

# 微波化学气相沉积中气压对金刚石薄膜生长速率和质量的影响<sup>\*</sup>

李晓红<sup>1)†</sup> 郭晚士<sup>2)</sup> 陈学康<sup>2)</sup> 吴 敢<sup>2)</sup> 杨建平<sup>2)</sup> 王 瑞<sup>2)</sup> 曹生珠<sup>2)</sup> 余 荣<sup>2)</sup>

1) 西南科技大学理学院, 绵阳 621010)

2) 兰州物理研究所, 兰州 730000)

(2006 年 12 月 14 日收到, 2007 年 5 月 14 日收到修改稿)

研究了微波化学气相沉积中沉积气压对金刚石薄膜生长速率和质量的影响. 研究表明, 金刚石薄膜的生长速率随沉积气压的提高而增大, 生长速率与沉积气压为线性关系. 在高沉积气压下生长的金刚石薄膜晶形完整, 拉曼谱测量可得到锐利的金刚石相的峰, 但电压-电流测量表明, 随着制备时沉积气压的提高, 金刚石薄膜的暗电流增大, 膜的电学质量下降.

关键词: 金刚石薄膜, 生长速率, 沉积气压

PACC: 6855, 7520C

## 1. 引 言

尽管自 20 世纪 80 年代以来金刚石薄膜已经得到了大量的研究<sup>[1-4]</sup>, 但是目前金刚石薄膜的生长速率仍然不高(生长速率通常为每小时若干微米). 在很多应用中要求金刚石薄膜的厚度在几百微米, 这意味着需要沉积近百小时或更长时间, 从而大大增加了金刚石薄膜的成本, 限制了金刚石薄膜的应用. 如何提高金刚石薄膜的生长速率一直是金刚石薄膜研究的一个重要方向. 金刚石薄膜的沉积条件一般是沉积气压为  $10^3$ — $10^4$  Pa, 基片温度为 800—900 °C. 新的研究表明<sup>[5,6]</sup>, 对于微波等离子体化学

气相沉积(MPCVD)法, 在高气压(高于  $10^4$  Pa)和高基片温度(约 1200 °C)下, 金刚石薄膜的生长速率可得到很大提高. 本文利用 MPCVD, 研究了较低的基板温度下高的沉积气压对金刚石薄膜生长速率和质量的影响.

## 2. 实验方法

本实验采用从俄罗斯进口的 DF100 型 MPCVD 系统, 该系统采用频率为 2.45 GHz 的微波源, 其最大输出功率为 6 kW, 并且可在 0.6—6 kW 连续可调. 沉积中采用甲烷和氢气作为反应气体. 基片为直径 3 cm 的单晶硅片. 沉积的主要参数如表 1 所列.

表 1 金刚石薄膜的沉积条件

微波功率/kW	基板温度/°C	氢气流量/cm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup>	甲烷流量/cm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup>	压力/10 <sup>4</sup> Pa	沉积时间/h	薄膜厚度/μm
4.0	~900	800	~8	1.0—1.7	5	20—100

本实验主要通过 Raman 谱分析金刚石薄膜的相成分, Raman 谱仪的入射波长为 532 nm. 金刚石薄膜结构的分析主要利用扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD), 其中 XRD 测量中所用 X 射线为

Cu 的  $K\alpha$  线, 波长为 0.154 nm. 金刚石薄膜在经过表面清洗后, 利用激光脉冲沉积系统和微刻蚀系统制备了叉指电极, 利用 ASEC-03 型电学性能测量系统测量了电压-电流曲线.

<sup>\*</sup> 西南科技大学博士研究基金(批准号 06ZX7113)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: lixiaohong@swust.edu.cn

### 3. 实验结果

图 1 给出了沉积气压对金刚石薄膜生长速率的影响.从图 1 可以看出,在其他沉积条件保持不变的情况下,金刚石薄膜的生长速率随着沉积气压的升高呈线性增加. $1.68 \times 10^4$  Pa 时的生长速率约为  $1.03 \times 10^4$  Pa 时的 5 倍.

图 2、图 3 和图 4 分别给出了样品的 Raman 谱、SEM 照片和 XRD 谱,沉积气压分别为  $1.03 \times 10^4$  和  $1.68 \times 10^4$  Pa.不同气压下沉积的金刚石薄膜的 Raman 谱差别不大,除了金刚石相的  $1332 \text{ cm}^{-1}$  峰外,没有出现其他相成分的峰,膜越厚, $1332 \text{ cm}^{-1}$  峰越锐利.XRD 测试中,只出现了金刚石的峰.低沉积气压下生长的金刚石薄膜,出现了金刚石的(111)和(220)峰.高压下生长的金刚石薄膜,可以看到多个峰,除(111)和(220)外,还有(311)、(400)和(331)峰.从出现的峰和峰的强度分析,低气压下生长的金

刚石薄膜以[111]取向为主,高压下则有一定的[100]取向,这和 SEM 的测试结果一致.

