

# CVD 金刚石膜的结构分析

刘存业<sup>1)</sup> 刘 畅<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> (西南师范大学物理学系, 重庆 400715)

<sup>2)</sup> (拉特格斯大学物理与天文学系, 美国新泽西 08854)

(2002 年 9 月 10 日收到, 2002 年 10 月 19 日收到修改稿)

利用 x 射线广角衍射和掠入射散射谱、正电子湮没谱、定性分析软件和 Positronfit 程序, 研究了生长在 Si(100) 基底上的金刚石膜微结构. 研究发现, 在样品邻近基底区域为纳米多晶结构, 具有弱的 [111] 织构, 在邻近表面区域为微米多晶结构, 具有强的 [220] 织构. 金刚石膜样品有空位、空位团和空洞 3 种缺陷, 其中主要缺陷是大约 10 个空位形成的空位团.

关键词: 金刚石膜, 化学气相沉积, x 射线掠入射, 正电子湮没谱

PACC: 6855, 7870B, 7870C

## 1. 引 言

研究和制造具有不同于天然物质的结构、维度和特性的新型材料一直备受物理学、化学、材料工程科学界等的关注. 人造材料的结构可能是有序的, 也可能是微观或介观尺度上有序而宏观尺度上无序的. 人工结构材料的重要性在于它可以通过改变物质组分、膜层厚度、颗粒尺寸及其分布等要素达到调节材料的运输、弹性和光学性质的目的. 金刚石作为碳(C)的重要同位素之一, 因具有良好的物化性能而广泛应用于机械、电子、轻工和国防等部门和领域. 随着科学技术的快速发展, 人造金刚石更成为关注和研究的一个热点. 特别是对于金刚石薄膜的制造工艺技术、核化生长过程、膜体与表面和界面微结构、膜材料的特性与应用等方面的研究受到学术界和工程技术领域的重视.

近十多年来, 研究人造金刚石薄膜材料的各种化学气相沉积(CVD)工艺技术取得了很大进展. 其中利用在样品沉积基底上引入负偏压的技术, 即热丝 CVD 法有效的制备出高度定向的织构或局域外延的异质金刚石薄膜<sup>[1-5]</sup>. 通过扫描电子显微镜、Raman 谱和 x 射线衍射分析等技术手段可以观测金刚石膜的微结构和核化密度. 但是, 在金刚石膜的制备过程中, 伴随原子和原子簇的沉积、核化和生长, 不可避免的产生大量微结构缺陷. x 射线衍射作为

结晶状态和物相成分的分析手段<sup>[6,7]</sup>, 正电子( $e^+$ )湮没寿命谱探测物质原子水平上的结构缺陷<sup>[8-11]</sup>, 具有在晶体和非晶体微结构检测方面的特殊优势. Veen 和 Ito 等<sup>[9]</sup>利用正电子湮没谱检测了金属缺陷和  $C_{60}$  等 C 的同位素材料的微结构. Xu 等<sup>[12]</sup>对等离子体沉积和物理气相沉积(PVD)的金属基氧化铝膜进行了变能正电子寿命谱(variable-energy positron lifetime spectroscopy)研究, 探测了膜内部双空位、空位簇以及微空洞的分布状态和空位簇的尺寸, 定量地分析了膜和界面的微缺陷. 本文利用广角 x 射线衍射、低角度掠入射分析和正电子湮没谱分析技术, 对于 CVD 方法制备的金刚石膜进行了膜体缺陷微结构的观测和研究.

## 2. 实 验

利用热灯丝 CVD 沉积生长金刚石膜系统制备 Si 基金刚石膜样品<sup>[13]</sup>. 采用 Si(100)单晶作为沉积基底, 在保持 850 °C 基底温度和负偏压 300V, 100mA 条件下, 进行 CVD 核化制备过程; 然后撤除偏置电压, 进行金刚石膜的 CVD 生长过程, 并制备成不同生长时间段的金刚石膜样品.

