

金刚石膜与 Si 衬底间过渡层的 结构稳定性

张晓平 高志强 孙碧武 谢 侃 林彰达

中国科学院表面物理国家重点实验室, 北京 100080

1992 年 1 月 29 日收到

用热丝化学汽相沉积 (HFCVD) 技术在 Si(111) 和 Si(100) 衬底上获得了高质量的金
石膜. 并随着生长时间的增加, 利用 X 射线光电子能谱 (XPS) 和俄歇电子能谱 (AES) 研究了
过渡层中碳硅化合物组分的变化及其作用. 同时提出渐变过渡层: $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{C}_x/\text{SiC}/\text{Si}_y\text{C}_{1-y}/$
金刚石模型. 当组分参量 x 与 y 在 0.1—0.25 之间取值时, 用 Keating 方法给出了系统的稳
定结构.

PACC: 6855; 6860; 7360

一、引 言

近 10 年来, 由于汽相生长金刚石薄膜的成功, 对金刚石膜生长机理的研究愈来愈深
入^[1,2]. 通常在异质衬底上沉积的金刚石膜要经历一过渡层. 目前大部分的实验是在
Si 衬底上沉积金刚石膜, 由于 C 原子成键时有 sp , sp^2 , sp^3 三种构型, 而 Si 原子只有
 sp^3 一种构型; 而且单晶 Si 与金刚石的晶格常数存在较大的差异, 故很难在 Si 片上突变
地生长金刚石膜.

近来的实验^[3]证明, 在 Si 基底与金刚石膜之间存在着一个过渡层. 本文利用 XPS
和 AES 进一步研究了在 Si 衬底上, 用 HFCVD 金刚石膜过程中过渡层的作用及化学
组分的变化. 由 AES 峰可清楚地看到随着沉积时间的变化, 沉积层中 C 和 Si 的比例
在不断地变化. 在生长所经历的过渡区中, C 的比例不断增加, 形成了较为复杂的碳硅化
合物.

考虑到系统能量对结构稳定性的作用, 这里提出一个解释过渡层由碳硅化合物成分
逐渐改变的简化模型, 即 $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{C}_x/\text{SiC}/\text{Si}_y\text{C}_{1-y}/$ 金刚石. 计入近邻键伸张与键弯曲力
常数对系统弹性能的影响, 本文用 Keating 方法^[4]给出这一简化模型的结构常数, 从理论
上证明了在 Si 衬底上经历这样一个碳硅化合物组成的过渡层, 可以生长出稳定的金刚
石薄膜.

二、实 验

金刚石膜的制备是采用热丝 CVD 法得到的. 基片(衬底)为(111)和(100)取向的

单晶Si. 本文给出以 Si(111) 为衬底的实验结果. 选用氢气 (H_2) 和甲烷气 (CH_4) 的混合气体为气源. 在气压为 40Torr, 基片温度为 $800^\circ C$, 1% CH_4 浓度条件下沉积不同时间的样品, 测量了它的 C(1s) XPS 和 AES. 实验是在 ESCALAB-5 上进行的, 分析室本底真空优于 1×10^{-9} Torr.

1. C(1s) 的 XPS

XPS 选用 Mg 靶, 电子束能量为 12kV, 束流强度为 10mA, 束斑直径 ϕ 为 4mm. 图 1 给出 C(1s) 的 XPS 曲线. 曲线 a 为生长前的样品对应的曲线. 在 C(1s) 区域内有一峰, 结合能 $E_b = 285.8eV$, 这是丙酮清洗样品污染的或其它外来的 C 吸附所致. 在生长 20min 后的样品谱 (图 1 曲线 b) 中, 有 $E_b = 283.0eV$ 和 $284.5eV$ 两个峰. Belton 等人^[3,5]研究了 CVD 生长 β -SiC 薄膜的 C(1s) 峰, 峰位在 $E_b = 283.2eV$. 与此对照结合能 $E_b = 283.0eV$ 的峰对应的是 SiC 的峰, 而另一峰则是金刚石峰. 此时 SiC 的峰强于金刚石的峰. 随着生长时间的增加, 金刚石的峰逐渐占主要成份, 直到呈现出全部是金刚石的峰. 同时也采集了 Si(2p) 的 XPS, 所测样品的 XPS 金刚石谱均表明表面只有 Si, C 和 O 峰. 其结果与在 Si(100) 样品上所测情况^[3]一致.

