

金刚石在 C_{60} 薄膜表面的气相成核*杨国伟 刘大军^① 袁放成 何金田^① 张兵临^① 毛友德^②(湘潭大学现代物理研究所, 湘潭 411105; ^①河南省基础与应用科学研究所, 郑州 450052;^②合肥工业大学应用物理系, 合肥 230009)关键词 金刚石薄膜 C_{60} 成核

金刚石薄膜是一种性能优异的功能薄膜, 比颗粒状金刚石材料有着更为广泛的应用领域, 尤其是在光学和微电子学方面, 因此近年来受到极大的关注^[1]. 然而, 在气相沉积金刚石薄膜中, 金刚石在光滑非金刚石衬底表面难以成核. 为了提高金刚石在光滑衬底上的成核密度, 一般需要破坏衬底表面, 使之布满宏观缺陷, 如划痕、蚀坑等以提供成核点^[2], 或在衬底表面预沉积有助于金刚石成核的过渡层如 DLC, β -SiC 等^[3]. 因此, 寻找增强金刚石在光滑非金刚石衬底上成核的有效方法一直是近年来气相沉积金刚石研究的重要内容^[4]. 最近, Meilunas 等人发现 Fuller 烯中的 C_{60} , C_{70} 作为过渡层可以显著提高金刚石在光滑 Si 衬底表面的成核密度^[5]. 由于 Fuller 烯是一种新型的光学和半导体材料^[6], 因此, 研究 Fuller 烯表面气相生长金刚石薄膜不仅为增强光滑衬底表面上的成核提供了一种新方法, 更为重要的是有可能为金刚石薄膜和 Fuller 烯提供新的应用领域.

本文采用微波等离子体化学气相沉积装置(MWPCVD), 以 C_{60} 膜为过渡层, 通过不加负偏压等离子体预处理, 在光滑 Si 衬底表面生长出金刚石薄膜.

1 实验和结果

本实验所用生长系统为 2.45 GHz 的微波等离子体 CVD 装置, 反应气体为 CH_4/H_2 混合气体, 衬底为抛光单晶 Si(100) 表面, C_{60} 粉由北京大学提供, 纯度 99%. 首先在 Si 衬底表面蒸镀 C_{60} 膜. 将清洗干净并烘干的 Si 衬底放入真空镀膜机中蒸镀 C_{60} 膜, 蒸镀条件为: 真空压强 133.322×10^{-5} Pa, 蒸发温度 450℃, 衬底温度 200℃, 蒸发速率由石英振荡监厚仪进行监控, 通过蒸发温度来调节. 然后, 把蒸有一定厚度(约数 μm) C_{60} 的 Si 衬底从镀膜机中取出, 放入 MWPCVD 装置的反应腔中进行生长金刚石前的衬底预处理. 预处理条件为: 反应压强 2×10^3 Pa, CH_4 浓度 5%, 等离子体功率 200~300 W, 处理时间 10~20 min. 最后将预处理条件变为生长金刚石的标准条件进行金刚石生长, 即: 反应压强 4.7×10^3 Pa, CH_4 浓度 1%, 衬底温度 950℃. 在此条件下生长 4~6 h 后取出, 即为本实验测试样品. 样品经 Raman 光谱测试, 其 Raman 谱在 1332 cm^{-1} 处出现尖锐峰, 表明表面生长出金刚石薄膜, 用 1500 倍光学显微镜观察样品表面, 发现其布满了外露晶面清晰的金刚石晶粒也证实了这一点. 与蒸镀 C_{60} 膜的

