

钨丝直径和表面处理对金刚石形核生长的影响

游小龙, 余志明, 吴迪, 吴晓斌, 魏秋平, 王婷

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 对 Si 作不同的表面处理, 采用热丝化学气相沉积(HFCVD)方法, 使用不同直径的钨丝进行金刚石薄膜沉积; 利用场发射扫描电镜、拉曼光谱对沉积的金刚石薄膜进行研究。结果表明: 当钨丝的直径为 0.5 mm 时, 沉积的金刚石薄膜的形核率可达到 10^{10} cm^{-2} , 晶粒均匀, 且为纳米晶粒, 晶粒长大的过程不明显, 以二次形核为主进行沉积; 采用磁控溅射预镀少量金属 Sb 的基体沉积金刚石薄膜的形核率没有明显的改善, 而晶粒的长大过程却很明显, 说明金属 Sb 可以明显的改善晶粒长大速度。

关键词: 金刚石薄膜; 形核密度; 长大; 纳米晶粒; 表面形貌

中图分类号: TG 135.5

文献标识码: A

Effects of tungsten filament diameter and surface treatment on nucleation and growth of diamond film

YOU Xiao-long, YU Zhi-ming, WU Di, WU Xiao-bin, WEI Qiu-ping, WANG Ting

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Through hot filament chemical vapor deposition (HFCVD) method, the diamond films were deposited on p-Si (111) substrate by different treatments of matrix surface and tungsten filaments of different diameters. The nucleation of diamond films was investigated with field emission scanning electron microscope (FESEM) and Raman spectrometer. The results show that the nucleation rate of diamond films is up to 10^{10} cm^{-2} when the diameter of W coil is 0.5 mm, and the diamonds are nano-crystal and uniform particles, the growth of the diamond particles is not obvious. The diamond particles mainly grow up by the secondary nucleation. When the trace amount of Sb metal is coated to the substrate by magnetic-controlled sputtering, the nucleation of diamond films can not be enhanced, whereas it is obvious that the crystals grow up. Sb metal can enhance the rate of growth of crystals.

Key words: diamond films; nucleation density; growth; nano-crystal; surface morphology

金刚石以其特有的物理化学性质吸引着研究者的目光, 基于金刚石材料的各种装置也逐渐地用于民用和军事领域, 诸如场发射装置^[1-2]、紫外二极管^[3]等。而在这些研究中可以看到, 要求金刚石薄膜表面具有平整的纳米晶^[4-5]或单晶体^[6-7]才能制备出性能优良的器件; 另外, 降低成本也是研究的关注点。现在制备的器件中使用的均为天然单晶金刚石, 由于天然金刚石稀缺且昂贵, 因此, 采用 CVD 法制备单晶金刚石是降低成本的关键。

对单晶薄膜的电子显微镜观察发现, 单晶膜也并非是一个完整的晶粒, 而是尺寸为数微米、取向大致相同的晶粒的集合体^[8]。基于此原则, 近几年单晶金刚石的研究遵循了一个基本的方法, 就是: 1) 要求基体与金刚石生长有特定的位相关系, 可以使生成的金刚石晶粒与基体有相同的晶向^[9]; 2) 生长工艺一般采用两步法, 第一步在形核期间采用较大的碳源浓度, 基体上加入负偏压^[10], 增加形核密度, 以期得到大小均匀、表面平整的纳米金刚石薄膜, 第二步是采用较

收稿日期: 2007-07-18; 修订日期: 2007-08-28

通讯作者: 余志明, 教授, 博士; 电话: 0731-8830335; E-mail: zhiming@csu.edu.cn

小的碳源浓度, 去除基体上所加的负偏压, 晶体生长按照一定的位相关系逐渐的沿特定的花样生长, 最后得到金刚石准单晶薄膜^[11]。

目前这一方法基本上是由微波化学气相沉淀(MWCVD)完成金刚石准单晶薄膜的生长, HFCVD 方法作为一种最基本的方法, 既可以实现大面积生长又可以降低生产成本, 是一种非常有价值的生长方法。