利用理学全自动 x 射线衍射仪对金刚石膜样品进行了 x 射线广角扫描检测分析. 测量系统采用  $Cu K\alpha$  辐射( $\lambda = 0.1540598\text{nm}$ ), x 射线管电压 40kV, 电流 35mA; 采用 Bragg-Brentano 对称衍射几何设置,

$\theta/2\theta$  连续扫描范围为  $13\text{--}144^\circ$ , 闪烁计数器的采样步距为  $0.02^\circ/2\theta$ . 标准样品 Si(111) 衍射线半高宽 (FWHM) 为  $0.18^\circ/2\theta$ . 图 1 表示金刚石膜样品的 x 射线衍射谱, 其中衍射谱线 (a) 和 (b) 分别表示对样品的正面和背面进行扫描测量的结果.

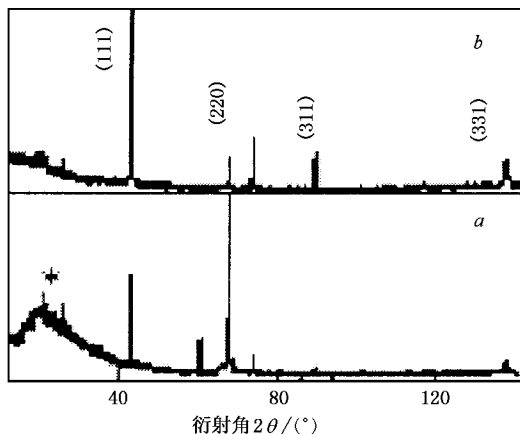


图 1 CVD 金刚石膜的正面 (a) 和反面 (b) x 射线衍射图谱

为探测金刚石膜样品的邻近表面层和邻近基底层的 x 射线衍射信息, 采用掠入射 x 射线衍射 (GIXS) 非对称几何设置, 在分别固定掠入射角  $\alpha = 0.135^\circ, 0.27^\circ, 0.54^\circ$  和  $1.42^\circ$  的条件下, 利用  $\theta\text{--}2\theta$  扫描方式依次测量了金刚石膜样品的正面和背面的 x 射线衍射图谱, 图 2 和图 3 中的衍射谱线分别表示样品正面和背面的 x 射线衍射测量结果.

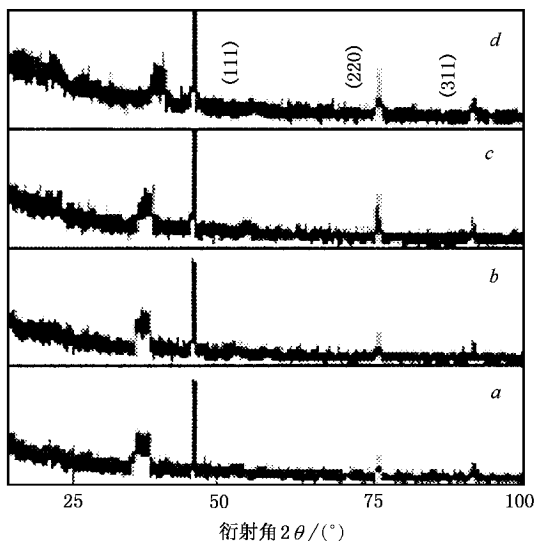


图 2 不同掠射角的金刚石膜正面 GIXS 谱 (a)  $\alpha = 0.135^\circ$ , (b)  $0.27^\circ$  (c)  $0.54^\circ$  (d)  $1.42^\circ$

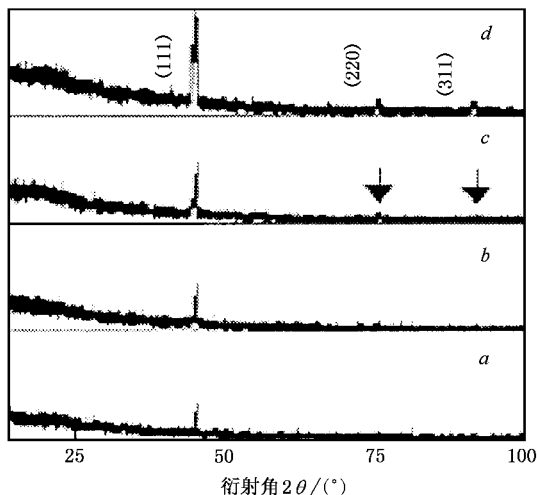


图 3 不同掠射角的金刚石膜背面 GIXS 谱 (a)  $\alpha = 0.135^\circ$ , (b)  $0.27^\circ$  (c)  $0.54^\circ$  (d)  $1.42^\circ$

采用 EG&G ORTEC 公司制造的 583 快-快符合型寿命谱仪和改进的微机控制测量系统, 采用 PILOT-U 型塑料闪烁体探头, 仪器分辨率 FWHM = 290ps. 利用以 Ti 膜为衬底的正电子源  $^{22}\text{Na}$  的放射性活度约为  $1.8 \times 10^6 \text{ Bq}$ , 测量在室温下进行, 每个谱的总计数约为  $1.3 \times 10^6$ . 测量样品的 PAL 谱如图 4 所示.

