应用提供科学研究参考。

关键词: 金刚石薄膜, 太赫兹时域光谱, 光电特性

基金: 国家自然科学基金 (批准号: U2230122, U2067207, 12364033); 广东省普通高校重点领域专项 (批准号: 2025ZDZX1030); 深圳市超金刚石与功能晶体应用技术重点实验室 (批准号: ZDSYS20230626091303007); 云南省基础研究专项 (批准号: 202401AS070135); 重庆市教委科学技术研究青年项目资助 (批准号: KJQN202601265) 的课题。

† 通信作者.E-mail: wenxu_issp@aliyun.com

††通信作者.E-mail: hebin@sztu.edu.cn

第一作者.E-mail: huanxiao@sanxiao.edu.cn

1 引言

众所周知，金刚石具有独特及优异的物理和化学性能，是极具研究价值与应用潜力的功能材料。其不仅具有超高硬度、优异的力学强度与突出的导热性能，还兼具低热膨胀系数、良好的化学稳定性、宽波段高透光率、以及优异的半导体电学性能^[1,2]。近年来，随着微纳金刚石制备技术的发展与成熟，以微米、纳米晶粒尺寸为基本材料单元的微（MCD）纳（NCD）金刚石薄膜一直是物理学、电子学、材料学等领域的重点研究材料之一。它们既保留了金刚石的本征优异性能，又因微纳米结构材料的特殊性呈现出独特的尺寸与晶界效应^[3]。与传统大晶粒多晶金刚石材料类似，NCD 和 MCD 薄膜在电子和光电子器件、宽频光学窗口、量子传感、机械切割和加工、生物医学等领域具有重要的材料及器件应用^[4,5]。

M/NCD 薄膜在大功率芯片热管理、金刚石基电子器件、发光器件、光电及高能粒子探测器、光学窗口等的应用中，电学特性的测量及研究至关重要。然而，由于金刚石样品表面硬度高、抛光难度大，在 M/NCD 薄膜上制备良好的欧姆接触电极以进行电输运测量具较大技术难度。因此，利用非接触式光学测量评估 M/NCD 薄膜的电学与光电子学特性具有显著的优势。值得一提的是，目前太赫兹（ 10^{12} Hz 或 THz）时域光谱（TDS）已成为一种实用且高效的光学实验技术，它不仅可用于金刚石基电子材料的表征与研究，还广泛应用于碳纳米点^[6]、二维电子系统^[7]等纳米电子材料的相关探究。太赫兹是介于高频微波（0.1 THz）与远红外（10 THz）之间的电磁波频段，衔接了大多数电子材料中的电学与光学现象。由于其光子能量较低（ $f=1$ THz ≈ 4.13 meV），太赫兹辐射不会在金刚石中诱导产生光生载流子及伴随的激子效应。此外，THz-TDS 基于时间分辨透射或反射测量，无需借助 Kramers-Kronig 变换，可直接获取频域中测量样品的复光学系数（如透射/反射系数、介电常数、光电导率等）^[8]，已成为测量与研究金刚石基电子材料

电学和光电子学性能的理想光学实验方法。近年来, Amoruso 等^[9]利用超短激光脉冲, 研究了金刚石薄膜在太赫兹波段的透射特性; Ichii 等^[10]结合深紫外泵浦-宽带太赫兹探测技术, 揭示了本征金刚石中自由载流子与激子的动力学平衡机制, 并进一步探究了间接激子里德堡态的旋转对称性破缺行为^[11]; Ye 等^[12]采用 THz-TDS 技术, 研究了 CVD 法制备的多晶与单晶金刚石在 0.1-3 THz 范围内的特征吸收峰及复介电响应规律。我们前期已应用 THz-TDS 研究了人造单晶金刚石 (SCD) 的光电特性^[13]和掺氮多晶金刚石的光电和磁光物理特性^[14]。本研究旨在采用类似的实验测量方法, 对不同晶粒尺寸金刚石薄膜的电学性能进行对比研究, 以期深入了解相关物理机理, 为微纳金刚石薄膜的材料和器件应用提供科学研究支撑。

2 实验部分

2.1 样品制备

在本研究中, 我们首先对 Si 衬底 (直径 $\phi=2$ 英寸, 厚度 $\sim 500\text{ }\mu\text{m}$) 进行了预处理: 采用粒径 $100\text{ }\mu\text{m}$ 金刚石微粉对 Si 衬底表面进行划痕抛光处理, 随后依次在丙酮、含 NCD 粉末的乙醇溶液中超声清洗, 最后用乙醇冲洗干净。该预处理可有效清洁衬底表面, 显著提升金刚石晶粒的成核密度。实验采用型号为 HF-650 的热丝化学气相沉积 (HFCVD) 系统^[15], 在 Si 衬底上分别制备 NCD 和 MCD 薄膜。热丝采用直径为 0.5 mm 的钨丝, 丝间距为 7.5 mm , 热丝与衬底间距约 9.5 mm , 衬底温度通过调节灯丝功率进行精确控制, 总沉积时间统一为 10 h 。NCD 与 MCD 薄膜的具体生长参数见表 1, 其中甲烷 (CH_4) 体积分数 (Vol.% CH_4) 分别设为 1% 、 2% 、 4% 和 5% , 其它生长条件保持一致。通过扫描电镜测量, 我们获得 MCD/NCD 样品中金刚石薄膜厚度分别约为 $6\text{ }\mu\text{m}$ 、 $12\text{ }\mu\text{m}$ 、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 和 $17\text{ }\mu\text{m}$ 。

表 1 金刚石样品在不同 CH₄/H₂ 比值下的生长参数

Table 1. Growth parameters of diamond samples at different CH₄/H₂ ratios

Sample	CH ₄ flow (sccm)	H ₂ flow (sccm)	CH ₄ :H ₂	Substrate Temperature (°C)	Total Pressure (Pa)	Filament Power (KW)
MCD-1	5	500	1%	~830	4000	1.2±0.1
MCD-2	10	500	2%	~830	4000	1.2±0.1
NCD-4	20	500	4%	~830	4000	1.2±0.1
NCD-5	25	500	5%	~830	4000	1.2±0.1