1995-05-14 收稿, 1996-03-04 收修改稿

* 国家教委优秀青年教师基金, 湖南省自然科学基金资助项目

Si 衬底同时放入反应腔的无 C_{60} 膜抛光 Si 衬底, 经上述预处理和生长过程后, 其表面没有检测出金刚石晶粒的存在. 这说明金刚石成核是发生在 Si 衬底的 C_{60} 膜上. 图 1 为样品表面的扫描电镜照片(SEM). 可以看出金刚石成核行为表现为聚集现象, 除少数单个晶核外, 普遍为多个晶核聚集在一起, 其聚集形态类似分形结构. 晶粒为菜花状, 生长晶面为金刚石(100)晶面. 图 2 是 $0.5\ \mu\text{m}$ 金刚石研磨膏研磨处理的 Si 衬底上有 C_{60} 膜和无 C_{60} 膜生长金刚石中成核状态的比较, 生长程序如上. 从图上可以观察到显著的成核增强现象. 图 3 是在较低衬底温度(800°C)上生长于抛光 Si 衬底表面 C_{60} 膜上的金刚石薄膜的 SEM 照片. 与图 1 对比可以看出, 其成核行为也表现出聚集现象, 然而其晶粒形貌则表现为生长晶面尚未发育饱满的金刚石(111)晶面的菜花状晶粒. 显然, 图 1 和图 3 中呈现的不同晶粒形貌源于衬底温度不同.