本文作者应用 HFCVD 法在 Si 基体上研究金刚石纳米晶薄膜的生长方式。众所周知, 形核的密度强烈地受基体表面的形貌影响, 早期研究金刚石形核时, 研究者采用了不同的方式, 诸如在基体表面涂油^[12]; 对基体表面进行研磨处理^[13]; 在基体的表面上预镀一层薄膜^[14], 然后在其上生长金刚石薄膜等。我们采用了细长的石英玻璃反应器来沉积金刚石薄膜, 采用较大的反应压力, 研究了基体经不同的表面处理和沉积时热丝直径的不同, 发现金刚石薄膜的晶粒尺寸有很大的不同, 并据此获得了纳米金刚石薄膜。

1 实验

采用购自于南韩 LG 公司, 片厚为 650 μm、电阻率为 25 Ω cm 的 p 型 Si(111)作为沉积金刚石薄膜的基体。为了获得好的连续膜, 对基体的表面分别进行了如下的处理:

1) 对基体表面用粒度为 0.4 μm 的金刚石粉体进行研磨 10~15 min, 然后用棉签擦拭、清洁 Si 基体表面, 接下来将此基体放入丙酮中, 在超声波中震荡清洗 10 min, 取出后于室温下自然干燥, 最后放入反应器中准备沉积。

2) 用磁控溅射的方法, 先将 Si 基体表面预镀很少量的 Sb, 根据 Sb 的溅射率计算了镀在 Si 基体上的产物量, 采用控制溅射时间的方式来实现对 Sb 量的控制。

金刚石薄膜沉积是在本实验室新近制作的一台热丝 CVD 反应腔体中进行的。此腔体为钟罩型, 尺寸为 d 80 mm×2.5 mm, 长 315 mm 的石英玻璃反应器。设备的密封是由丁苯橡胶圈通过设备本体的自重加上真空压迫来实现密封的, 经测量, 设备的泄露为 0.017 kPa/h。

灯丝按两种尺寸制备, 一种是 d 0.5 mm 的纯钨丝, 制成 d 2 mm 共 3 匝; 另一种是 d 0.35 mm 的纯钨丝, 也是制成 d 2 mm 共 3 匝。采用上海力友电器有限公司生产的直流稳压稳流电源(LW5J50)给灯丝供电。

采用的沉积工艺如表 1 所示, 沉积时间均为 1 h, 反应压力为 3 kPa, 灯丝距基体的距离为 4~8 cm, 热丝温度为 2 300 K, 气源浓度比 CH₄/H₂ 为 2%。

表 1 金刚石薄膜沉积工艺
Table 1 Deposition processes of diamond films

Process	I/A	U/V	GF/ (cm ³ ·min ⁻¹)	δ	T _s /K
1	17	9.5	20	0.35	860
2	21	10	20	0.5	785
3	17	9.5	20	0.35	953

I—Deposited current; U—Deposited voltage; GF—Gas flow; δ—Diameter of tungsten filament; T_s—Temperature of matrix

薄膜沉积完成后, 试样用美国 FEI 公司的 Sirion200 场扫描电镜(FESEM)观察金刚石薄膜表面的形核及生长状况, 用英国 Renishaw 公司的拉曼分光仪, 采用 He-Ne 激光器在 632.8 nm 收集出的拉曼谱线, 检测金刚石生长质量的好坏。

2 结果与讨论

2.1 d 0.35 mm 钨丝对金刚石薄膜形核、生长的影响

图 1(a)所示是经过金刚石粉体研磨后按表 1 工艺 1 沉积所得的金刚石薄膜的表面形貌, 从图中可以看到, 经过 1 h 的沉积, 金刚石已经形成连续薄膜, 形核率可达 10⁷~10⁸ cm⁻², 这与未经打磨抛光的沉积金刚石薄膜的形核率 10⁴~10⁵ cm⁻²相比要高出 3~4 个数量级。

从图1(b)拉曼光谱可以看出, 在1 331.2 cm⁻¹处有一条尖锐的金刚石主峰, 而天然金刚石的拉曼主峰在 1 332.6 cm⁻¹处, 这是由于Si的晶格常数与金刚石的晶格常数相差很大, 造成成膜后内应力而使金刚石的拉曼主峰位漂移, 根据漂移的方向可以看出薄膜中存在压应力。在1 613 cm⁻¹处有一小峰, 说明存在很少量的石墨。