2.2 实验测量

首先，应用THz-TDS对经过上述预处理的Si衬底进行了透射测试，其太赫兹时域信号如图4（e）。结果表明，由于此衬底为非高纯Si，在0.2-1.2 THz波段的透光性较差；再考虑到由于折射率的不同，从Si表面到金刚石薄膜的太赫兹反射率较低，本研究采用垂直反射式（TDRS）测量对样品进行研究，其测量系统、装置如图1所示。该TDRS系统的工作原理如下：（1）将钛宝石飞秒（fs）激光（脉宽35 fs，中心波长800 nm，重复频率1 kHz）经分束器分为两束；（2）第一束较强激光作为泵浦光，聚焦于LiNbO₃晶体，基于切伦科夫效应及波前倾斜技术产生强THz辐射脉冲；（3）将THz激光束垂直聚焦于金刚石样品表面，测量经样品垂直反射的THz光电场强度；（4）第二束fs激光作为探测光，经位移平台时间延迟后辐照于ZnTe光电晶体；（5）采用四分之一波片与Wallaston棱镜进行电光（EO）采样^[16]，在时域检测经样品反射的THz光电场强度；（6）通过锁相放大器进行数据采集与记录。为避免空气中水分对THz光的吸收干扰，我们将THz-TDS检测单元置于充有干燥氮气的密闭腔体内。实验中，我们分别采集样品（金刚石薄膜/Si衬底）与Si衬底的THz反射信号，并测量高THz反射率金镜的反射信号作为参考。

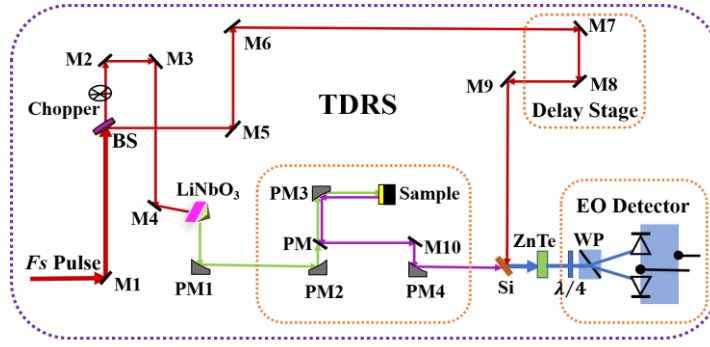


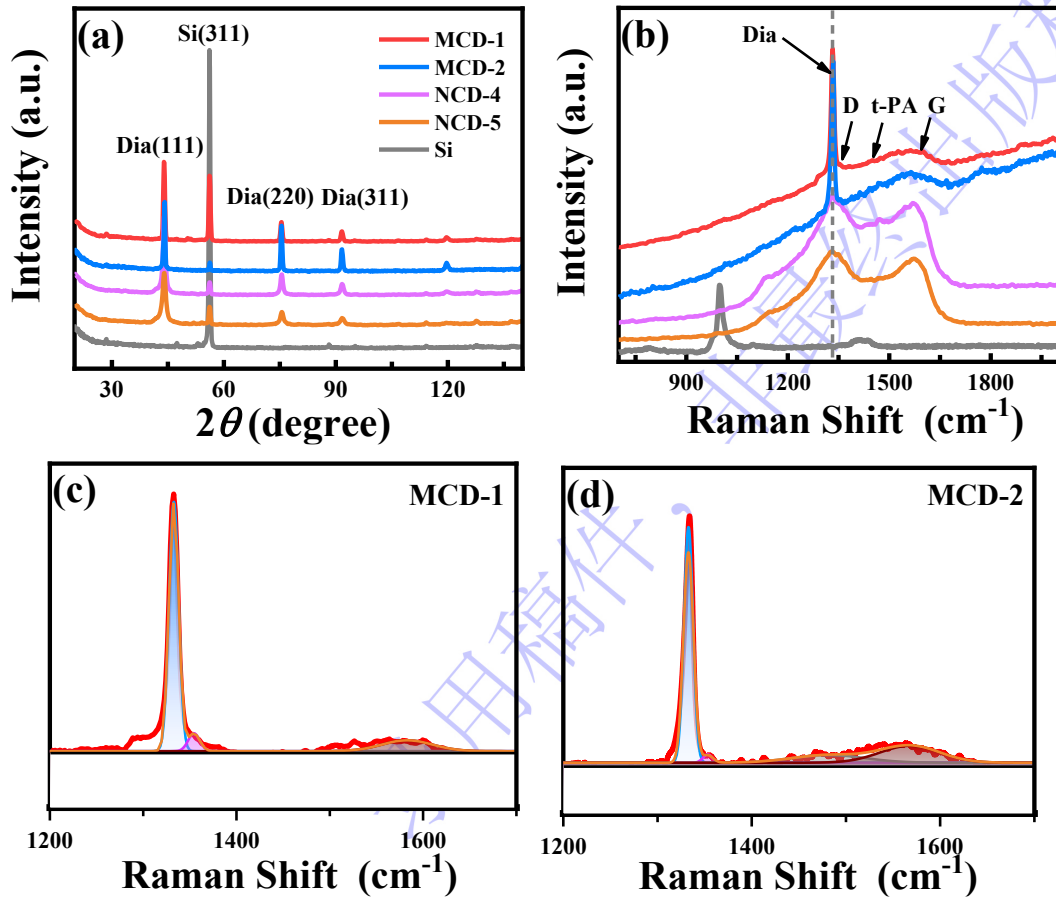
图1 太赫兹时域反射光谱反射（TDRS）测量系统示意图。其中，BS、M1-10、PM1-4、PM和WP分别代表光学系统中的分束镜、金属反射镜、抛物面镜、半透半反镜和沃拉斯顿棱镜

Fig.1. Schematic diagram of the terahertz time-domain reflection spectroscopy (TDRS)

measurement system, where BS, M1-10, PM1-4, PM, and WP represent beam splitter, metallic mirrors, parabolic mirrors, beam splitter/partially reflecting mirror, and Wollaston prism in the optical system, respectively

3 结果与讨论

3.1 样品基本物性表征



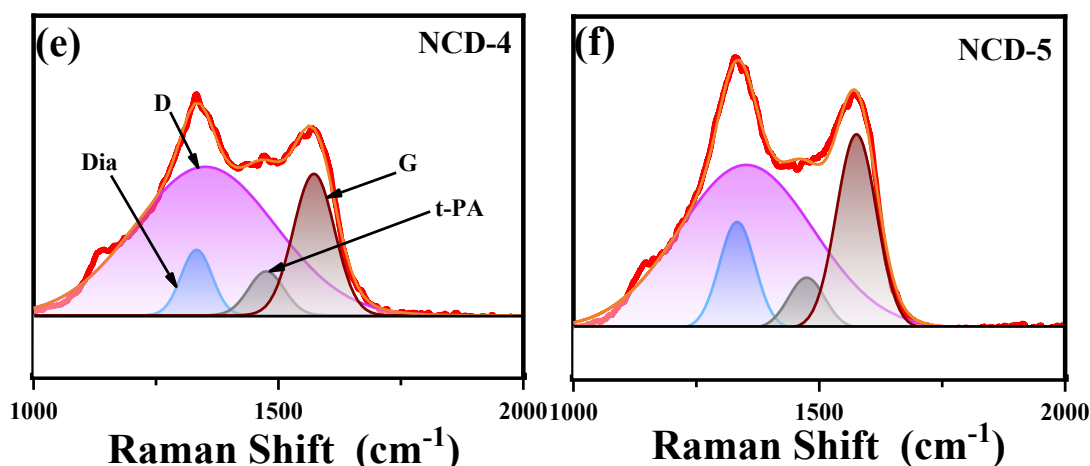


图 2 MCD-1、MCD-2、NCD-4、NCD-5 样品和 Si 衬底的 (a) X 射线衍射谱和 (b) 532 nm 激光激发拉曼光谱；(c) - (f) 分别为这四个样品的拉曼分峰拟合曲线