图 5 给出的是金刚石薄膜的电压-电流曲线.电压-电流测试表明,膜的沉积气压提高时,暗电流上升.

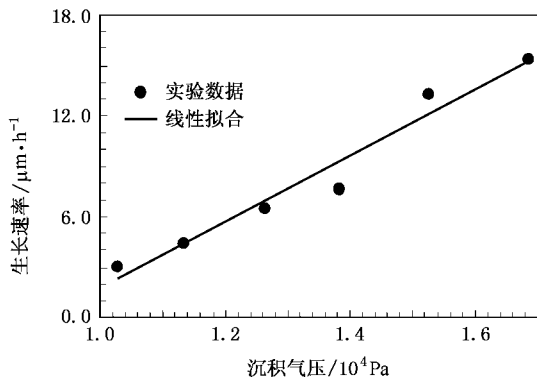


图 1 金刚石薄膜的生长速率随气压的变化关系 圆点为实验点 实线为拟合曲线

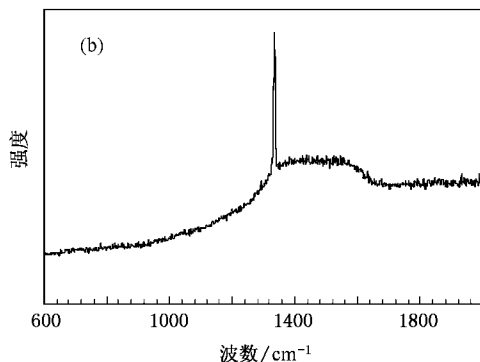
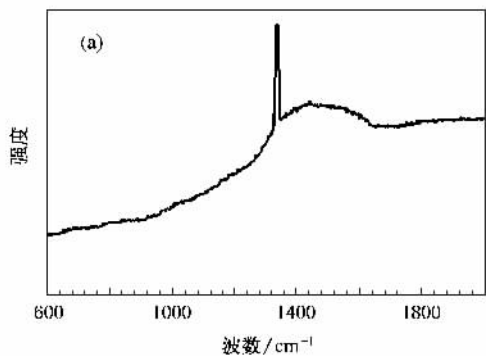


图 2 样品的 Raman 谱 (a)沉积气压为  $1.03 \times 10^4$  Pa (b)沉积气压为  $1.68 \times 10^4$  Pa

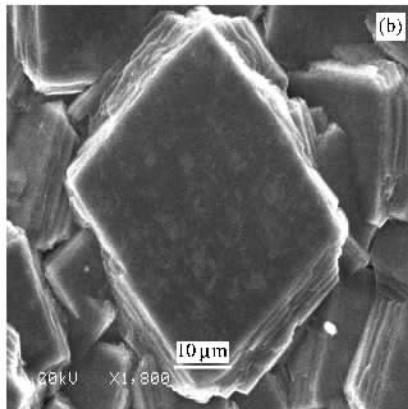
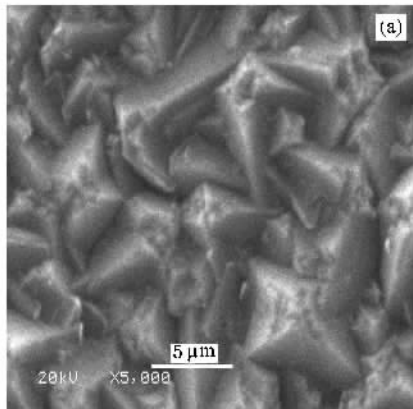