2.2 d 0.5 mm 钨丝对金刚石薄膜形核、生长的影响

图2(a)所示是经过金刚石粉体研磨后按表1工艺2沉积所得的金刚石薄膜的表面形貌, 从图中可以看到, 经过1 h的沉积, 金刚石已经形成连续薄膜, 形核率可达10¹⁰ cm⁻², 晶粒的尺寸在90~250 nm之间, 几乎可以等同于使用BEN方法获得的形核率。就目前的研究情况而言, 形核密度达到10¹¹ cm⁻²以上即为最高^[15]。

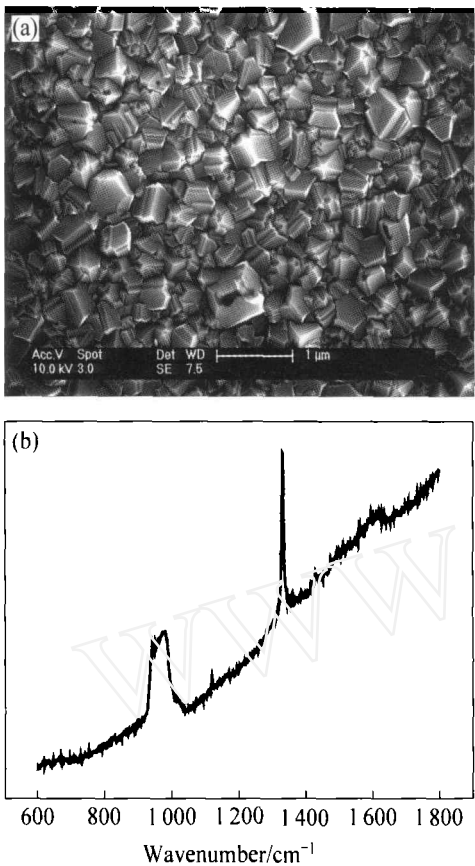


图1 试样1的表面形貌(a)和拉曼光谱(b)
Fig.1 Morphology of surface(a) and Raman spectrum(b) of sample 1

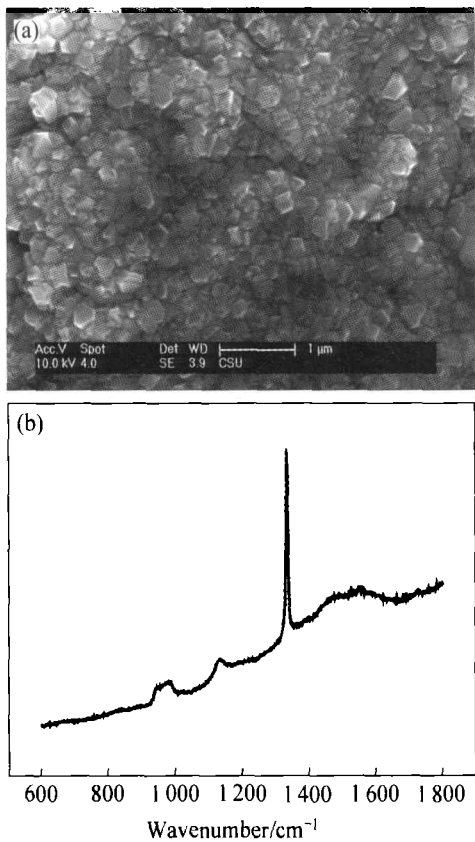


图2 试样2的表面形貌(a)和拉曼光谱(b)
Fig.2 Morphology of surface(a) and Raman spectrum(b) of sample 2

从图 2(b)拉曼光谱可以看出，在 $1\,331.6\text{ cm}^{-1}$ 处有一条尖锐的金刚石主峰，而主峰的半高宽比试样 1 的要宽许多，这说明相比于试样 1，试样 2 的金刚石晶粒尺寸小了很多，这与扫描电镜观察的结果是相同的，根据漂移的方向可以看出薄膜中也是存在压应力。在 $1\,428\sim 1\,639\text{ cm}^{-1}$ 处有一弱的峰包，说明存在很少量的无定形碳。