Fig.2. (a) X-ray diffraction patterns and (b) Raman spectra of MCD-1, MCD-2, NCD-4, NCD-5 and Si substrate. Figures (c)–(f) present the Raman deconvolution fitting spectra for the four samples

本研究采用 X 射线衍射(XRD)、拉曼(Raman)光谱及扫描电子显微镜(SEM)技术, 对 N/MCD 薄膜进行基本物性表征。金刚石样品与 Si 衬底的 XRD 谱图 (Grazing Incidence Angle=1°) 如图 2 (a) 所示, 金刚石样品在 $2\theta=43.9^\circ$ 、 75.3° 和 91.5° 处分别出现尖锐的 (111) 晶面衍射峰以及 (220) 和 (311) 次峰, 表明 MCD 和 NCD 薄膜均具优良的金金刚石晶体结构且呈现显著的 (111) 晶面择优取向生长特性。[532 nm 激光激发的 Raman 光谱如图 2 \(b\) 所示, MCD 与 NCD 样品在 \$1332\text{ cm}^{-1}\$ 附近均出现尖锐特征拉曼峰, 对应 \$sp^3\$ 杂化金刚石相 \(Dia 峰\)^{\[17\]}; 谱线中同时存在多处 \$sp^2\$ 杂化碳特征信号: 约 \$1350\text{ cm}^{-1}\$ 处为无序碳 D 峰、 \$1480\text{ cm}^{-1}\$ 附近对应晶界反式聚乙炔 \(t-PA\) 缺陷峰和 \$1567\text{ cm}^{-1}\$ 附近的宽包峰则为石墨 G 峰^{\[18,19\]}。值得注意的是, 当晶粒尺寸减小至纳米尺度时, 金刚石特征峰强度会显著下降, 石墨或 \$sp^2\$ 相碳峰强度增加, 使得 MCD 和 NCD 样品的 Raman 光谱存在明显差异^{\[19,20\]}。对四组样品的 Raman 光谱进行分峰拟合 \(图 2 \(c\) - \(f\)\),](#)

可积分计算其中 sp^2/sp^3 碳相的面积比值，得到的结果为：MCD-1=0.32、MCD-2=0.78、NCD-4=3.65、NCD-5=8.31。

CVD 生长 M/NCD 薄膜由大量微/纳金刚石晶粒致密组成，这些晶粒通常会被石墨相或非晶碳相包裹，且此类碳相主要分布于晶界处^[17]。在金刚石薄膜生长过程中，随着 CH_4 与 H_2 混合气体中 CH_4 体积分数从 1% 增至 5%，薄膜中金刚石晶粒尺寸呈逐渐减小趋势。图 3 为 CH_4 体积分数为 1% (a)、2% (b)、4% (c) 和 5% (d) 时，CVD 金刚石薄膜的俯视 SEM 形貌图。我们利用 Image J 软件对 4 个样品中约 100 个晶粒进行统计估算，发现随着 CH_4 浓度升高，颗粒尺寸从微米级逐步降至纳米级。其中， CH_4 体积分数为 1% (图 3 (a1)) 和 2% (图 3 (b1)) 时，碳原子具较强的迁移能力，导致晶粒充分生长，沉积的薄膜为 MCD 膜，平均粒径分别约为 2.1 μm 和 1.9 μm ； CH_4 体积分数为 4% (图 3 (c1)) 和 5% (图 3 (d1)) 时，气相形核密度增加，晶粒生长被限制在纳米尺度，沉积的薄膜为 NCD 膜，平均粒径分别约为 95.8 nm 和 83.9 nm。晶粒尺寸减小可提升单位体积晶界密度，晶界处碳原子配位不饱和，产生 sp^2 杂化石墨团簇与无定形碳，因此 sp^2/sp^3 比值随 CH_4 浓度单调递增。晶界处富集的 sp^2 石墨相是调控微纳金刚石薄膜电和光学性质的关键技术手段之一：其中的石墨相碳一方面作为载流子散射中心，增强电子散射、减小载流子弛豫时间；另一方面可在晶界处束缚电子，使薄膜光电导谱出现明显共振吸收特征。因此，仅针对自由载流子行为的常规 Drude 光电导模型无法正确描述实验现象。在此工作中，我们用引入 Lorentz 阻尼谐振的 Drude-Lorentz 光电导率公式来理论拟合实验数据。