图 3 样品的 SEM 照片 (a)沉积气压为  $1.03 \times 10^4$  Pa (b)沉积气压为  $1.68 \times 10^4$  Pa

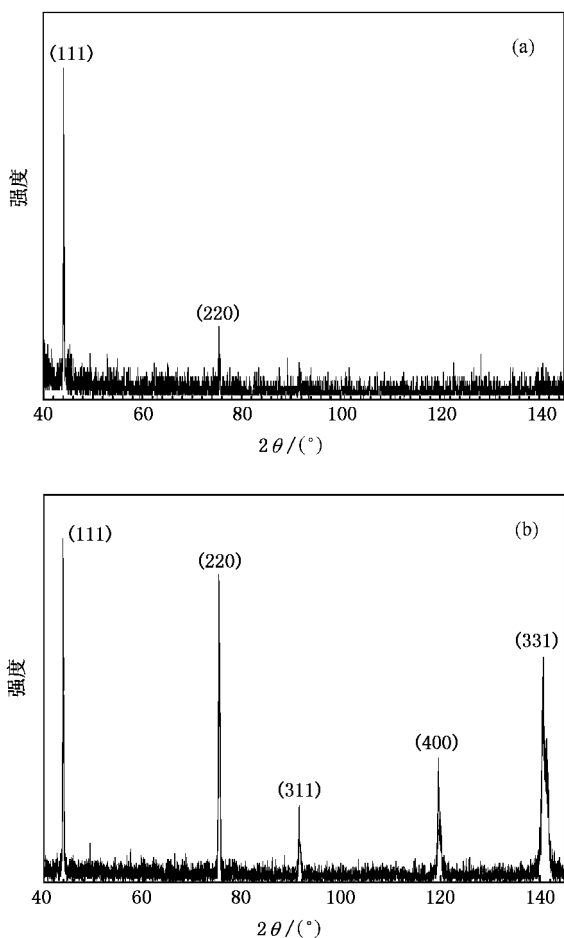


图4 样品的 XRD 谱 (a) 沉积气压为  $1.03 \times 10^4$  Pa (b) 沉积气压为  $1.68 \times 10^4$  Pa

## 4. 分析和讨论

文献 6 指出,在基片温度为  $1150^\circ\text{C}$ 、甲烷流量占气体总流量的 5% 时,金刚石薄膜的生长速率随气压提高 ( $6.58 \times 10^3$ — $1.64 \times 10^4$  Pa) 而增大,呈现线性关系. 这和我们在较低基板温度(约  $900^\circ\text{C}$ ) 和较低甲烷流量(占总流量的 1%) 得到的结果类似,但我们得到的生长速率要高一些. 文献 5 [6] 从 Raman 谱推断金刚石薄膜的质量随沉积气压的增加而提高. 我们的 Raman 谱测量表明,金刚石薄膜的 Raman 谱  $1332\text{ cm}^{-1}$  峰随着沉积气压的提高而更加锐利. 我们认为,在可以沉积金刚石薄膜的气压区间内(金刚石薄膜的生长对沉积气压有一定的要求),金刚石薄膜的 Raman 谱的这种变化主要归结于金刚石薄膜厚度的变化,而不是金刚石薄膜质量的提高. 对金刚石薄膜电压-电流曲线的测量结果清楚地表明,高压下沉积的金刚石薄膜的暗电流要明显高于通常气

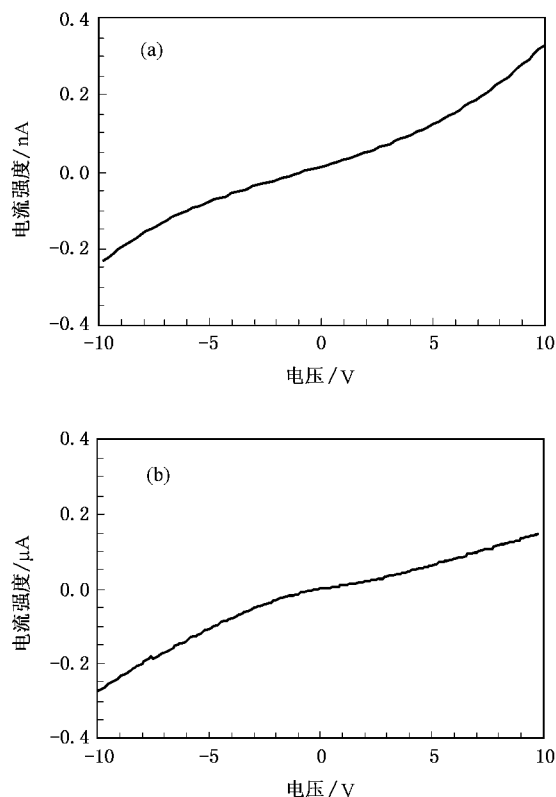


图5 样品的电压-电流曲线 (a) 沉积气压为  $1.03 \times 10^4$  Pa, (b) 沉积气压为  $1.68 \times 10^4$  Pa

压下沉积的金刚石薄膜.

金刚石薄膜的生长速率  $G$  和质量(用薄膜的缺陷密度  $X_{\text{def}}$  表示)由等离子体内和金刚石薄膜表面一系列的反应决定,生长速率最终依赖于基片表面的原子氢和甲基的浓度(分别用  $[H]_{\text{sur}}$  和  $[CH_3]_{\text{sur}}$  表示)<sup>7]</sup>.  $G$  与  $[CH_3]_{\text{sur}}$ 、 $[H]_{\text{sur}}$  的关系可近似地表示如下:

$$G \propto \frac{[CH_3]_{\text{sur}}[H]_{\text{sur}}}{\alpha + [H]_{\text{sur}}}, \quad (1)$$

式中  $\alpha$  为常数,  $\alpha = 3 \times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ .