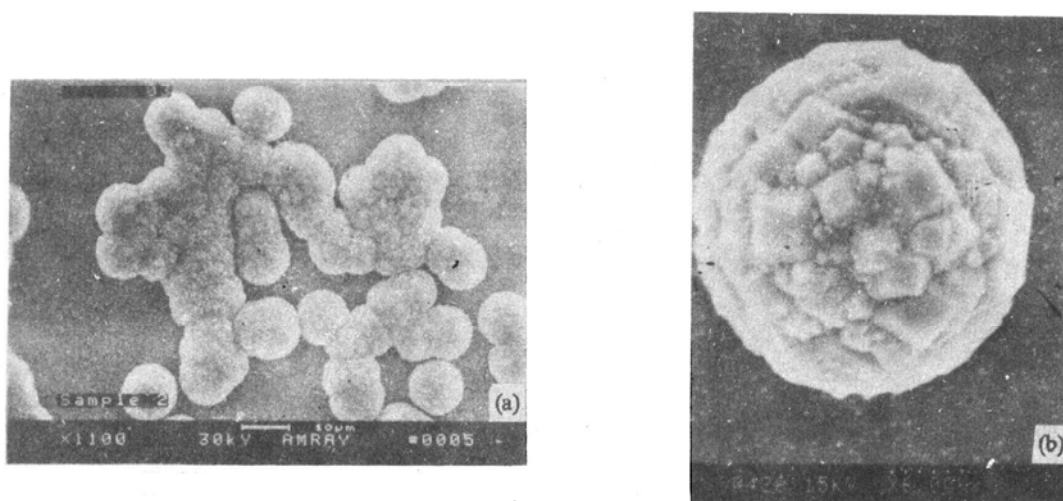


图 1 光滑 Si(100) 表面蒸镀 C_{60} 膜后的金刚石成核行为

(a) 成核形态, (b) 晶粒形貌

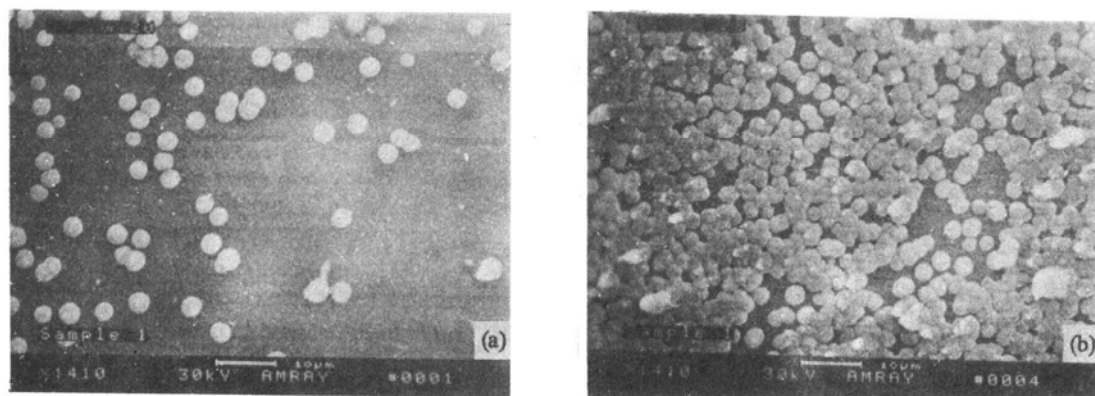


图 2 研磨 Si 衬底上金刚石成核

(a) 无 C_{60} 膜区, (b) 有 C_{60} 膜区

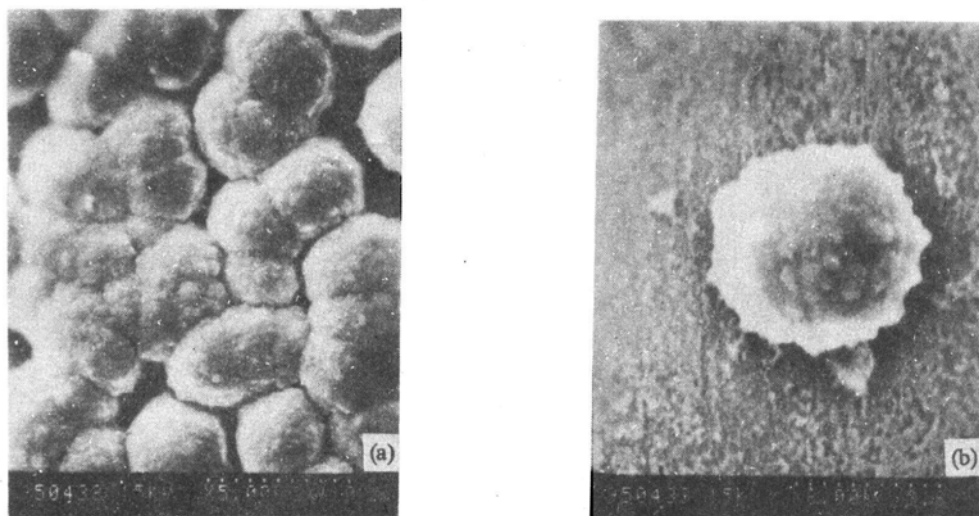


图 3 较低衬底温度下金刚石的成核
(a)成核形态, (b)晶粒形貌

2 讨论

Meilunas 等人认为在 C_{60} 蒸发膜上气相生长金刚石的一个重要的、必不可少的条件就是在预处理中衬底要加较大负偏压 ($-200 \sim -300$ V), 否则金刚石无法在 C_{60} 膜上成核^[5]. 但是, 负偏压预处理本身就可以极大地提高光滑 Si 衬底表面金刚石成核密度 (可以达到 10^{10} cm^{-2})^[7]. Si 衬底的 C_{60} 膜上出现的金刚石成核以及成核增强现象是 C_{60} 对成核的作用, 还是负偏压对成核的作用, 还是二者共同作用的结果? 本实验表明等离子体预处理中的负偏压不是金刚石在 C_{60} 膜上成核的必要条件, C_{60} 膜本身经预处理后具有增强金刚石成核的作用.

根据 Fuller 烯分子作为金刚石成核区的理论模型^[8], 等离子体预处理对 C_{60} 膜的主要作用有两个: 激活 C_{60} 分子使其上的六圆环成为金刚石成核点; 提高 C_{60} 蒸发膜的热稳定性. 因为 C_{60} 固体在 400°C 就开始蒸发, 而金刚石生长温度高达 950°C , 因此不提高 C_{60} 膜的热稳定性, 金刚石就无法在其上成核. 而等离子体预处理提高 C_{60} 膜的主要途径就是等离子体作用下 C_{60} 膜表层分子发生聚合^[9]. 这样, C_{60} 膜中发生聚合的区域将会具有较高的热稳定性和抗原子氢刻蚀性, 金刚石的成核也将优先发生在这些区域. 而没有发生聚合的 C_{60} 分子有可能在预处理和生长过程中被蒸发或刻蚀掉. 因此 C_{60} 膜上金刚石成核行为如图 1 和图 3 中的离散岛状多晶核聚集. 另外, 单晶 Si(100) 表面 C_{60} 蒸发膜通常为非晶态^[10], 因此, 等离子体作用下的 C_{60} 膜表面聚合是随机的, 聚合体形态一般呈分形结构, 如链状、树状等, 这就在一定程度上解释了图 1 和图 3 中的晶核聚集形态.