2.3 少量金属 Sb 对金刚石薄膜形核、生长的影响

图 3(a)是在 Si 基体表面预镀了少量金属 Sb 后按表 1 工艺 3 沉积所得的金刚石薄膜的表面形貌，从图中可以看到，经过 1 h 的沉积，沉积的金刚石薄膜中仍有许多空隙，未能形成致密的连续膜，形核率仅达 $10^5\sim 10^6\text{ cm}^{-2}$ ，这与未经打磨抛光的沉积金刚石薄膜的形核率 $10^4\sim 10^5\text{ cm}^{-2}$ 相比仅高出 1~2 个数量级，可以说少量预镀金属 Sb 对金刚石薄膜的形核率没有发生根本的改进。另外晶粒大小不均，晶粒尺寸相差很大，在 $125\sim 1\,500\text{ nm}$ 之间，沉积的金刚石薄膜质量很差。

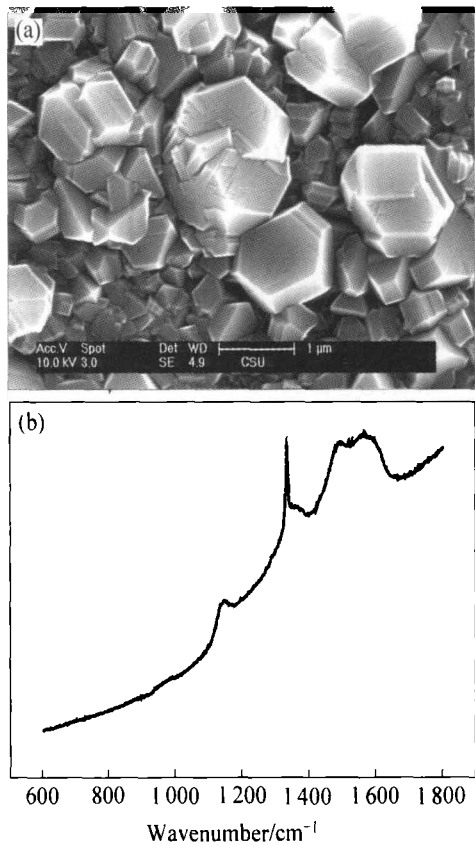


图3 试样3的表面形貌(a)和拉曼光谱(b)
Fig.3 Morphology of surface(a) and Raman spectrum(b) of sample 3

从图 3(b)拉曼光谱可以看出，在 $1\,331.6\text{ cm}^{-1}$ 处有一条尖锐的金刚石主峰，根据漂移的方向可以看出薄膜中也存在压应力。在 $1\,422\sim 1\,654\text{ cm}^{-1}$ 处有一强的峰包，其强度达到 138 898，已超过生成的金刚石薄膜的主峰

强度(134 589), 说明存在大量的微晶碳、无定形碳、类金刚石碳, 生成的金刚石薄膜的质量很差。

2.4 讨论

根据上述实验结果, 可以这样认为: 在 $d0.35\text{ mm}$ 纯钨丝加热作用下产生的电子数量较少, 这与钨丝的直径较小, 截面的电流密度较之 $d0.5\text{ mm}$ 纯钨丝为小有关, 而发射电子的强弱与电场的幂指数的平方成正比; 另外, 通过图 1 与图 2 的比较可以看到, 图 1 中金刚石薄膜在形核完成后进入生长阶段, 晶粒有明显的生长迹象; 在图 2 中的金刚石薄膜只有形核的阶段, 生长痕迹不是十分明显, 它的成膜过程可以这样认为, 较大直径的 W 丝发射出更多的电子, 激活反应室的气体以利于金刚石形核, 在气相中的气体不断受 W 丝发射出的电子的激活, 再辅以较大的温度梯度, 使得气氛中的金刚石基团迅速沉积到基体的表面上, 并且在已形核的金刚石表面继续形核, 形成二次形核, 使得晶粒细小, 呈纳米晶状态。

在基体表面预镀少量的金属 Sb, 在进行薄膜沉积时, 基体表面上的台阶增原子的势垒很高, 镀 Sb 后可以降低它的势垒高度, C 原子可以通过替代此处的 Sb 而得以过渡形成沉积。因此, 预镀 Sb 可以增加一定量的形核率。而在有金属 Sb 的地方, 晶粒从一开始形核就处于长大的过程中, 由于没有均匀地形成 Sb 膜, 使得金刚石薄膜生长的速度不均匀, 以致于晶粒尺寸相差很大; 另外, 镀 Sb 使得表面的形核能降低的同时, 各种非晶碳、无定形碳等也易形成, 从而降低金刚石薄膜的沉积质量。