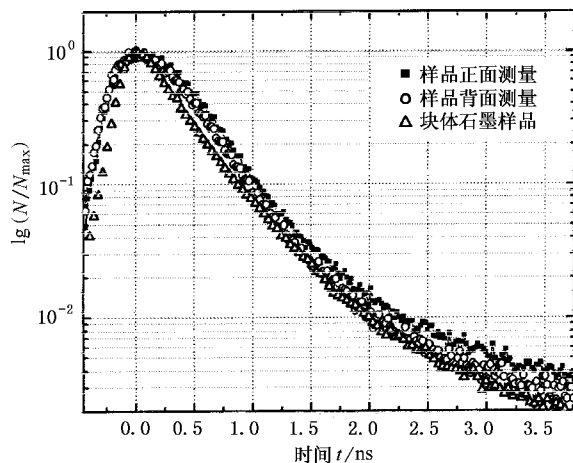


图 4 金刚石膜正面 (—■—) 和背面 (—○—) 的 PAL 图谱以及文献 [8] 石墨 (—△—) 的 PAL 图谱

### 3. 结果与讨论

利用扫描电子显微镜、Raman 谱所进行的预检测表明<sup>[11]</sup>, 在样品沉积初始阶段从基底中心径向展开观测, 分别呈现中心区、环状中间区和边缘区. 随着沉积时间的增长, 中心区由纳米 C 和石墨核逐渐

金刚石膜样品的正电子湮没寿命 (PAL) 谱测量

生长为连续膜和均匀的金刚石膜 ;环状区由高密度纳米金刚石、非晶 C 或非晶 C 和石墨核逐渐生长为连续膜和高织构连续金刚石颗粒膜 ;边缘区由分离的纳米金刚石和石墨核生长出金刚石晶粒和分离的金刚石颗粒网状结构。

对于图 1 所示的 x 射线衍射谱利用计算机定性分析软件进行了解谱分析。经过对谱线的平滑处理、寻峰、 $d$  值计算和 JCPDS 检索, 3 强峰的相对衍射线强度( $I_{hkl}$ )和原子结晶面间距( $d$ )数据列于表 1 中。图 1 谱数据和定性分析结果表明, 金刚石是主要物

相成分。由图 1(a)和表 1 中序号 1# 数据可以看出, 样品正面的 x 射线衍射强度分布明显偏离正常值  $I_{111} : I_{220} : I_{311} : I_{331} = 1 : 0.25 : 0.16 : 0.16$ , 这表明 CVD 沉积呈现很强的取向生长, 形成高织构金刚石膜。图 1(a)中星号标记的“驼峰衍射”是近非晶态的石墨和纳米碳的 x 射线散射信息。根据图 1(b)和表 1 中序号 2# 数据可以看出, 样品背面的 x 射线衍射强度分布基本接近正常值, 这表明在邻近基底的膜体区域是接近随机取向的多晶结构, 仅有比较弱的 [111] 织构。

表 1 样品的 JCPDS 定性分析数据

序号	方位	$d_1/\text{nm}$	$d_2/\text{nm}$	$d_3/\text{nm}$	$I_{111}$	$I_{220}$	$I_{311}$
1#	正面	0.20670	0.12630	0.10765	11	100	1
2#	背面	0.20706	0.12636	0.10770	100	13	10

