

小尺寸对金刚石薄膜拉曼光谱影响的研究

实验者：火炎、张凯 指导老师：乐永康

摘要：

实验中，我们通过使用金相显微镜、扫描电子显微镜和原子力显微镜，研究了两块金刚石薄膜的表面特性，确定了薄膜颗粒的尺寸大小。之后观测了两块样品拉曼光谱，分析了拉曼峰位置变化的原因和 1140cm^{-1} 位置峰产生的原因。

关键词：

小尺寸 金刚石薄膜 扫描电子显微镜 拉曼光谱

最近，小尺寸的材料越来越受到人们的关注。当材料样品的尺寸不断减小到微米、纳米，甚至更小的时候，会出现很多奇异的物理现象，比如电子相分离等等。而金刚石薄膜具有很多优异的力学，电学，光学，热学性能，可以广泛应用于各种高科技领域。因此，探究金刚石薄膜的尺寸问题，以及不同的尺寸对其的影响，就成为了一个很有意义的课题。

一 尺寸观测

要研究不同尺寸对金刚石薄膜的影响，

首先要确定金刚石薄膜样品的尺寸大小。实验中，我们分别采用金相显微镜、扫描电子显微镜（SEM）、原子力显微镜（AFM）对样品进行了观测，从不同的角度观察了金刚石薄膜样品的尺寸大小。

金相显微镜是初步的观察，大概确定样品的尺度，我们在金相显微镜下，调节放大倍数，最终隐约看到了金刚石的金字塔结构（四面体），如 Figure 1 所示。并确定了两块样品都至少是微米以下的尺寸。

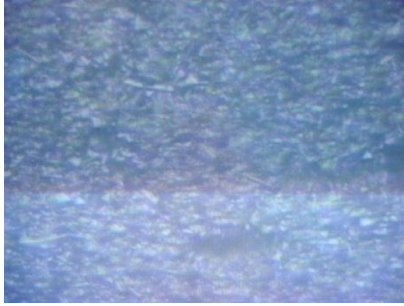


Figure 1 金相显微镜下的金刚石薄膜

之后,我们用 SEM 观测了样品的表面。

扫描电子显微镜的工作原理是用一束极细的电子束扫描样品,在样品表面激发出次级电子,次级电子的多少与电子束入射角以及样品的表面结构有关,次级电子由探测器收集,并转化为光信号,最后转变为屏幕上的图像。SEM 是观察金刚石薄膜样品表面非常好的手段。我们通过 SEM 观测,确定了两块样品金刚石的尺度分别为 $2\mu\text{m}$ 和 50nm 左右。如 Figure 2、Figure 3 所示。

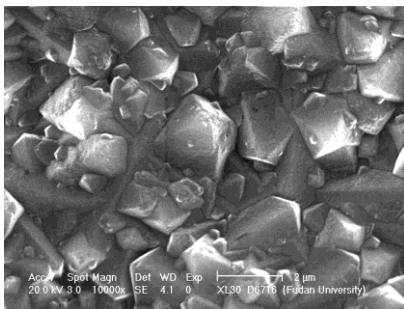


Figure 2 SEM 观察微米尺度的金刚石薄膜

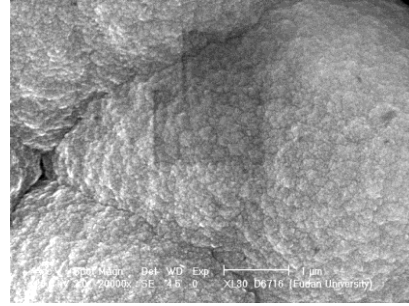


Figure 3 SEM 观察纳米尺度的金刚石薄膜

为了从多个角度来测量样品的尺寸问题,并且可以进一步验证我们的实验结果,

我们又采用 AFM 观测了我们的样品,AFM 的工作原理是通过检测待测样品表面和一个微型力敏感元件之间的极微弱的原子间相互作用力来研究物质的表面结构及性质。我们从 AFM 的观测中,得到了金刚石表面三维的图形,如 Figure 4、Figure 5。