$X_{\text{def}}$  与  $G$  和  $[H]_{\text{sur}}$  的关系可表示为

$$X_{\text{def}} \propto \frac{G}{[H]_{\text{sur}}}. \quad (2)$$

文献 8 对通常的沉积条件计算的结果表明,一般情况下  $[H]_{\text{sur}}$  通常要比  $\alpha$  至少小一个数量级,因而可将(1)(2)式写成

$$G \propto [CH_3]_{\text{sur}}[H]_{\text{sur}}, \quad (3)$$

$$X_{\text{def}} \propto \frac{[CH_3]_{\text{sur}}}{[H]_{\text{sur}}}. \quad (4)$$

从(3)(4)式可知, $G$  与  $[CH_3]_{\text{sur}}$  和  $[H]_{\text{sur}}$  成正比,而

$X_{\text{def}}$  则与  $[\text{CH}_3]_{\text{sur}}$  成正比, 与  $[\text{H}]_{\text{sur}}$  成反比. 从实验结果看, 气压的升高很可能增加了  $[\text{CH}_3]_{\text{sur}}$ , 从而增加了金刚石薄膜的生长率、降低了膜的质量. 更准确的分析还有待于对金刚石薄膜沉积时等离子体内成分的分析而定.

## 5. 结 论

在较低基板温度下, 金刚石薄膜的生长速率随

沉积气压的提高而增大, 生长速率与沉积气压为线性关系. 在高的沉积气压下生长的金刚石薄膜, 从 SEM 照片可看到晶形完整, Raman 谱测量可得到锐利的金刚石相的峰, 这与高基板温度下的结果一致. 但电压-电流曲线测量表明, 随着制备时沉积气压的提高, 金刚石薄膜的暗电流增大, 膜的电学质量下降. 这可能是气压的提高使得基片表面甲基浓度增大, 从而提高了金刚石薄膜的生长速率、降低了膜的质量.

- [ 1 ] Liu C Y, Liu C 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1479 ( in Chinese ) [ 刘存业、刘 畅 2003 物理学报 **52** 1479 ]
- [ 2 ] Su Q F, Liu J M, Wang L J, Shi W M, Xia Y B 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5145 ( in Chinese ) [ 苏青峰、刘健敏、王林军、史伟民、夏义本 2006 物理学报 **55** 5145 ]
- [ 3 ] Ma B X, Yao N, Jia Y, Yang S E, Lu Z L, Fan Z Q, Zhang B L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2853 ( in Chinese ) [ 马丙现、姚 宁、贾 瑜、杨仕娥、鲁占灵、樊志琴、张兵临 2005 物理学报 **54** 2853 ]
- [ 4 ] Zhou Z Y, Chen G C, Tang W Z, Lü F X 2006 *Chin. Phys.* **15**

980

- [ 5 ] Sternschulte H, Bauer T, Schreck M, Stritzker B 2006 *Diam. Relat. Mater.* **15** 542
- [ 6 ] Li X L, Perkins J, Collazo R, Nemanich R J, Sitar Z 2006 *Diam. Relat. Mater.* **15** 1784
- [ 7 ] Mortet V, Kromka A, Kravets R, Rosa J, Vorlicek V, Zemek J, Vanecek M 2004 *Diam. Relat. Mater.* **13** 604
- [ 8 ] Gorbachev A M, Koldanov V A, Vikharev A L 2001 *Diam. Relat. Mater.* **10** 342

# The effect of pressure on growth rate and quality of diamond films prepared by microwave plasma chemical vapor deposition \*

Li Xiao-Hong<sup>1,2)†</sup> Guo Wan-Tu<sup>2)</sup> Chen Xue-Kang<sup>2)</sup> Wu Gan<sup>2)</sup> Yang Jian-Ping<sup>2)</sup>  
Wang Rui<sup>2)</sup> Cao Sheng-Zhu<sup>2)</sup> Yu Rong<sup>2)</sup>

1) *School of Science, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China*

2) *Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000, China*

( Received 14 December 2006 ; revised manuscript received 14 May 2007 )

## Abstract

The effect of total pressure on growth rate and quality of diamond films prepared by microwave plasma chemical vapor deposition was investigated. The results show that when the total pressure changed from  $1.03 \times 10^4$  to  $1.68 \times 10^4$  Pa the growth rate increased from 3 to 16  $\mu\text{m/h}$ . For the diamond films prepared at high deposition pressure, scanning electron microscope images show clearly the crystals and the Raman spectra have sharp peaks at  $1332 \text{ cm}^{-1}$ , which shows good quality of diamond films. However, the voltage-current relation shows the electrical quality of diamond films decreased since the defect density of surface may increase at high deposition pressures.

**Keywords** : diamond films, growth rate, deposition pressure

**PACC** : 6855, 7520C

\* Project supported by the Doctoral Research Foundation of Southwest University of Science and Technology, China ( Grant No. 06ZX7113 ).

† E-mail :lixiaohong@swust.edu.cn