Lux 等人报道在 MWPCVD 系统中生长金刚石薄膜, 较低的衬底温度 ($< 850^\circ\text{C}$) 将导致 (100) 晶面的出现, 而较高的衬底温度 ($> 900^\circ\text{C}$) 将导致 (111) 晶面的出现, 并且随着生长温度的升高, 生长晶面从 (100) 向 (111) 转化^[11]. 但是本实验结果与之相反, 即较高的衬底温度导致 (100) 晶面生成, 而较低衬底温度导致 (111) 晶面出现. 我们认为这种不同可能源于 C_{60} 分子与 CH_4/H_2 系统中活性基 CH_3 , C_2H_2 的作用和 Si 衬底本身过渡层如 SiC、非晶碳等与那些活

性基的作用是不同的,而金刚石生长晶面受 C_{60} 激活结构影响较大^[8]. 因此,研究金刚石/ C_{60} 的界面状态将有助于认识金刚石生长晶面的形成机制,从而在实验上实现金刚石在 C_{60} 膜上的取向生长.

因此, C_{60} 膜表面气相生长金刚石的关键问题是如何激活 C_{60} 分子和提高膜的热稳定性、抗刻蚀性. 而低压强、高 CH_4 浓度、适当功率等离子体预处理可以解决上述问题. 对衬底在预处理中施加负偏压的主要作用就是强化预处理功能,但不是必须的,并且负偏压条件下的预处理会严重损伤衬底表面^[12],影响其应用价值. 因此,不加负偏压的等离子体预处理方法对于生长应用于光学和微电子领域的金刚石薄膜是非常有意义的. 此外,我们认为直接在聚合 Fuller 烯薄膜表面^[9]生长金刚石薄膜效果将更好也更有意义.

3 结论

在微波等离子体 CVD 系统中,采用无负偏压等离子体预处理方法,在蒸镀 C_{60} 膜的抛光单晶 Si(100)表面实现金刚石生长,并且观察到 C_{60} 对成核的增强作用. 实验还观察到衬底温度对气相成核于 C_{60} 膜表面的金刚石晶粒生长晶面取向影响较大,较低的衬底温度导致未发育饱满的(111)晶面出现,而较高的衬底温度则导致(100)晶面生成.

参 考 文 献

- 1 Zhu W, Stoner B R, Williams B E *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 杨国伟,毛友德. 非金刚石衬底生长金刚石薄膜中过渡层存在的机理研究. *高压物理学报*, 1995, 9(1):74~80
- 4 Mao M Y, Jin X F, Wang T P *et al.* Generation of diamond nuclei on amorphous SiO_2 by alternating-current bias microwave plasma chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett*, 1995, 66(1):16~18
- 5 Meilunas R J, Chang R P, Liu S Z *et al.* Nucleation of diamond films on surface using carbon clusters. *Appl Phys Lett*, 1991, 59(26):3 461~3 463
- 6 Sariciftci N S, Braun D, Zhang C *et al.* Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: diodes photodiodes, and photovoltaic cells. *Appl Phys Lett*, 1993, 62(2):585~587
- 7 Yugo S, Kanai T, Kimura T *et al.* Generation of diamond nuclei by electric field in plasma chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett*, 1991, 58(10):1 036~1 038
- 8 杨国伟,游建强. C_{70} 作为金刚石成核区的理论模型. *人工晶体学报*, 1995, 24(2):150~156
- 9 Takahashi N, Dock H, Matsuzawa N *et al.* Plasma-polymerized C_{60}/C_{70} mixture films: electric conductivity and structure. *J Appl Phys*, 1993, 74(9):5 790~5 798
- 10 Gensterblum G, Yu L M, Pireaux J J *et al.* C_{60} growth on Si(100), GaSe (0001) and GeS (001) influence of the substrate on the film crystallinity. *Appl Phys*, 1993, A56(3):175~184
- 11 Haubner R, Lux B. Influence of inhomogeneous microwave plasma on diamond morphology. *Int J Refract Hard Met*, 1987, 6(2):210~215
- 12 Yugo S, Kanai T, Kimura T *et al.* Effects of hydrogen plasma on the diamond nucleation by chemical vapor deposition. *Diamond Rel Mater*, 1992, 1(9):929~932