为了进一步分析样品邻近表面与邻近基底的微观结构、组分和形态, 对图 2 和图 3 所示的 GIXS 谱线进行讨论。图 2(a)(b)(c)(d)依次表示掠射角  $\alpha = 0.135^\circ, 0.27^\circ, 0.54^\circ$  和  $1.42^\circ$  时的 GIXS 谱线, 对应 x 射线测量深度分别距膜表面 6nm, 5.821 $\mu\text{m}$ , 11.643 $\mu\text{m}$ , 30.616 $\mu\text{m}$ 。其中  $\alpha = 0.27^\circ$  为 CuK $\alpha$  辐射全反射临界角。由图 2 看出, 在 6nm 厚的膜层中已呈现较强的 (111) 衍射峰, 且 (220) 和 (311) 晶面也有明显的衍射峰。衍射强度分布表明, 样品邻近表面层存在明显的 [111] 织构。随着探测深度的增加, (311) 晶面的衍射强度几乎没有变化, 而 (111) 和 (220) 衍射强度均迅速增加, 且后者增加速度明显高于前者。这表明随表面层厚度增加, 结晶生长的取向由 [111] 转换为 [220], 最终呈现出强的 [220] 织构。这与 B-B 衍射几何的对称衍射测量(见图 1(a))相一致。

图 3 的 GIXS 谱线 (a)(b)(c)(d)与图 2 的测试条件相同, 但是所对应的测试深度是相对于邻基底面的距离, 显示膜在沉积生长初期的信息。从图

3(a)可以看出, 在 6nm 的膜层中仅能观测到 (111) 面的衍射峰, 类似金刚石的 (111) 单晶膜。直到图 3(c), 即膜层厚度约为 11.643 $\mu\text{m}$  时才有 (220) 和 (311) 晶面微弱衍射发生, 表明多晶膜开始形成。采用 Scherrer 法估算金刚石晶粒在 [111] 方向的尺寸大约在 28—42nm 之间。在图 3(d)中, 3 强衍射峰强度分布开始趋于正常值, 这与图 1(b)所示的 B-B 衍射测试结果相接近。

图 4 表示正电子湮没计数率的半对数坐标图线。湮没计数率是正电子寿命的函数。用 Positronfit 程序对图 4 所示的 PAL 谱进行解谱分析。按照 3 态指数衰减拟合寿命谱, 得到的正电子湮没寿命成分  $\tau_1, \tau_2, \tau_3$  及其相对强度  $I_1, I_2, I_3$  数据, 如表 2 所示。1# 和 2# 分别表示  $e^+$  源照向样品的正面和背面的测试结果。表中的数据  $\tau_M$  是  $e^+$  在样品中的平均寿命,  $\tau_b$  是  $e^+$  在样品基体完整区的湮没寿命, 也称为体寿命。

表 2 中  $\tau_1 = 223\text{ps}$  代表  $e^+$  在样品邻基底侧的金

表 2 金刚石膜样品的 PAL 谱分析数据

序号	$\tau_1/\text{ps}$	$\tau_2/\text{ps}$	$\tau_3/\text{ps}$	$I_1$	$I_2$	$I_3$	$\tau_M/\text{ps}$	$\tau_b/\text{ps}$
1#	223 ± 3	455 ± 5	1235 ± 20	35.4	55.0	9.6	449.2 ± 0.7	349.2 ± 0.5
2#	199 ± 2	395 ± 5	1256 ± 20	20.0	72.0	8.0	443.0 ± 0.7	345.8 ± 0.5

刚石纳米多晶界面的捕获湮没以及石墨中自由态湮没, 而  $\tau_1 = 199\text{ps}$  是  $e^+$  在样品邻表面侧具有 [220] 织构的金刚石中自由态湮没。 $\tau_1$  对应的强度数据

表明, 邻基底侧样品区域较高的界面密度。 $\tau_2$  代表  $e^+$  在样品空位团中的捕获湮没, 这些空位团发生于 2—3 个晶粒的交界处、纳米 C 或者非晶石墨中。 $\tau_2$

的数据表明,不论样品邻基底侧或邻表面侧,均有较多的空位团存在.空位团尺寸相当于8—13个空位聚集体,样品邻基底侧的缺陷开空间大于邻表面侧,但是后者缺陷密度却大于前者.从 $\tau_3$ 和 $I_3$ 的数据可以看出,除了 $e^+$ 在源和样品表面的湮没( $I$ 值一般为1%—2%)以外,还有发生于空洞缺陷中的湮没.这类空洞型缺陷在邻基底侧和邻表面侧的表层内表面层中,前者的缺陷密度大于后者,这是由于金刚石与基底的晶格失配所致. PAL谱分析的 $e^+$ 平均寿命( $\tau_M$ )均大于体寿命( $\tau_b$ ),这再次表明样品中空位型缺陷的存在. Ito等人<sup>[9]</sup>对碳的同素异构体 $C_{60}$ ,  $C_{70}$ , C纳米管和块体石墨的 PAL谱研究表明,前3