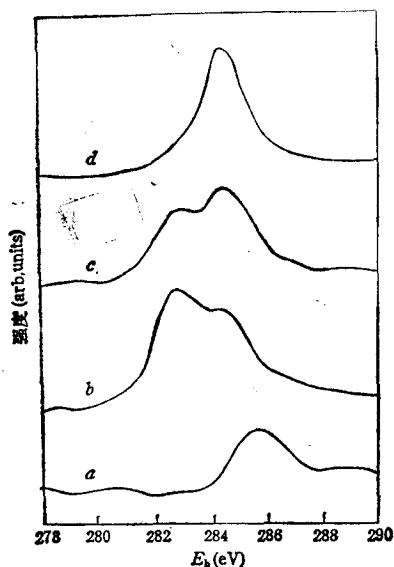


图1 Si(111)表面沉积金刚石膜在不同时间下的 XPS C(1s)/Si (111), $h\nu = 1253.6eV$;
曲线 a 为丙酮处理后的清洁表面; 曲线 b 为生长 20min 后的表面; 曲线 c 为生长 45min 后的表面; 曲线 d 为生长 70min 后的表面

2. AES

在测量 XPS 的同时, 对样品也测量了 AES. 入射电子束能量为 4keV, 束流强度为 $7\mu A$, 束斑为 $0.5\mu m$, 通过对不同生长时间样品所作的 AES 给出不同时间下的 Auger 表面碳硅浓度变化. 图 2 表明, 随着时间增长, C 的成

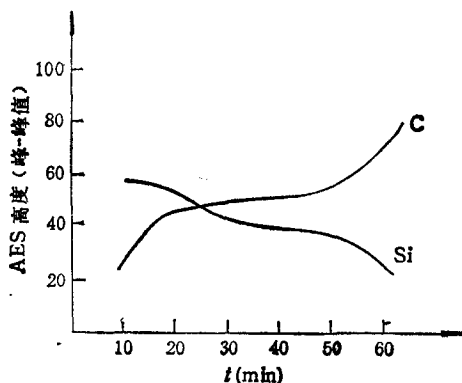


图 2 不同沉积时间下表面碳硅浓度变化

份不断增加, 而 Si 的组分逐渐下降, 在整个生长过程初期大致可分为三个生长阶段: 第一阶段 Si 峰强于 C 峰, Si 占主要成份, 所形成的碳硅化合物可写成 $Si_{1-x}C_x$; 第二阶段 Si 峰和 C 峰相应强度基本不变, 取这一阶段相应高度的平均值计算 $C:Si = 1.047:1$, 这表明形成了稳定的 SiC 结构; 第二阶段 C 迅速增长, Si 所占的比例继续下降, 根据其强度的比例变化可描述为 Si_xC_{1-x} . 当生成金刚石膜后全谱扫描不再有 Si 峰, 在以后的生

长过程中 C 峰不再增强。从形核初期的 AES 看, 在基片 Si 与生长金刚石膜之间存在一碳硅化合物组分渐变的过渡层。

三、生长稳定金刚石薄膜的过渡层渐变模型

由异质材料为衬底生长金刚石膜已经在一定程度上取得成功。众多对生长过程的研究表明, 首先在衬底表面形成一层碳化物过渡层, 然后才能生长金刚石膜。产生这种情况除来自化学作用、互混及合金等影响因素外, 主要是金刚石与异质材料的晶格常数失配在界面区将引起较大的应力, 当金刚石膜超过临界厚度时会有位错等缺陷出现。

因为 Si 与金刚石的晶格常数失配大于 34%, 对 Si 上生长金刚石膜的过渡层研究有着特殊的意义。由上一节随生长时间过渡层 SiC 比例的 AES 分析, 可以发现这一区域两种元素的成份是渐变的。

在赝晶近似下, 本文提出一个渐变过渡层简化模型, 即 $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{C}_x/\text{SiC}/\text{Si}_y\text{C}_{1-y}/\text{金刚石}$, 并利用 Keating 方法^[4]确定了当 $0.1 \leq x, y \leq 0.25$ 范围内调整时系统的稳定结构。在文献[6]中, 我们得到共价键半导体的弹性能可以用短程势描述

$$E = \sum \alpha_{(s,s')} [x_{ss'} x_{s's'} - (b_s + b_{s'})^2]^2 + \sum \beta_{(s,s',s'')} \left[x_{ss'} \cdot x_{s's''} + \frac{1}{3} (b_s + b_{s'}) (b_s + b_{s''}) \right]^2,$$

式中 α 和 β 分别代表键伸张和键弯曲常数; b_s 为原子 s 的共价半径; $x_{ss'} = x_s - x_{s'}$, 这是原子 s 与 s' 之间的位置矢量。对应弹性能的最小值可以获得系统的稳定结构。用这种方法研究表面再构和应力超晶格界面都获得了成功^[6,7]。

计算中采用了赝晶近似, 即对 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 的 α 和 β 取为

$$\alpha_x = (1-x)\alpha_{\text{Si}} + x\alpha_{\text{C}}$$

和

$$\beta_x = (1-x)\beta_{\text{Si}} + x\beta_{\text{C}},$$

相应的晶格常数定为

$$a_x = (1-x)a_{\text{Si}} + xa_{\text{C}}$$

式中 $a_{\text{Si}}, a_{\text{C}}, \alpha_{\text{Si}}, \alpha_{\text{C}}, \beta_{\text{Si}}$ 和 β_{C} 由表 1 给出。

表 1 Keating 模型的计算参数^[4]

	$a(\text{\AA})$	$\alpha(\text{eV}/\text{\AA}^4)$	$\beta(\text{eV}/\text{\AA}^4)$
C	3.5667	1.2692	0.8318
Si	5.4301	0.2053	0.0585

