

富勒烯作为过渡层生长金刚石薄膜研究*

杨国伟^a 刘大军^b 袁放成^a 何金田^b 张兵临^b 毛友德^c

a, 湘潭大学物理系, 湘潭 411105
 b, 郑州大学物理系, 郑州 450052
 c, 合肥工业大学应用物理系, 合肥 230009

摘 要 采用微波等离子体化学汽相淀积法, 以 C₆₀ 膜为过渡层, 在光滑的单晶 Si 衬底(100)表面和研磨的石英衬底表面等光学衬底上, 首次在无衬底负偏压条件下生长出多晶金刚石薄膜, 通过扫描电镜观察到生长膜晶粒呈莱花状, 生长表面为金刚石(100)晶面。

关键词 富勒烯, 过渡层, 金刚石薄膜。

1 引 言

化学汽相淀积金刚石薄膜作为一种优异的光学薄膜目前尚未达到实用化水平, 其主要原因之一就是汽相生长中金刚石难以在表面光滑的非金刚石衬底上如光学衬底 Si、SiO₂ 等成核^[1]。通常是对衬底表面进行研磨处理, 使之粗糙化以增强金刚石成核^[2]。然而, 这种方法无论对于光学衬底表面本身、还是作为光学膜的金刚石薄膜的生长都是有害的。Meilunas 等人发现富勒烯作为过渡层可以增强金刚石在非金刚石光滑衬底表面的成核^[3]。但是, 富勒烯作为过渡层在生长金刚石薄膜以前, 被认为需要在较大衬底负偏压(-200 V~-300 V)条件下进行等离子体轰击处理^[3]。然而, 这种处理会严重刻蚀衬底的表面, 使之产生许多纳米量级的微蚀坑^[4, 5], 会影响金刚石的成核以及生长膜的结构和光学性能^[6]。

本文应用微波等离子体化学汽相淀积方法, 以 C₆₀ 蒸发膜为过渡层, 在光学衬底 Si(抛光单晶 Si(100)表面)和 SiO₂(研磨表面)上, 不需用负偏压预处理方法, 首次成功生长出金刚石薄膜。

2 实验和结果

实验采用 2.45 GHz 微波等离子体化学汽相淀积装置生长金刚石薄膜, 装置如图 1 所示。反应气体为 CH₄/H₂, 衬底为抛光单晶 Si(100)表面和 SiO₂ 研磨表面(用 1 μm 金刚石研磨膏研磨)。C₆₀ 粉末由北京大学提供, 纯度在 99% 以上。首先, 在清洗干净并烘干的衬底表面蒸镀 C₆₀ 膜, 蒸镀条件: 压强 1.3×10^{-3} Pa, 蒸发温度 450 °C, 衬底温度 200 °C。然后, 将蒸有 C₆₀

* 国家教委年轻教师基金和湖南省自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1995 年 4 月 25 日; 收到修改稿日期: 1995 年 6 月 19 日

