

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 19731004)重点资助项目和国家教委博士点基金(批准号: 97005511)资助项目.

参 考 文 献

- 1 Vogan D A. Representations of Real Reductive Lie Groups. Boston: Birkhauser, 1981
- 2 Knapp A W. Representation Theory of Semisimple Groups: An overview based on examples. Princeton, NJ: Princeton Univ Press, 1986
- 3 Langlands R P. On the classification of irreducible representations of real algebraic groups, mimeographed notes, Institute for Advanced Study, Princeton, 1973. See Representation theory and harmonic analysis on semisimple Lie groups. Math Surveys and Monographs 31. Providence: AMS, 1989. 101~ 170
- 4 严志达. 半单纯 Lie 群 Lie 代数表示论. 上海: 上海科技出版社, 1962
- 5 严志达. 实半单 Lie 代数分类. 数学进展, 1966, 9: 349~ 364
- 6 严志达, 许以超. Lie 群及其 Lie 代数. 北京: 高等教育出版社, 1985
- 7 Helgason S. Differential Geometry, Lie Groups and Symmetric Spaces. New York: Academic Press, 1978

(1998-01-19 收稿, 1998-09-03 收修改稿)

在超微金刚石涂层上化学气相沉积 金刚石薄膜的研究

陈 权 翟华璋^④ 恽寿榕^{*} 朱鹤孙^④

(北京理工大学 力学工程系, ④材料研究中心, 北京 100081. * 联系人)

摘要 爆轰法合成的超微金刚石在化学气相沉积(chemical vapor deposition CVD)金刚石薄膜的过程中可以起到类似“晶籽”的促进成核的作用, 在直流电弧等离子体喷射(DC Plasma Jet)装置上进行的实验结果显示, 在有 UFD 涂层的衬底上进行沉积可以使成核率提高 2~ 3 倍, 薄膜的形貌也与正常工艺得到的薄膜有所不同. 较高的衬底温度可能会使部分 UFD 发生氧化或无定形化. 进一步的研究应着眼于改善 UFD 的性质和降低基底温度.

关键词 超微粒 金刚石薄膜 化学气相沉积

低压化学气相沉积金刚石薄膜技术实用化的关键问题在于能否有效地提高成核率, 并能在不同衬底材料上稳定、快速地生长优质的金刚石薄膜. 近年来, 有报道以富勒碳为涂层, 适当条件下可以作为金刚石成核的“籽晶”, 从而有利于金刚石的快速成核并提高薄膜质量^[1, 2]. 富勒碳和金刚石作为碳的同素异构体, 结构上存在一些相似之处^[3] (如均存在 sp^3 杂化), 但 C_{60}/C_{70} 的价格很高, 限制了它的实用化, 目前, 国际市场上纯度达 99.99% 的 C_{60} 可售至 75 美元/g. 也有文献报道用巴基管做涂层提高成核率^[4, 5], 但从结构上来看, 巴基管只在管的端部存在 sp^3 杂化结构, 成本也相对较高. 爆轰合成超微金刚石(Ultrafine diamond, 以下简称 UFD)是利用炸药负氧平衡反应释放的自由碳在炸药爆轰产生的高温、高压条件下使碳原子重新排列, 形成纳米尺寸金刚石的技术^[6, 7]. 它的特点是: 工艺简单、设备成本相对低廉, 在结构上比其

他涂层更有作为金刚石成核籽晶的优势,同时,由于纳米尺寸效应决定了它具备的反应活性,如果做适当的处理以保持UFD的表面活性就可能成为一种实用的涂层材料. 本文将介绍直流电弧等离子体喷射装置上以UFD涂层为衬底进行化学气相沉积金刚石薄膜的初步研究.

1 实验装置与工艺

本文的实验装置为北京理工大学材料研究中心自主研制的直流电弧等离子体喷射(DC Plasma Jet) CVD装置^[8]. 基底为钼或硅基片,温度为900℃左右,生长速度为30 μm/h,反应腔内充氢气作为保护气体. 具体工艺过程如下:

1.1 预处理

首先对基片进行如下的化学和机械表面处理: 360# 砂纸细磨 → M6 金相砂纸细磨 → 除油清洗 → 乙醇超声清洗 → 干燥, 对硅基片, 在刷涂之前最好用稀的 HF(10%) 溶液浸泡以除掉其氧化层. 然后, 将UFD在有机分散剂中充分分散, 使用提纯处理后得到的UFD悬浊液或这种悬浊液与有机分散剂的混合液效果最好.

1.2 刷涂

将配好的混合液经超声分散30 min以上, 就可以刷涂了, 实验中用两种不同的方式进行刷涂:

(1) 将基片浸在分散液中, 同时超声分散, 然后将基片取出, 干燥, 这样得到的涂层较薄, 但在基片上的UFD可以较好地分散.