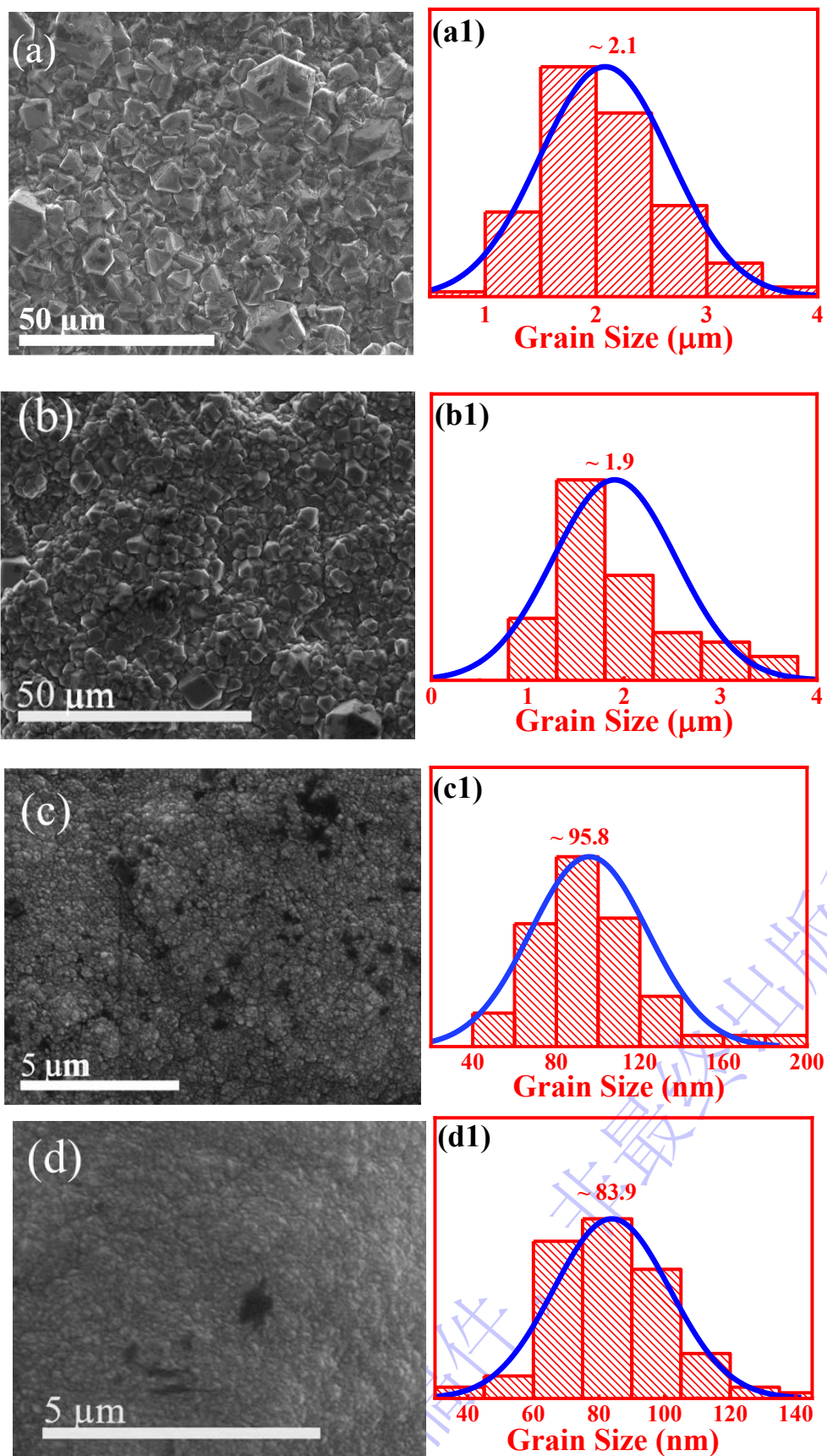


图3 (a)、(b) MCD 与 (c)、(d) NCD 薄膜的俯视 SEM 图及对应的晶粒尺寸统计结果 (a1、b1、c1、d1)

Fig.3. Top-view SEM images of (a), (b) MCD and (c), (d) NCD films together with corresponding grain size statistics (a1, b1, c1, d1)

3.2 太赫兹时域光谱

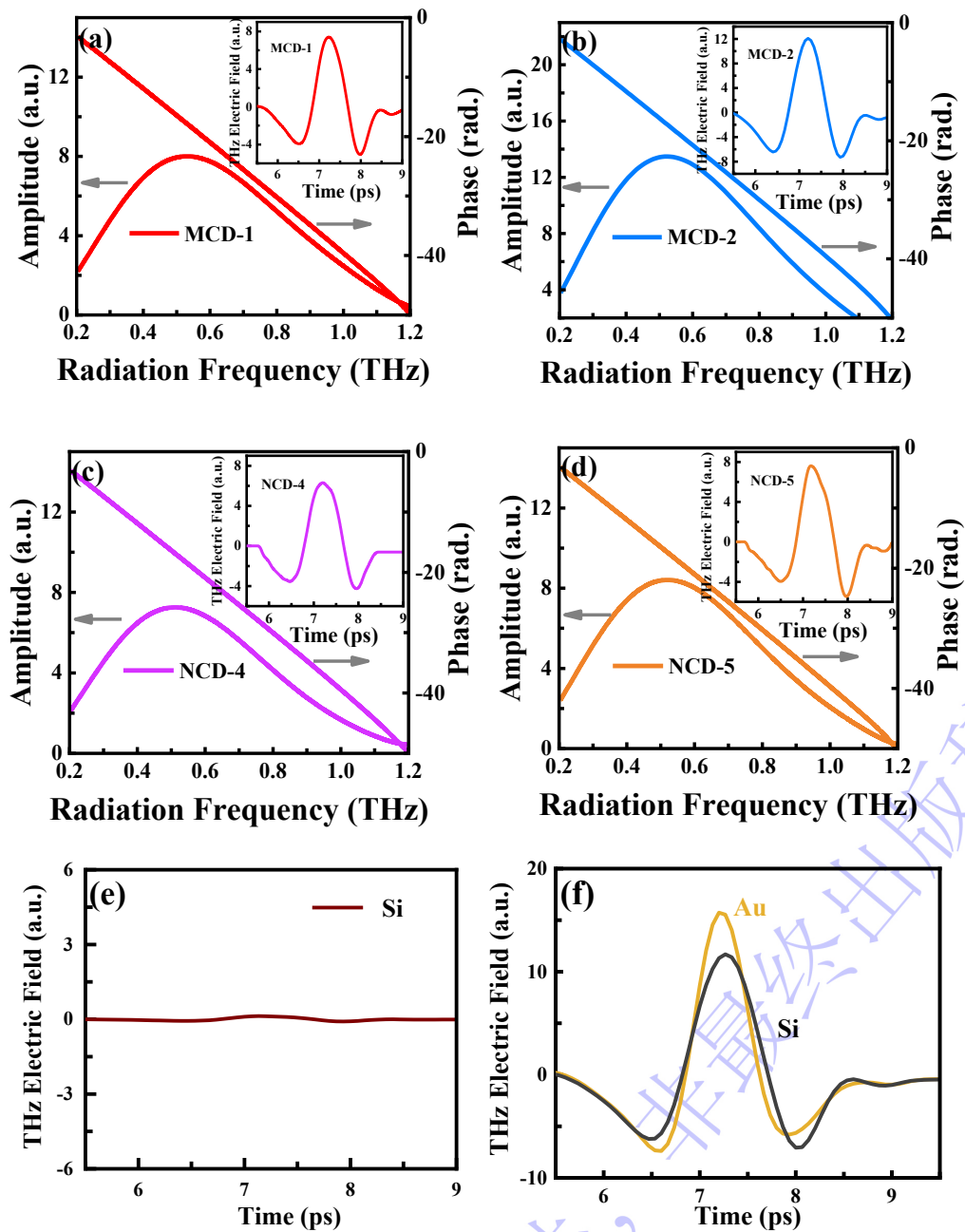


图 4 室温下 MCD 和 NCD 样品的太赫兹反射电场幅值和相位角随辐照频率 $f=\omega/2\pi$ 的变化，对应 4 个样品的相位角几乎相同。插图为 MCD 和 NCD 样品的太赫兹电场强度随延迟时间的变化。图 (e) 为硅衬底的太赫兹透射时域信号，图 (f) 为硅和金镜衬底的太赫兹反射时域信号