种均为单一寿命成分;石墨的 PAL谱(见图4)为双寿命成分.本文探测的 CVD 金刚石膜的3寿命成分 PAL谱揭示了样品的微米多晶、纳米多晶与空位型和开空间缺陷的复合结构.上述分析表明,金刚石膜在 $Si(100)$ 基底上的 CVD 生长过程起始于纳米 C、非晶 C 和石墨核,进而生成纳米多晶和金刚石微米多晶膜.在样品邻近基底区域和表面区域有不同的结晶状态,前者有弱的 $[111]$ 织构;后者则有强的 $[220]$ 织构.整个膜样品的缺陷类型以空位团为主.

在本文的部分工作中,重庆大学应用物理学系王万录教授给予了帮助与指导,特此表示感谢.

- 
- [ 1 ] Yugo S, Kanal T, Kimura T *et al* 1991 *Appl. Phys. Lett.* **58** 1036
- [ 2 ] Wolter S D, Stoner B R, Glass J T *et al* 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 1215
- [ 3 ] Chen Q, Yang J and Lin Z D 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 1983
- [ 4 ] Wang Z X, Yu G Q, Ruan M L *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1524 (in Chinese) [王震遐、俞国庆、阮美龄等 2000 物理学报 **49** 1524]
- [ 5 ] Wang B B, Wang W L, Liao K J *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 251 (in Chinese) [王必本、王万录、廖克俊等 2001 物理学报 **50** 251]
- [ 6 ] Liu C Y and Li J 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 1768 (in Chinese) [刘存业、李 建 1994 物理学报 **46** 1768]
- [ 7 ] Liu C Y, Wang Y and Li J 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 786 (in Chinese) [刘存业、王 跃、李 建 2000 物理学报 **49** 786]
- [ 8 ] Veen A V, Kruseman A C, Schut H *et al* 1997 *Mater. Sci. Forum* **255** 76
- [ 9 ] Ito Y and Suzuki T 1999 *Phys. Rev. B* **60** 15636
- [ 10 ] Liu C Y, Li J and Zheng R R 1998 *Nuclear Techniques* **21** 230 (in Chinese) [刘存业、李 建、郑仁蓉 1998 核技术 **21** 230]
- [ 11 ] Wang J C, You F Q, Yin J L *et al* 2000 *Chin. Phys.* **9** 216
- [ 12 ] Xu J, Hulett L D, Somieski B *et al.* 1997 *Mater. Sci. Forum* **255** 214
- [ 13 ] Liao K J, Wang W L and Feng B 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 514 (in Chinese) [廖克俊、王万录、冯 斌 1998 物理学报 **47** 514]

# Microscopic structure studies on the diamond films fabricated by chemical vapor deposition method

Liu Cun-Ye<sup>1)</sup> Liu Chang<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> *Department of Physics ,Southwest China Normal University ,Chongqing 400715 ,China )*

<sup>2)</sup> *Department of Physics and Astronomy , Rutgers University , NJ 08854 , USA )*

( Received 10 September 2002 ; revised manuscript received 19 October 2002 )

## Abstract

The microscopic structures of the diamond films generated on Si ( 100 ) substrates by chemical vapor deposition have been studied by x-ray wide angle diffraction spectroscopy , grazing incidence x-ray scattering spectra , positrons annihilation lifetime spectroscopy , and qualitative software and Positronfit program. The diffraction x-ray spectra show a structure difference between the near substrate part ( NSP ) and near free-surface part ( NFP ) of the diamond film specimens , which reflect the weak [ 111 ] texture in NSP and the strong [ 220 ] texture in NFP. The positron annihilation lifetime spectroscopy of the specimens and the analyzing data indicate that the majority of positrons annihilate around 200 ps and 400 ps. The vacancies , vacancy clusters , and voids were found in the film specimens , depending on the processes in which the chemical vapor deposition is generated.

**Keywords :** diamond film , chemical vapor deposition , x-ray grazing incidence , positron annihilation spectrum

**PACC :** 6855 , 7870B , 7870C