利用渐变过渡层模型, 具体计算了当成份 x 和 y 在 0.10—0.25 范围内变化时, 以 Si(100) 为衬底、应力均匀分布对应金刚石膜生长的稳定系统结构。例如表 2 给出 $x = y = 0.15$ 时的结果。

表 2 中 $a_{\perp}$ 表示垂直生长方向的界面上晶格常数, $d(\text{Si—SiC})$ 为 $\text{Si}/\text{Si}_{0.85}\text{C}_{0.15}$ 界面处沿生长方向的层间距, d^{Si} 为 Si 区内次界面的层间距, d^{Si} 为 Si 区内每层界面的层

表 2 渐变过渡层模型下,以 Si(100) 为衬底生长金刚石膜的稳定结构 ($x = y = 0.15$)

Si/Si _{0.85} C _{0.15}	$a_1(\text{\AA})$	5.2543	$d(\text{Si-SiC})(\text{\AA})$	1.3820
	$d_{\text{Si}}^{\text{Si}}(\text{\AA})$	1.3902	$d_{\text{Si}}^{\text{Si}}(\text{\AA})$	1.3741
	$d_{\text{Si}}^{\text{SiC}}(\text{\AA})$	1.2691	$d_{\text{Si}}^{\text{Si}}(\text{\AA})$	1.2785
Si _{0.15} C _{0.85} /C	$a_1(\text{\AA})$	3.6969	$d(\text{SiC-C})(\text{\AA})$	0.9264
	$d_{\text{C}}^{\text{C}}(\text{\AA})$	0.8770	$d_{\text{C}}^{\text{C}}(\text{\AA})$	0.8844
	$d_{\text{C}}^{\text{SiC}}(\text{\AA})$	0.9708	$d_{\text{C}}^{\text{SiC}}(\text{\AA})$	0.9657

间距。其它量的意义类同。首先看到在垂直过长方向上 Si/Si_{0.85}C_{0.15} 界面 Si 一侧的原子之间受到了压应力,而 Si_{0.85}C_{0.15} 一侧受到了张应力。同时沿生长方向出现了相反的情况,即 $d_{\text{Si}}^{\text{Si}}$ 大于体材料 Si 的层间距 1.3575 Å,而 $d_{\text{Si}}^{\text{SiC}}$ 小于 Si_{0.85}C_{0.15} 的相应值 1.2877 Å。同样得到在 Si_{0.15}C_{0.85}/C 界面附近, Si_{0.15}C_{0.85} 原子之间受到了压应力,而 C 受到了张应力。

这些结果清楚地反映了以 Si 为衬底生长金刚石膜的过渡层中应力的分布情况。在简化渐变过渡层模型下,本文从理论上证明只要有足够厚的过渡层和适当的成份比,经过这三个典型分布区就可以生长出匹配理想的金刚石膜。

四、结 论

由异质材料 Si 衬底上生长金刚石膜经历了一过渡层。利用 XPS C(1s) 峰变化可确定为 SiC 化合物。进一步 AES 实验表明随沉积时间的增长,表面碳硅浓度不断改变,并形成三个明显不同区域。由此提出渐变过渡层的简化模型,并通过计算弹性能极小值得到了系统的稳定结构。本文的实验与理论结果直接揭示了过渡层在异质材料上制备理想金刚石膜的生长机制及其重要作用。

- [1] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi and N. Setaka, *J. Matter. Sci.*, 17(1982), 3106.
- [2] S. Matsumoto and T. Katagiri, *Thin Solid Film.*, 146(1987), 283.
- [3] D. N. Belton, S. J. Harris, S. J. Schmieg, A. M. Weiner and T. A. Perry, *Appl. Phys. Lett.*, 54(1989), 416.
- [4] P. N. Keating, *Phys. Rev.*, 145(1966), 637.
- [5] D. N. Belton, S. J. Schmieg, *J. Vac. Sci. Tech.*, A8(3) (1990), 2353.
- [6] En Ge Wang, J. Zi and D. S. Wang, *J. Phys. Condens. Matter*, 3(1991), 6977.
- [7] J. Zi, K. M. Zhang and Xide Xie, *Appl. Phys. Lett.*, 57(1990), 165.
- [8] R. M. Martin, *Phys. Rev.*, B1(1970), 4005.

A STUDY ON STRUCTURAL STABILITY OF BUFFER LAYER BETWEEN SILICON SUBSTRATE AND DIAMOND FILM

ZHANG XIAO-PING GAO ZHI-QIANG SUN BI-WU XIE KAN LIN ZHANG-DA

State Key Laboratory of Surface Physics, Academia Sinica, Beijing 100080

(Received 29 January 1992)

ABSTRACT

High-quality diamond films are grown on Si substrate by hot filament chemical vapor deposition (HFCVD). With increase of growth time, pure carbon species and mixtures of them are also identified by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Auger electron spectroscopy (AES). To describe the buffer layers, a gradient model is proposed as Silicon/ $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ /SiC/ $\text{Si}_y\text{C}_{1-y}$ /Diamond. Within the range of $0.10 < x, y < 0.25$, the structural stability is studied by Keating potential.

PACC: 6855; 6860; 7360