Fig.4. THz reflection electric field amplitude and phase angle versus radiation frequency $f=\omega/2\pi$ for MCD and NCD samples at room temperature, where the phase angles of four samples coincide roughly. The inset shows the temporal evolution of THz electric field with delay time for MCD and NCD samples. Figure (e) shows the terahertz transmission time-domain signal of the silicon substrate, and Figure (f) presents the terahertz reflection time-domain signals of silicon and gold mirror substrates

在本研究中,我们用具有高 THz 反射系数的金镜反射作为参考信号,如图 4(f)。在室温下,分别测量金刚石薄膜样品 $E_s(t)$ 和金镜 $E_0(t)$ 的反射光电场强度的时域信号,其中 MCD 和 NCD 样品的时域谱如图 4 中的插图所示。通过对 $E_s(t)$ 和 $E_0(t)$ 进行傅里叶变换,可得到对应 THz 反射电场的频域强度 $E_s(\omega)$ 和 $E_0(\omega)$, NCD 和 MCD 样品 $E_s(\omega)$ 的模和位相结果如图 4 所示。我们发现,(a) 和 (b) MCD 样品的 $|E_s(\omega)|$ 明显大于 (c) 和 (d) NCD 样品,即 MCD 样品具更大的 THz 反射系数,但所有样品 $E_s(\omega)$ 的位相角随辐照频率线性变化且几乎相同。

由于 MCD 和 NCD 样品中金刚石薄膜的厚度远小于 THz 光波长 (1 THz~300 μm), 本工作是针对“空气-薄膜/衬底-空气”系统进行光学测量。当 THz 光束垂直入射至金刚石样品表面时,实验测得的垂直光反射来自金刚石样品表面和衬底的反射,其反射率可表示为^[21]:

$$r(\omega) = r_{12} + \frac{t_{12}r_{23}t_{21}\exp(2ik_{2z}d)}{1 - r_{21}r_{23}\exp(2ik_{2z}d)} \quad (1)$$

其中, $r_{12}/r_{23}/r_{21}$ 为金刚石表面到空气/衬底到金刚石薄膜/衬底到空气的反射率, t_{12}/t_{21} 为金刚石薄膜/衬底的透射率, d 为衬底厚度, k_{2z} 为垂直于样品生长方向的波矢。我们知道, 空气的折射率 $n_0=1$, 金刚石折射率 $n_d=2.38$, 硅衬底折射率 $n_{\text{Si}}=3.43$ 。应用菲涅尔公式^[22], 我们可以估算垂直入射/反射时 $r_{12}\sim 0.16$ 以及

$r_{23} \sim 0.03$ 。如图 4 (e) 所示, 公式(1)中的第二项 $t_{21} \sim 0$, 所以 (1) 式中右边第二项的贡献很小, 可忽略不计, 实验测量到的 THz 反射信号主要来源于金刚石表面到空气的反射 r_{12} 。利用实验测得的频域电场强度 $E_s(\omega)$ 和 $E_0(\omega)$ 以及菲涅耳公式^[22], 我们得到:

$$r(\omega) = \frac{E_s(\omega)}{E_0(\omega)} \approx r_{12} = \frac{n(\omega) - 1}{n(\omega) + 1} \quad (2)$$

这里 $n(\omega) = n_1(\omega) + in_2(\omega)$ 为金刚石薄膜层的复折射率。这样, 金刚石薄膜的复光电导率 $\sigma(\omega)$ 为:

$$\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega) = -i\omega\epsilon_0 [\epsilon(\omega) - \epsilon_\infty] \quad (3)$$

其中 $\epsilon(\omega) = n^2(\omega)$ 为样品的复动态介电常数, ϵ_0 为真空介电常数, ϵ_∞ 为金刚石的高频介电常数^[23]。因此, 通过上述 THz 垂直反射测量, 我们可得到样品中金刚石薄膜层光电导率 $\sigma(\omega)$ 的实部 $\sigma_1(\omega)$ 和虚部 $\sigma_2(\omega)$, 其结果为图 5 中圆点所示。可以看出: (1) MCD 样品光电导率的实部大于 NCD 样品, 暗示 MCD 样品具较强的 THz 光吸收; (2) 样品的实部 $\sigma_1(\omega)$ 在 THz 区间呈峰状谱形, 与常规 Drude 光电导模型建议的 $\sigma_1(\omega)$ 随 ω 增大而单调下降不符; (3) 样品的虚部 $\sigma_2(\omega)$ 随 THz 辐照频率的增大由负变正, 也与常规 Drude 光电导模型的结果不符; (4) 常规 Drude 光电导模型仅适用于自由载流子。对于存在束缚电子和阻尼谐振的电子气系统 (如存在晶界效应的微纳金刚石薄膜), Drude-Lorentz 光电导模型可较好的描述实验观测到的非 Drude 响应行为; (5) 应用 Drude-Lorentz 光电导公式, 微纳金刚石薄膜中载流子的平均动量弛豫时间或寿命可用 τ 来表征, 其中载流子对 THz 光场的阻尼谐振响应可用 Lorentz 频率 ω_0 来描述。值得一提的是, 在金刚石薄膜中被缺陷、晶界、 sp^2 碳、悬挂键束缚的局域电子, 可等效于阻尼简谐振子, 存在回复力与本征共振角频率 ω_0 。因此, 基于我们实验测得两类金刚石薄膜的光电导率 (见图 5), 考虑在 THz 光辐照下金刚石薄膜中的载流子散射和阻尼谐振效

应，我们用 Drude-Lorentz 光电导率公式^[24]来拟合实验结果，其表达式为：

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - [i\tau(\omega - \omega_0^2/\omega)]} \quad (4)$$

其中， τ 为电子动量弛豫时间， ω_0 为 Lorentz 频率（对应样品中束缚电子的阻尼谐振）， $\sigma_0 = Ne^2\tau/m^*$ 为直流电导率， N 为载流子浓度， m^* 为载流子有效质量。当 $\omega_0=0$ 时， $\sigma(\omega)=\sigma_0/(1-i\omega\tau)$ 为常规 Drude 光电导率公式^[25]。在图 5 中，我们也给出公式（4）的拟合结果（实线）。结果表明，Drude-Lorentz 光电导率公式可以很好的拟合通过 TDRS 测量到的 MCD 和 NCD 薄膜中金刚石层光电导率的实部和虚部。