(2) 将UFD分散液滴在基片上, 干燥后再滴, 这样反复几次就可使基片上有较多的UFD粉, 这样使UFD涂层较厚, 但微粒的分散性变差. 这样做的目的是看气相反应释放的自由碳能否与UFD结合从而增加膜的厚度.

实验中发现, 刷涂UFD后立即开始沉积的效果最好, 这可能是由于涂层在空气中暴露的时间较短, 基片表面和UFD微粒被氧化的程度小的缘故.

1.3 CVD沉积

考虑到UFD的热稳定性, 实际操作中尽量增大冷却水的流量以降低衬底温度, 为比较成核率, 对基片进行了10 min的沉积后取出, 其他均沉积2 h左右以待其长到一定厚度后由于薄膜正反两面的应力不均作用而自动脱离基底.

2 实验结果与讨论

对合成的CVD薄膜样品用扫描电镜进行形貌观察, 结果证实, 经方案1刷涂UFD后, 成核率有显著的提高, 由普通工艺条件的 $(1.1 \sim 1.5) \times 10^8 / \text{cm}^2$ 提高到 $(3.3 \sim 4.1) \times 10^8 / \text{cm}^2$, 表明超微金刚石能够有效地促进CVD的成核, 图1为在Mo基片上沉积10 min后的SEM照片, 与普通工艺条件下沉积10 min后的成核情况相比, 小晶核的数目有所增加, 因而平均晶核尺寸变小了, 晶核密度有所增加而且有聚群现

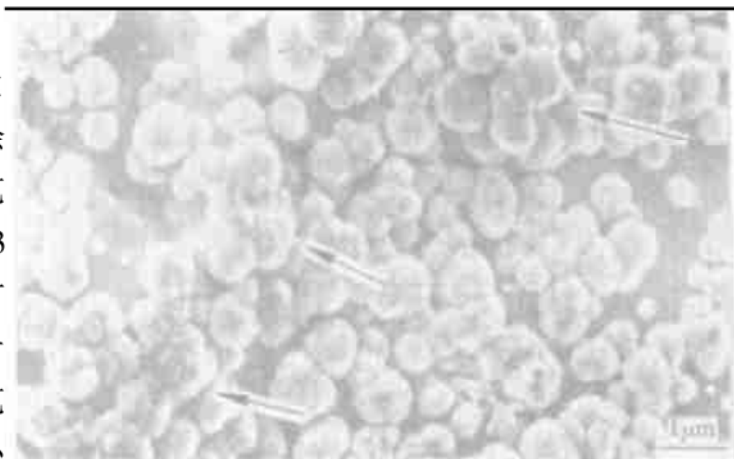


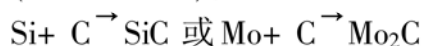
图1 Mo衬底上沉积10 min后的金刚石成核情况

象(如图中箭头所指),估计这正是有UFD微粒聚集的地方.图2为沉积2 h后金刚石薄膜正面的显微照片,从图中可以看到,得到的金刚石晶面基本上都是(111)面,与普通工艺过程获得的薄膜相比,晶块尺寸近似,所不同的是每一个晶块的上面只有一个晶面是光滑平整的.而普通CVD工艺得到的薄膜,晶面都是光滑的,虽然从目前的分析来看这对薄膜的性能没有影响,但这也是一个值得研究的现象.



图2 金刚石薄膜正面的SEM照片

按照方案2的刷涂,金刚石薄膜生长时间由2 h减少到1 h 40 min左右就与衬底脱离,而薄膜厚度相当,这一方面是由于UFD涂层加速了沉积速度;另一方面是由于衬底较厚的UFD涂层使薄膜与衬底的结合力变差造成的.一个值得注意的现象是,衬底碳化现象更为严重,图3为薄膜脱离后衬底的SEM照片,其中的黑色区表明出现了较严重的碳化层(SiC或Mo₂C),其反应式为



而正常沉积工艺得到的金刚石薄膜就没有如此严重的基底碳化迹象.研究表明¹⁾,UFD微粉在空气中加热至600℃即发生快速氧化,可以推测:碳化衬底的碳源来自于涂层,这很可能是由于尽管反应腔中有H₂保护,但沉积过程的高温还是造成了UFD的氧化和无定形化;薄膜样品的激光Raman谱也表明薄膜中有无定形碳存在(如图4所示).上述这些事实说明,直流等离子体喷射装置较高的衬底温度对于UFD涂层促进CVD沉积是不利的,也许在衬底温度