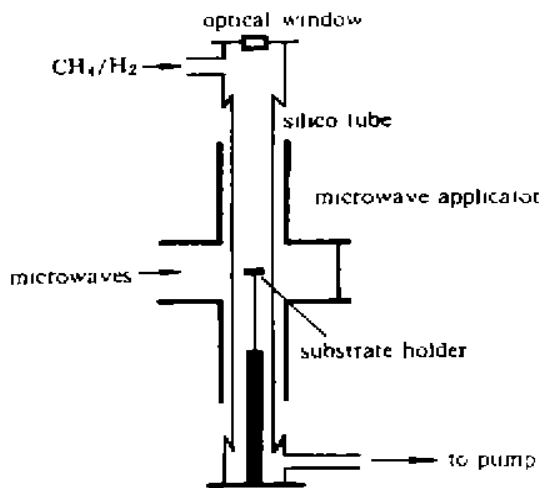


Fig. 1 Schematic diagram of microwave plasma CVD apparatus

膜的样品放入装置反应腔衬底基座上,对衬底表面进行等离子体预处理,预处理条件如表 1 所示。

Table 1. Pretreatment conditions

reaction pressure	CH ₄ ratio against H ₂	power
2×10^3 Pa	5%	200 W ~ 300 W

预处理数分钟后,进行金刚石薄膜的生长。生长条件如表 2 所示。数小时后得到本实验的测试样品。

Table 2. Deposition conditions

reaction pressure	CH ₄ ratio against H ₂	substrate temp.
4.7×10^3 Pa	1%	850 °C

Si 衬底和 SiO₂ 衬底上的生长膜,其拉曼谱在 1332 cm^{-1} 处均出现尖锐峰,用 1500 倍光学显微镜观察样品膜表面,发现布满了外露晶面为(100)面的金刚石晶粒,这表明生长膜为多晶金刚石薄膜。同时放入反应腔的无 C₆₀ 膜抛光 Si 衬底表面没有发现金刚石成核的证据,这说明金刚石成核不是直接发生在 Si 表面,而是发生在作为过渡层的 C₆₀ 膜上。图 2 是 Si 衬底表面金刚石薄膜的扫描电镜照片。从图中可以看到膜的晶粒较大,呈菜花状,生长晶面为(100)面。图 3 是 SiO₂ 衬底表面金刚石薄膜的扫描电镜照片。同图 2 类似,金刚石晶粒主要是菜花状大晶粒,外露晶面也是(100)面。菜花状金刚石大晶粒是由多个外露晶面为(100)面的小单晶组成的聚集体,这种晶粒在化学汽相淀积生长金刚石薄膜中时有发生^[1]。



Fig. 2 SEM images of diamond films on Si substrates

(a) surface morphologies, (b) grains, (c) grains shape

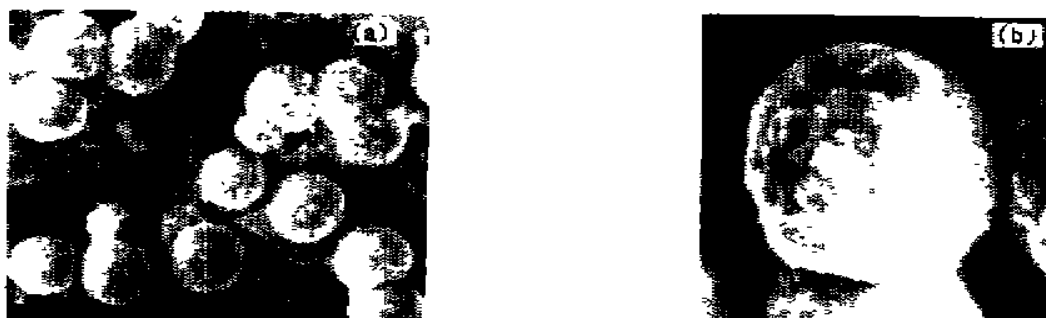


Fig. 3 SEM images of diamond films on SiO₂ substrates

(a) grains, (b) grains shape

3 讨 论

根据富勒烯作为金刚石薄膜成核区的理论模型^[6]，衬底表面的等离子体预处理的作用主要有两个：其一是激活富勒烯分子；其二是提高富勒烯蒸发膜的热稳定性。 C_{60} 蒸发膜是分子固体，热稳定性差，在 400 °C 已开始蒸发，而生长金刚石薄膜的衬底温度要大于 800 °C，因此，当金刚石还没有开始成核时，也许 C_{60} 膜已经全部蒸发完了。但是，等离子体预处理可以导致 C_{60} 分子表面聚合，提高膜的热稳定性，使金刚石在其上成核成为可能^[6]。预处理中加较大衬底负偏压的作用就是强化上述两种功能。考虑到富勒烯膜在 400 °C ~ 500 °C 的氢等离子体中能够稳定存在^[3]，所以，作者发现采用低功率、低压强、高 CH_4 浓度等离子体预处理同样可以起到激活 C_{60} 分子和提高 C_{60} 膜热稳定性的作用。本实验结果证实了这一点。

实验发现，采用无衬底负偏压的等离子体预处理方法生长金刚石薄膜的关键是预处理中等离子体功率一定要适当。功率过高，则会刻蚀、汽化 C_{60} 膜；而功率过低则又起不到激活 C_{60} 分子、稳定 C_{60} 膜的作用。等离子体功率的选择应考虑如下因素：1) 首先是等离子体的功率要达到激活 C_{60} 分子和稳定膜热稳定性所要求的阈值。2) 预处理时反应气体的比例也是选择等离子体功率的一个重要条件。3) 对于不同厚度的 C_{60} 蒸发膜应选择不同的等离子体功率。因此，在预处理中选择合适的等离子体功率范围是非常复杂的工作，需要考虑多种因素的影响，并且不同的实验装置这种影响是有差别的。另外一些重要的参数如 C_{60} 分子的激活阈值等目前尚不知道，这就为正确选择等离子体功率带来困难。通过实验，在本文的微波等离子体化学汽相淀积系统中，等离子体功率选取范围如表 1 所示。