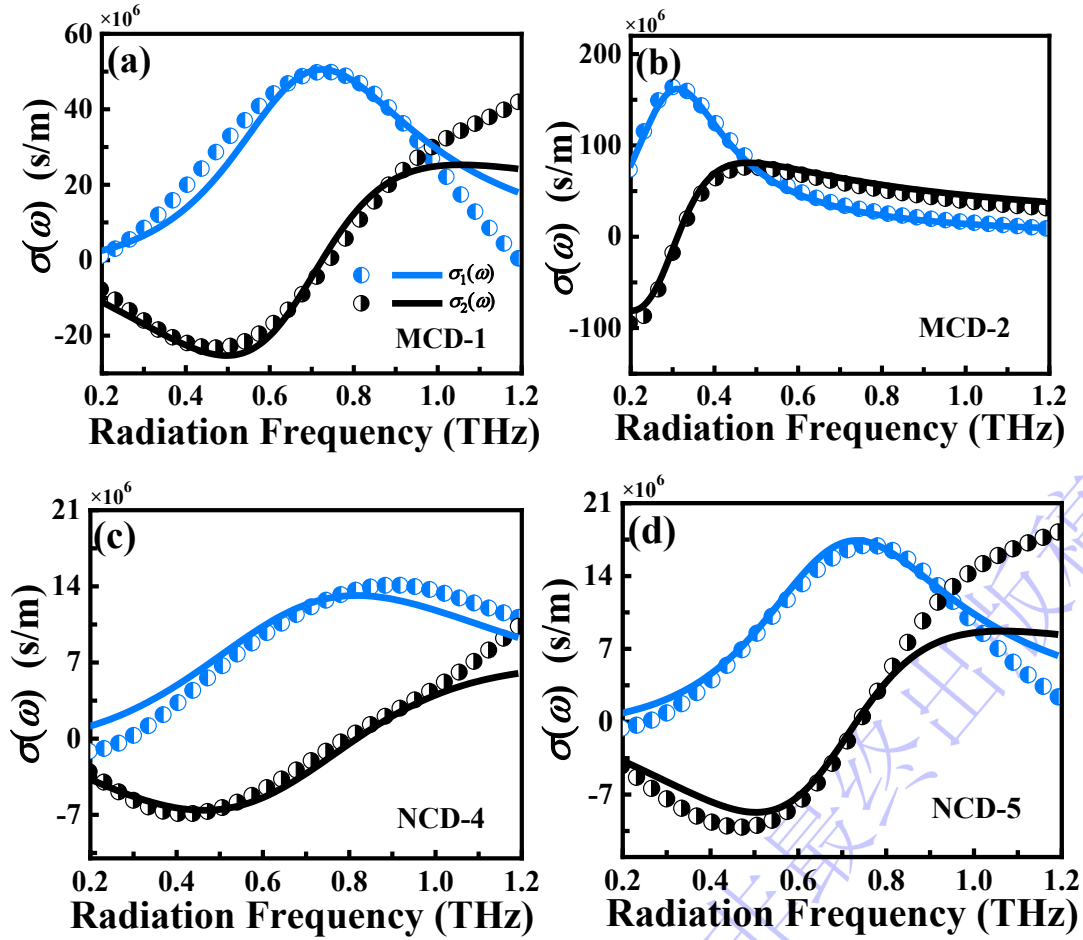


图 5 室温下 MCD 和 NCD 光电导率的实部 $[\sigma_1(\omega)]$ 和虚部 $[\sigma_2(\omega)]$ 随辐照频率 $f=\omega/2\pi$ 的变化。

这里，实验和理论结果分别用圆点和实线表示

Fig.5. Real $[\sigma_1(\omega)]$ and imaginary parts $[\sigma_2(\omega)]$ of the optical conductivity for MCD and NCD as a function of radiation frequency $f=\omega/2\pi$ at room temperature. Symbols denote experimental data and solid curves represent the theoretical fitting results

3.3 样品的电学参数

通过实验数据与 Drude-Lorentz 公式 (4) 拟合, 可提取 MCD 和 NCD 样品中金刚石薄膜层的关键物理参数。通过实验, 可获得 $\sigma(\omega)$ 的实部 $\sigma_1(\omega)$ 与虚部 $\sigma_2(\omega)$ 两组独立实验数据, 取公式 (4) 中的 $\sigma_0 = Ne^2\tau/m^*$, τ 和 ω_0 作为拟合参数与实验结果拟合, 我们可得到金刚石样品中金刚石层的载流子浓度与电子有效质量的比值 $R = N/m^*$ 、电子弛豫时间 τ 及 Lorentz 频率 ω_0 。值得注意的是, 我们的 MCD 和 NCD 样品在 CVD 生长过程中没有掺杂, 样品是 n 型或 p 型未知, 加上金刚石层为多晶晶粒且晶界对晶粒中的载流子具尺寸限制作用, 因此 MCD 和 NCD 样品中载流子的 m^* 为未知量。本研究选取 $R = N/m^*$ 作为载流子浓度的表征参数, 用以定量分析 N 随晶粒尺度的变化。拟合结果 (见表 2) 显示, 随着金刚石晶粒尺寸的减小, sp^2/sp^3 比值增大, 1) R (或载流子浓度) 增大。由于 NCD 薄膜存在较多的晶界缺陷和悬挂键, 并且石墨相碳与氢、氧等杂质结合可引入带电化学键和官能团, R 随 sp^2/sp^3 比值增加而增加, NCD 样品的载流子浓度高于 MCD; 2) 电子弛豫时间 τ 显著减小。MCD 晶界密度低、 sp^2 石墨缺陷少, 载流子平均自由程大, τ 为 ~ 0.2374 ps; NCD 具较多晶界且晶界处存在大量石墨碳, 具较强的晶界电子散射, 其载流子弛豫时间降至 ~ 0.1655 ps; 3) Lorentz 频率 ω_0 稍微减小。结果显示, MCD/NCD 样品具较少/较多的束缚载流子, 且具较高/较低的阻尼谐振频。表明微纳金刚石薄膜中载流子的非 Drude 型光电响应与晶界效应密切相关。在本研究中, 我们用经过相同预处理的硅衬底、在相同 HFCVD 生长条件下, 通过改变生长过程中甲烷气体的组分制备出 MCD 和 NCD 薄膜。因此, NCD 和 MCD 中的晶界密度、非金刚石相、缺陷态等都会对载流子浓度造成显著影响。但是, 由于 NCD 薄膜具相对较小的金刚石晶粒、更多的晶界、且晶界处存在较多的具电学和化学活性的石墨相碳 (见图 2 (b)), 具有更强的晶界散射, 导致 NCD 薄

膜具较短的载流子弛豫时间或更强的电子散射。因此，MCD 薄膜的电学性能优于 NCD 薄膜，更适合于制备金刚石基电子器件。然而，MCD 薄膜具更强的 THz 光吸收（见图 5（a）），NCD 薄膜更适合在光学器件（如光学窗口材料）的应用。

表 2 sp^2/sp^3 面积比值、载流子浓度与电子有效质量的比值 $R=N/m^*$ 、电子弛豫时间 τ 和 Lorentz 频率 ω_0 随样品晶粒尺寸的变化关系

Table 2. Variations of the sp^2/sp^3 area ratio, the ratio of carrier density to effective carrier mass