3 结论

1) 随着电源功率的增加, W 丝发射电子的能力增强, 对气氛中的 CH_4/H_2 的激活作用加剧, 促使金刚石形核密度加大, 同时生长速度减慢, 薄膜以二次形核为主进行沉积, 表面较为平整。

2) 使用直径为 $d0.5\text{ mm}$ 的 W 丝沉积的金刚石薄膜的形核率可以高达 10^{10} cm^{-2} 。

3) 对表面进行增原子替代沉积金刚石时, 少量的预镀 Sb 不能有效地增加形核率, 只是加快晶体生长的速度。

致谢

本研究得到了首都师范大学纳米结构与光电子学实验室赵艳同志的大力帮助, 作者对此致以衷心的感谢。

REFERENCES

- [1] Arora S, Vankar V D. Field emission characteristics of microcrystalline diamond films: Effect of surface coverage and thickness[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515(4): 1963–1969.
- [2] Jiang N, Eguchi K, Noguchi S, Inaoka T, Shintani Y. Structural characteristics and field electron emission properties of nano-diamond/carbon films[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 236(4): 577–582.
- [3] Wang C X, Yang G W, Gao C X, Liu H W, Han Y H, Luo J F, Zou G T. Highly oriented growth of n-type ZnO films on p-type single crystalline diamond films and fabrication of high-quality transparent ZnO/diamond heterojunction[J]. *Carbon*, 2004, 42(2): 317–321.
- [4] Zimmermann T, Janischowsky K, Denisenko A, Hernández Guillén F J, Kubovic M, Gruen D M, Kohn E. Nanocrystalline diamond pn-structure grown by hot-filament CVD[J]. *Diamond and Related Materials*, 2006, 15(2/3): 203–206.
- [5] Parr M D, Reinhard D K. Electrical properties of thin nanocrystalline diamond based structures[J]. *Diamond and Related Materials*, 2006, 15(2/3): 207–211.
- [6] Ito T, Nishimura M, Yokoyama M, Irie M, Wang C. Highly efficient electron emitting diode fabricated with single-crystalline diamond[J]. *Diamond and Related Materials*, 2000, 9(9/10): 1561–1568.
- [7] Isberg J, Hammersberg J, Twitchen D J, Whitehead A J. Single crystal diamond for electronic applications[J]. *Diamond and Related Materials*, 2004, 13(2): 320–324.
- [8] 杨烈宇. 材料表面薄膜技术[M]. 北京: 人民交通出版社, 1991: 81–82.
YANG Lie-yu. The films technology of the materials surface[M]. Beijing: China Communications Press, 1991: 81–82.
- [9] Sawabe A, Fukuda H, Suzuki T, Ikuhara Y, Suzuki T. Interface between CVD diamond and iridium films[J]. *Surface Science*, 2000, 467(1/3): L845–L849.
- [10] Dua A K, George V C, Friedrich M, Zahn D R T. Effect of deposition parameters on different stages of diamond deposition in HFCVD technique[J]. *Diamond and Related Materials*, 2004, 13(1): 74–84.
- [11] Dai Z, Bednarski-Meinke C, Golding B. Heteroepitaxial diamond film growth: the a-plane sapphire-iridium system[J]. *Diamond and Related Materials*, 2004, 13(4/8): 552–556.
- [12] Pehr E, Pehrsson A, Morrish A. Effects of surface pretreatments on nucleation and growth of diamond films on a variety of substrates[J]. *Appl Phys Lett*, 1991, 59: 417–419.
- [13] Kojima Y, Mitsuda K, Yoshida T, Akashi K. The growth of diamond in microwave plasma under low pressure[J]. *J Mater Sci*, 1987, 22: 1557–1562.
- [14] Gsell S, Fischer M, Bauer T, Schreck M, Stritzker B. Yttria-stabilized zirconia films of different composition as buffer layers for the deposition of epitaxial diamond/Ir layers on Si(001)[J]. *Diamond and Related Materials*, 2006, 15(4/8): 479–485.
- [15] Jiang N, Hatta A, Ito T, Hiraki A, Makita H, Nishimura K. Ultrahigh particle density seeding with nanocrystal diamond particles[J]. *Thin Solid Films*, 1996, 281/282: 279–281.

(编辑 袁赛前)