图3 薄膜脱离后衬底的SEM照片

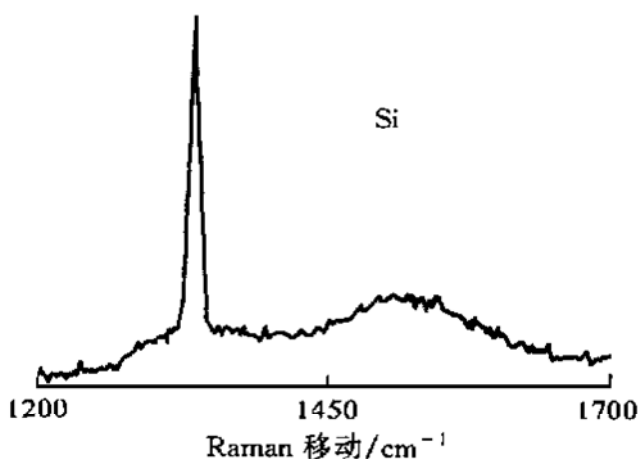


图4 Si衬底UFD涂层上沉积金刚石薄膜的Raman谱

1) 陈 权. 炸药爆轰合成超微金刚石的理论及应用问题研究. 北京理工大学博士学位论文, 1998. 5

较低的热丝 CVD 法和微波等离子体 CVD 装置上 UFD 的石墨化和无定形化会小些。

另外还发现,在接近样品边缘的一些微区没有成块的金刚石晶块,而是显示出很细的纹理,估计这也与涂 UFD 有关,如果这些地方也已形成金刚石薄膜的话,将对那些要求晶块细小以提高透光性的 CVD 金刚石薄膜将是有研究价值的。

3 结论

1. 分散性较好的 UFD 涂层能显著提高在 Si 和 Mo 基底上 CVD 法生长金刚石薄膜的成核密度,金刚石的晶形与正常工艺得到的有所不同,但对薄膜的性能没有明显改变。具体的微观机理目前尚不很清楚,通过对 UFD 的表面改性及更好地分散以促进其表面活性可能会使成核密度有数量级上的提高。

2. 除了促进成核作用之外,那种增加 UFD 的刷涂量以使其与气相反应释放的自由碳结合,共同生长成金刚石薄膜的尝试结果目前看来并不乐观,进一步的研究方向应当是对 UFD 微粒的表面改性。

3. UFD 涂层会使基底碳化现象加重,这也说明 UFD 本身的热稳定性较差,对促进薄膜的沉积是不利的。

作者认为,将爆轰合成的纳米金刚石用于 CVD 法制备金刚石薄膜是 UFD 应用研究的一个很有潜力的方向,深入的研究可以从以下几个方面着手:(1) UFD 的表面处理技术,如何发挥纳米微粒的表面活性一直是应用技术上的关键问题,这包括 UFD 表面机团的去除和微粒高分散性的保存等。(2) 尝试不同机制的 CVD,如对薄膜厚度要求不高而对成核率要求较高的热丝 CVD 和微波等离子体 CVD 法,这些装置的基底温度不高,对发挥 UFD 涂层的作用更为有利。

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号:59572025)资助项目。

参 考 文 献

- 1 Meilunas R J, Chang R, Liu P H, et al. Nucleation of diamond films on surface using carbon clusters. *Appl Phys Lett*, 1991, 59: 3461
- 2 杨国伟,刘大军,袁放成,等. 金刚石在 C_{60} 薄膜表面的气相成核, *科学通报*, 1995, 24(2): 150~156
- 3 Sumio Iijima, Toshinari Ichihashi, Yoshinori Ando. Pentagons, heptagon and negative curvature in graphite microtube growth. *Nature*, 1992, 356: 776
- 4 李玉宝,高志栋,曾效舒,等. 巴基管涂层条件下金刚石薄膜生长研究. *人工晶体学报*, 1996, 25(4): 308~309
- 5 曾效舒,高志栋,李玉宝,等. 热丝 CVD 在涂巴基管硅基片上沉积大面积金刚石薄膜. *人工晶体学报*, 1996, 25(4): 324~329
- 6 Titov V M, Anisichkin V F, Mal'kov I Yu. The synthesis of ultradispersed diamond waves. *Fizika Goreniyai Vzryva*, 1995, 25(3): 117~126
- 7 Greiner N Roy, Philips D S, Johnson J D, et al. Diamonds in detonation soot. *Nature*, 1988, 333: 440~442
- 8 张志伟,朱鹤孙,曹传宝,等. 直流电弧等离子体喷射 CVD 法制备金刚石薄膜. 见: 96 中国材料研讨会论文摘要集, 北京: 中国材料研究学会, 1996, 1: 29

(1998-06-04 收稿, 1998-09-02 收修改稿)