$R=N/m^*$, the electronic relaxation time τ , and the Lorentz frequency ω_0 with grain size of the samples

Sample	Grain Size	sp^2/sp^3	$R=N/m^* (\times 10^{52} \text{m}^{-3}/\text{kg})$	τ (ps)	ω_0 (THz)
MCD-1	$\sim 2.1 \mu\text{m}$	0.32	3.9603	0.2374	4.1362
MCD-2	$\sim 1.9 \mu\text{m}$	0.78	3.9902	0.2250	4.1101
NCD-4	$\sim 95.8 \text{nm}$	3.65	5.0102	0.1805	3.9562
NCD-5	$\sim 83.9 \text{nm}$	8.31	6.0602	0.1655	3.8762

4 结 论

本研究采用 HFCVD 技术，在经预处理的硅衬底上制备出高质量微、纳晶粒金刚石薄膜。基于 XRD、Raman 光谱以及 SEM 等材料物性表征测量，分析了样品的晶体生长取向、物相组成及表面微观形貌特征。利用太赫兹时域光谱垂直反射测量，在室温和 0.2-1.2 THz 频段研究了 MCD 和 NCD 薄膜的 THz 光电特性，得到了样品中金刚石薄膜层的复光电导率及相关电子学参数。获得的主要研究成果如下：

（1）THz-TDS 非常适合于研究难以在样品上制备优良欧姆接触电极的金刚石薄膜的电学及光电子学特性。对于金刚石薄膜/硅衬底样品，由于金刚石与硅具不同的光折射率，垂直反射光测量得到的信号主要来自于金刚石薄膜反射。

（2）微、纳晶粒金刚石薄膜的复光电导率可通过自由电子的 Drude-Lorentz

光电导率公式来很好的拟合。通过理论与实验数据的拟合，获得薄膜中金刚石层的关键物理参数，如载流子浓度、载流子弛豫时间、Lorentz 频率等。

(3) 随 CH₄ 体积分数由 1% 提升至 5%，金刚石晶粒由~2.1 μm 细化至~83.9 nm，单位体积晶界密度上升，晶界处 sp² 石墨相含量增加，sp²/sp³ 积分面积比值由 0.32 单调升至 8.31；高密度晶界和 sp² 缺陷可增强载流子散射，缩短动量弛豫时间，降低电学性能；同时，由于光电导率的减小，THz 光吸收变弱。

(4) 因此，MCD 薄膜具较好的电学性能，更适合于制备电子器件。NCD 薄膜在 0.2-1.2 THz 波段光吸收较小，更适合用作光学器件如光学窗口材料。

本研究为微纳金刚石薄膜在电子和光电子器件的应用提供了科学支撑。

参考文献

- [1] Angus J C, Hayman C C 1988 *Science* **241** 913-921
- [2] Tiwari S K, Pandey R, Wang N, Kumar V, Sunday O J, Bystrzejewski M, Zhu Y, Mishra Y K 2022 *Adv. Sci.* **9** 2105770
- [3] Wei C, Ma Y P, Han Y, Zhang Y, Yang L, Chen X 2019 *Appl. Sci.* **9** 4273
- [4] Wu Y K, Weil T 2022 *Adv. Sci.* **9** 2200059
- [5] Gruen D M 1999 *Annual Review of Materials Science* **29(1)** 211-259
- [6] Song D, Tian J, Xu W, Wen H, Wang C, Tang J, Zhang J, Guo M 2021 *Carbon* **174** 741-749
- [7] Beddoes B, Klokhou N, Gorecki J, Whelan P R, Bøggild P, Jepsen P U, Apostolopoulos V 2025 *Opt. Express* **33** 14872-14884
- [8] Neu J, Schmuttenmaer C A 2018 *J. Appl. Phys.* **124** 231101
- [9] Amoruso S, Andreone A, Bellucci A, Koral C, Girolami M, Mastellone M, Mou S, Orlando S, Papari G P, Paparo D, Polini R, Rubano A, Santagata A, Serpente V, Valentini V, Trucchi D M 2020 *Carbon* **163** 197-201
- [10] Ichii T, Hazama Y, Naka N, Tanaka K 2020 *Appl. Phys. Lett.* **116** 231102

- [11]Ichii T, Naka N, Tanaka K 2021 *Phys. Rev. B* **104** 205201
- [12]Zheng Y T, Zhang R, Chen X D, Wang Y X, Ma A Z, Ma Z R, Zhang L Y, Lan R C 2020 *ACS Appl. Electron. Mater.* **2** 1459-1469
- [13]Xiao H, Zhang Z Y, Xu W, Wang Q, Xiao Y M, Ding L, Huang J T, Li H, He B, Peeters F M 2023 *Diam. Relat. Mater.* **139** 110266
- [14]Liu K C, Xiao H, Xu W, Cheng Y Z, Cheng X J, Zhang J, Xiao Y M, Ding L, Li H 2024 *Diam. Relat. Mater.* **149** 111543
- [15]Ali M, Ürgenb M 2011 *Appl. Surf. Sci.* **257** 8420-8426
- [16]Rubano A, Mou S, Marrucci L, Paparo D 2019 *ACS Photonics* **6** 1515-1523
- [17]Teii K, Ikeda T 2007 *Diam. Relat. Mater.* **16** 753-756
- [18]Cuenca J A, Sankaran K J, Pobedinskas P, Panda K, Lin I N, Porch A, Haenen K, Williams O A 2019 *Carbon* **145** 740-750
- [19]Frederik K, Doris S N, Reinhard K, Erminald B, Norbert M 2010 *Chem. Vap. Deposition* **16** 127–135
- [20]Zhou H Y, Watanabe J, Miyake M, Ogino A, Nagatsu M, Zhan R 2007 *Diam. Relat. Mater.* **16** 675-678
- [21]Zhang J, Ding L, Liang C N, Xiao Y M, Xu W 2017 *J. Mod. Optic.* **64** 2394-2398
- [22]Bakunov M I, Maslov A V, Bodrov S B 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 203904
- [23]Ye H T, Sun C Q, Hing P 2001 *Thin Solid Films* **381** 52-56
- [24]Schmi H S, Langbein W, Muljarov E A 2017 *Phys. Rev. B* **9** 115444
- [25]Smith N V 2001 *Phys. Rev. B* **64** 155106

Study on Terahertz Optoelectronic Properties of Micro- and Nano- Grain Diamond Films^{*}

XIAO Huan¹⁾ XU Wen²⁾³⁾ [†] HE Bin⁴⁾ ^{††} DING Lan³⁾

1) (Department of Physics, Chongqing Sanxia University of Science and Technology, Wanzhou, 404100, China)

2) (Key Laboratory of Materials Physics, Institute of Solid State Physics, HFIPS, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

3) (School of Physics and Astronomy, Yunnan University, Kunming 650091, China)

4) (College of New Materials and New Energies, Shenzhen Technology University, Shenzhen 515118, China)

Abstract

In this work, hot-filament chemical vapor deposition (HFCVD) was employed to fabricate four groups of microcrystalline diamond (MCD) and nanocrystalline diamond (NCD) films with continuously tunable grain sizes on silicon substrates by adjusting the volume fraction of methane (CH_4) in the gas phase from 1% to 5%. Based on terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS), the terahertz optoelectronic properties of the two types of diamond films were systematically characterized at room temperature within the frequency range of 0.2-1.2 THz.