图 2、图 3 中金刚石晶粒所表现出的莱花状，作者认为是较高的 CH_4 浓度(1%)引起的，因为在微波等离子体化学汽相淀积系统中，较高的碳源浓度或者较低的衬底温度均有可能导致莱花状晶粒的生成^[1]。对于金刚石晶粒的生长晶面为(100)面，并不认为与 C_{60} 膜表面激活结构有关^[3, 6]，而是认为主要由衬底温度较低引起的，因为微波法中最佳温度范围为 850 °C ~ 1050 °C^[7]，在这个温区，理论计算表明^[7]：衬底温度较低时，(100)晶面自由能要小于(111)晶面自由能，所以生长表面为(100)晶面；衬底温度较高时，(100)晶面自由能则大于(111)晶面自由能，生长表面为(111)晶面。本实验中的衬底温度显然应该导致(100)晶面的生长。

结 论 在微波等离子体化学汽相淀积生长金刚石薄膜系统中， C_{60} 蒸发膜作为 Si、 SiO_2 等衬底的过渡层，在等离子体预处理过程中，不加衬底负偏压，能够生长出金刚石薄膜，这对于以富勒烯为过渡层生长光学金刚石薄膜是非常有意义的。用扫描电镜观察到成核于 C_{60} 膜上的金刚石晶粒表现为莱花状大聚晶，外露晶面为金刚石(100)晶面，这种晶粒形貌和生长晶面取向主要是由生长条件所决定的。

参 考 文 献

- [1] W. Zhu, B. R. Stoner, B. E. Williams *et al.*, Growth and characterization of diamond films on nondiamond substrates for electronic application. *Proc. IEEE*, 1991, 79(5): 621~646
- [2] 杨国伟, 低压气相生长金刚石薄膜系统中衬底表面凹缺陷成核机制研究, *高压物理学报*, 1994, 8(3): 229~236
- [3] R. J. Meilunas, R. P. Chang, S. Z. Liu *et al.*, Nucleation of diamond films on surface using carbon clusters.

Appl. Phys. Lett., 1991, 59(26): 3461~3463

- [4] S. Yugo, T. Kanai, T. Kimura, Effects of hydrogen plasma on the diamond nucleation by chemical vapor deposition. *Diamond Rel. Mater.*, 1992, 1(9): 929~932
- [5] 杨国伟, 毛友德, 原子氢刻蚀 Si 衬底产生的微蚀坑对金刚石成核的阻止效应. *人工晶体学报*, 1994, 23(3): 215~218
- [6] 杨国伟, 游建强, 富勒烯作为金刚石薄膜成核区的理论模型. *人工晶体学报*, 1995, 24(2): 152~158
- [7] Y. F. Zhang, F. Q. Zhang, G. H. Chen, Surface free energies and morphologies of chemical vapor deposition diamond films. *Chin. Phys. Lett.*, 1994, 11(8): 502~505

Diamond Films Growth on Fullerenes Intermediate Layers

Yang Guowei^a Liu Dejun^b Yuan Fangzheng^a He Jingtian^b
Zhang Binglin^b Mao Youde^c

{ a, Department of Physics, Xiangtan University, Xiangtan 411105
b, Department of Physics, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052
c, Department of Applied Physics, Hefei University of Technology, Hefei 230009 }

(Received 25 April 1995; revised 19 June 1995)

Abstract A new method for diamond nucleation on the mirror surface of nondiamond substrates using C₆₀ films as the intermediate layers is presented. The polycrystalline diamond films have been deposited on Si(100) mirror surface and on SiO₂ scratching surface without higher substrate negative bias pretreatment prior to diamond growth by microwave plasma chemical vapor deposition. The diamond grains of resulted films show cauliflower-like small crystalline aggregates, and the morphologies of the grains show (100) faces in SEM images.

Key words Fullerene, intermediate layer, diamond film.