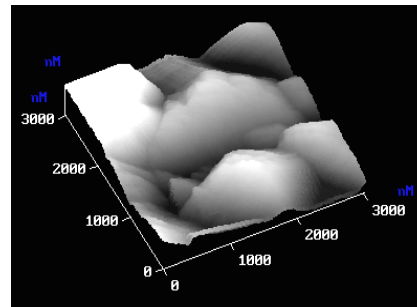


Figure 4 AFM 观察微米尺度的金刚石薄膜

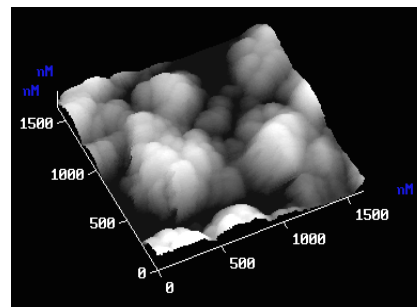


Figure 5 AFM 观察纳米尺度的金刚石薄膜

这样，通过多种手段，我们最终确定了两块样品的尺寸大小，接下来即需要研究不同的尺寸下的金刚石薄膜有哪些不同的物理性质。

二 不同尺寸下金刚石薄膜的拉曼光谱

我们为研究物质结晶颗粒大小对其能带结构的影响，用颗粒大小不同的金刚石薄膜进行拉曼光谱测量，结果如下：

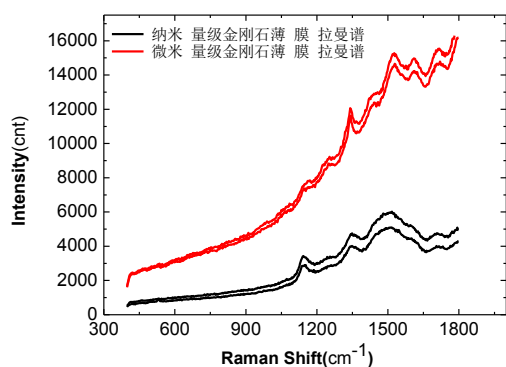


Figure 6 纳米和微米尺寸金刚石薄膜的拉曼光谱

从图中可以看出，拉曼光谱有一个很尖锐的峰 ($\sim 1340\text{cm}^{-1}$)，根据参考文献 2 可以断定薄膜是金刚石结构。对比纳米级金刚石薄膜颗粒的拉曼光谱与微米级金刚石薄膜颗粒的拉曼光谱有以下不同：1、 $\sim 1340\text{cm}^{-1}$ 和 $\sim 1540\text{cm}^{-1}$ 的峰对应的拉曼位移变小，且峰展宽变大；2、纳米级的拉曼光谱多出

1140cm^{-1} 的峰。下面讨论这两种现象差别的物理本质。

1、拉曼峰的位移变化

拉曼光谱波数差反映的是相邻振动能级的间距。能带结构的计算相当复杂，有待进一步的研究，这里仅作定性说明。当样品颗粒变小时，就会产生尺寸效应，此时尺寸不确定性变小，动量不确定性变大，相应的可以有更多动量范围的声子产生拉曼散射，因而峰变宽，同时峰会移动，若使色散曲线向下偏，则峰会左移。说明纳米结构金刚石色散曲线是向下偏移的。

2、 $\sim 1140\text{cm}^{-1}$ 峰的产生

拉曼光谱除了反映能带结构外还可以测量分子结构及原子的相互作用，也就是振动模式。对于 $\sim 1140\text{cm}^{-1}$ 峰的产生，世界上有各种争论，我们认为有以下两种情况：1) 杂质或缺陷的散射，2) 振动模式的变化。我们看到不同地方所测的曲线几乎一样，只是信号强弱有所差别，所以杂质或者缺陷的影响是很小的，主要是薄膜结构的影响。所

以在查阅有关书籍后我大胆猜测，在纳米量级的金刚石薄膜中，允许存在一种振动模式，该振动模式对应波数差为 $\sim 1140\text{cm}^{-1}$ 的拉曼峰，故此时可以测到明显的峰。当晶体颗粒较大，达到微米量级时该振动模式不起主要作用，或是与其它振动模式简并，因而此峰变得不明显。要证明这一猜测还需要进一步理论与实验的研究。

实验中发现随着波数差的增大，整个曲线向上偏移，怀疑是本底造成的，为此，我们测量了抛光 Si 片的拉曼光谱：

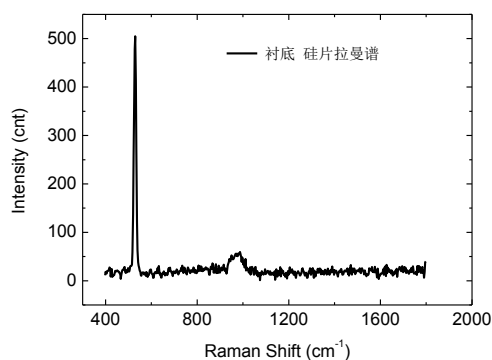


Figure 7 衬底硅片拉曼光谱

结果发现，除了 $\sim 500\text{nm}$ 的拉曼峰外，其它波数差对应的强度与实验结果相比相差两个量级以上，说明本底的影响可以忽略不计。查阅文献得知：是由金刚石膜的光致发光引起的。即在一定波长光照射下被激发到高能级激发态的电子重新跃入低能级，被空穴捕获而发光的微观过程。价带顶的空穴与电子复合概率大，因而波数差大发光的概率大，即强度越强。

总结

实验中我们通过SEM、AFM对颗粒大小不同的金刚石薄膜进行观察获得其表面形貌特征，然后通过拉曼光谱对其能带结构、振动模式与颗粒大小的关系进行分析。下一步我们能够在变温情况下测量拉曼光谱，通过对比进一步挖掘晶体大小对能带结构随温度变化的影响。

致谢

感谢实验过程中乐永康老师的指导，感谢蔡群老师提供的SEM支持、杨新菊老师提供的

AFM支持、岑炎老师提供的拉曼光谱的支持。

参考文献:

- 1、叶永权等：金刚石(膜)的拉曼光谱表征技术进展
金刚石与磨料磨具工程 总第161期第5期
- 2、R. J. Nemanich *et al*: Raman scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamondlike thin films
J. Vac. Sci. Technol. A 6 (3), May/Jun 1988
- 3、阎 研等：MPCVD 金刚石膜的拉曼光谱学 2003 年10 月科学通报
- 4、固体物理 阎守胜著 北京大学出版社 2000年第一版
- 5、近代物理实验 戴道宣 戴乐山主编 高等教育出版社 1986年第一版
- 6、拉曼光谱与低维纳米半导体 张树霖著