A vertical reflection measurement configuration of THz-TDS was adopted for the experiments, and the test principle is displayed in Figure a. The variation laws of terahertz reflected electric field

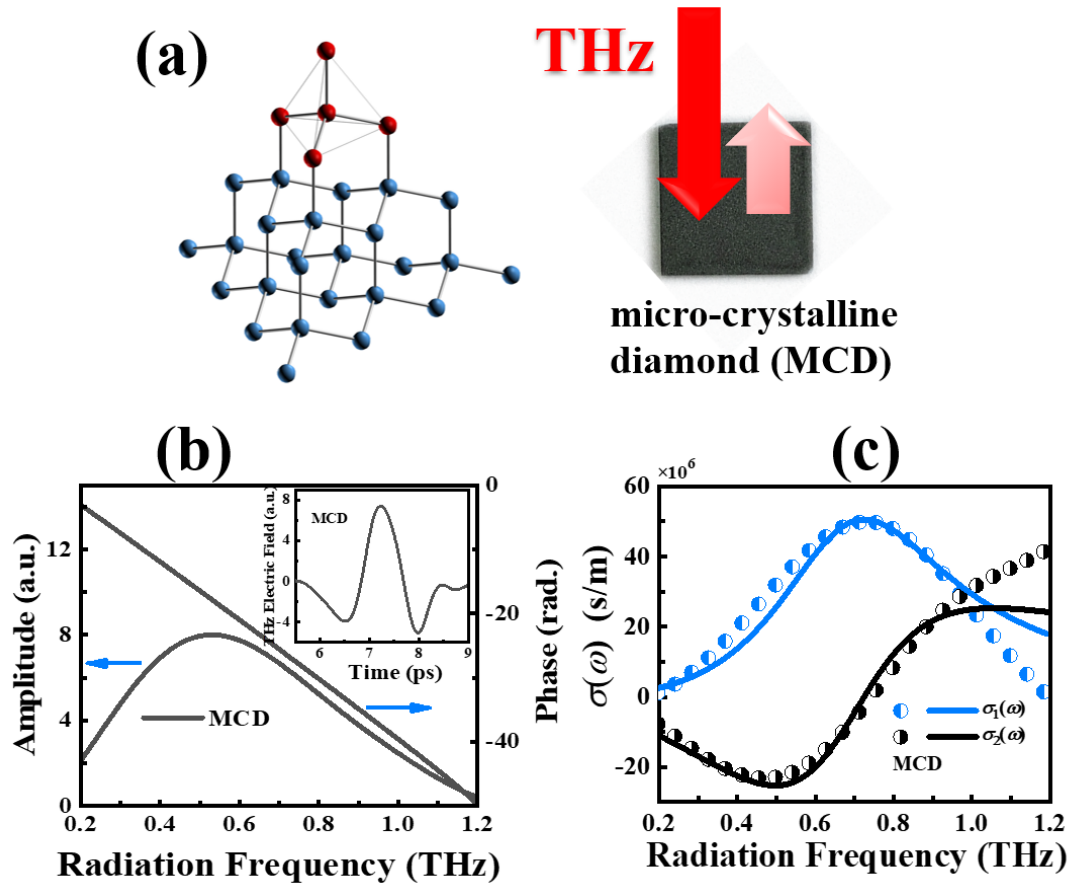
amplitude and phase angle of the two film samples with radiation frequency were obtained through experimental tests. Taking the MCD film sample as the typical research object, its frequency-domain response curves are shown in Figure b, and the inset of Figure b presents the corresponding terahertz time-domain spectrum of the sample. The complex photoconductivity $\sigma(\omega)$ of the films was further extracted from the vertical reflection time-domain spectral data. Data analysis indicates that the classic pure Drude model fails to effectively fit the measured photoconductivity spectra. In contrast, the Drude-Lorentz model, which incorporates the scattering effect of free carriers and the resonance effect of bound electrons, achieves a good fitting consistency with the experimental data (Figure c). Key electrical parameters, including the ratio of carrier density to effective carrier mass $R=N/m^*$, the electronic relaxation time τ , and the Lorentz frequency ω_0 , were acquired based on the fitting results.

Combined with the quantitative characterization results of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and Raman spectroscopy, the evolution laws of the microstructures and optoelectronic properties of the films were analyzed. With the gradual increase in CH_4 concentration, the grain size of diamond decreases continuously from approximately 2.1 μm to 83.9 nm, accompanied by a continuous increase in the grain boundary density of the films. Meanwhile, sp^2 graphitic carbon is gradually enriched at the grain

boundaries, and the integral area ratio of sp^2/sp^3 phases increases monotonically from 0.32 to 8.31. The high-density graphitic carbon at grain boundaries acts as an intense carrier scattering center, which significantly reduces the carrier relaxation time and introduces localized bound electrons to induce terahertz resonance absorption. These effects ultimately lead to distinct differences in the optoelectronic properties between MCD and NCD films.

Experimental tests and analytical results demonstrate that MCD films with large grain sizes possess lower grain boundary scattering loss and superior carrier transport performance, showing promising application prospects in diamond-based microelectronic devices. In comparison, NCD films exhibit weaker terahertz optical absorption intensity and have outstanding application potential as high-performance terahertz optical window materials. The research findings provide reliable theoretical and experimental support for the scientific research and industrial application of micro- and nano-crystalline diamond thin films in electronic and optoelectronic devices.

Keywords: diamond films, THz-TDS, optoelectronic properties



* Supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. U2230122, U2067207, 12364033); Science and Technology Project from Guangdong Department of Education (Grant No. 2025ZDZX1030); Shenzhen Key Laboratory of Applied Technologies of Super-Diamond and Functional Crystals (Grant No. ZDSYS20230626091303007); The Yunnan Fundamental Research Projects (Grant No. 202401AS070135); The Youth Project of Scientific and Technological Research Program of Chongqing Education Commission (Grant No. KJQN202601265)

† Corresponding author.E-mail: wenxu_issp@aliyun.com

†† Corresponding author.E-mail: hebin@sztu.edu.cn

The first author.E-mail: huanxiao@sanxiao.edu.cn