

微波等离子体 化学气相沉积金刚石膜

周健 傅文斌 袁润章 著

中国建材工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

微波等离子体化学气相沉积金刚石膜/周健,傅文斌,袁润章著. —北京:中国建材工业出版社,2002.3
ISBN 7-80159-245-X

I. 微... II. ①周...②傅...③袁... III. 金刚石-薄膜-生产 IV. TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 013757 号

内容摘要

本书介绍了金刚石的结构与主要性质,分析了金刚石膜的表征方法和化学气相沉积的机理,介绍了建立的 MPCVD-4 型微波等离子体 CVD 系统,对微波场型进行了分析和设计,着重分析了基片加热材料的温度场型,建立了四种温度场模型,并重点介绍了微波等离子体化学气相沉积高取向和透明金刚石膜的制备,最后分析了金刚石膜应用的关键问题及未来展望。它可以作为材料科学和有关薄膜科学技术专业的研究生及有关专业的高年级大学生的教学参考书,对于从事金刚石和金刚石薄膜研究与开发的专业人员也有一定的参考价值。

微波等离子体化学气相沉积金刚石膜

周健 傅文斌 袁润章 著

*

中国建材工业出版社出版

北京海淀区三里河路 11 号 邮编:100831

新华书店总店北京发行所发行 全国各地新华书店经售

北京丽源印刷厂印刷

*

开本:850 mm×1192 mm 1/32 印张:6.5 字数:167 千字

2002 年 3 月第 1 版 2002 年 3 月第 1 次印刷

印数:1~1000 册 定价:12.00 元

ISBN 7-80159-245-X/TU·121

序

金刚石具有极高的硬度和导热率,优异的光学透过性能,高的禁带宽度和场发射特性等极其优异的性质,因此在光学、半导体、真空微电子学、平面显示、机械及航空、航天和国防等领域都有十分广泛的用途。在这些领域的应用,将会对国防、电子、光学和机械等领域的高科技发展带来巨大的经济效益和社会效益。自 20 世纪 80 年代初期低压气相沉积法生长金刚石膜技术有了重大突破以来,现已成为当今材料科学中一个重要的研究热点。

金刚石薄膜最大的潜在应用领域是作为光学薄膜和半导体薄膜,而这个领域的开发在很大程度上依赖于高取向或单晶金刚石薄膜及大面积的透明金刚石膜的获得,但由于金刚石膜生长过程中缺陷的普遍存在,高取向或单晶及大面积透明金刚石薄膜的获得十分困难。因此,目前金刚石薄膜研究面临的最大挑战和难点就是在光滑非金刚石衬底表面异质外延生长高取向或大尺寸单晶金刚石薄膜。其关键技术是如何在大面积范围内均匀温度场等参数的获取以及金刚石薄膜生长缺陷的控制。

微波等离子体化学气相沉积金刚石膜工艺中,温度的均匀性是十分重要的。国外通常采用高频和热丝的方法在基片台内加热基片台,通过热传导来加热基片,这样不能获得大于基片台尺寸的均匀温度场区,同时为制备高取向金刚石膜又在基片台内增加了基偏压系统,使系统既复杂又昂贵。

为立足国情,发展薄膜材料技术,武汉理工大学材料复合新技

术国家重点实验室,开展了微波等离子体化学气相沉积法制备高质量金刚石膜的研究工作,并先后得到武汉市、湖北省重大攻关及自然科学基金的资助。研究内容主要包括:

(1) 进行微波场型设计,并在中科院等离子体物理研究所帮助下,建立一套 2450 MHz/5 kW 谐振腔式微波等离子体化学气相沉积装置(MPCVD-4 型)。为了精确控制沉积参数,采用光纤光谱仪,检测分析等离子体的可见光光谱以监测微波等离子体化学气相沉积过程;

(2) 不采用外部加热基片台的方法来加热基片,而采用在反应腔内用微波直接加热一种置于基片下方的材料,然后用被加热的这种基片加热材料来加热基片。利用微波对材料的选择加热特性,通过研究该装置反应腔的温度场模型,进行基片加热材料的设计和优选,由此获得大面积均匀的温度场区,甚至获得大于基片台尺寸的均匀温度区,为 MPCVD 的基片加热系统设计提供了新的技术选择;

(3) 开展微波等离子体化学气相金刚石的成核与生长研究,并在此基础上,通过研究基片预处理方法,通过工艺过程的控制,制备高取向金刚石膜与大面积的透明金刚石膜。

本书在介绍了有关金刚石一般知识的基础上,着重阐述了上述研究工作的相关成果。全书分为六章。第一章介绍了金刚石的结构与主要性质。第二章着重分析了化学气相沉积金刚石膜的机理和表征。第三章介绍了建立的 MPCVD-4 型微波等离子体 CVD 系统,对微波场型进行了分析和设计。第四章分析了基片加热材料的温度场型,建立了四种温度场模型。第五章在工艺优化的基础上,着重介绍了微波等离子体化学气相沉积高取向和透明金刚石膜的制备。第六章分析了金刚石膜应用的关键问题并对前景进行了展望。金刚石薄膜技术是一个正在发展中的高技术领域,希望本书能对正在从事该领域研究的同行们有所参考,也希望

能对正在材料学科攻读薄膜科学技术的研究生和高年级大学生有所启示。应该指出的是,我们的研究工作只是金刚石薄膜技术中很少的一部分,同时也由于我们学术水平有限,不足之处,在所难免,望读者多多指正。

袁润章
于武汉理工大学材料复合新
技术国家重点实验室
2002年元月

目 录

第 1 章 金刚石的结构与主要性质	(1)
1.1 碳的原子结构和金刚石的能带结构	(1)
1.1.1 碳的原子结构	(1)
1.1.2 金刚石的能带结构	(6)
1.2 金刚石的晶体形态和分类	(7)
1.3 金刚石的化学组成	(11)
1.4 金刚石的化学性质	(14)
1.5 金刚石的物理性质、解理与硬度	(15)
第 2 章 化学气相沉积金刚石膜的机理和表征	(22)
2.1 金刚石膜制备的发展概况	(22)
2.2 低压化学气相沉积金刚石膜的一般条件	(33)
2.3 低压化学气相沉积金刚石膜的生长机理和 模型	(34)
2.3.1 金刚石形核	(34)
2.3.2 亚稳态生长	(35)
2.3.3 金刚石的生长模型	(36)
2.4 CVD 系统中等离子体的性质	(37)
2.5 CVD 金刚石膜的反应路径和相图	(41)
2.6 金刚石膜的常用表征方法	(45)
2.6.1 金刚石薄膜结构的表征方法	(45)

2.6.2	薄膜成分的表征方法·····	(53)
第3章	微波等离子体 CVD 系统与微波场型设计 ·····	(61)
3.1	系统的组成及工作原理·····	(61)
3.2	高稳定度微波源·····	(64)
3.3	微波反应腔场型设计与模式转换器的工作 原理·····	(66)
3.3.1	微波反应腔场型设计·····	(66)
3.3.2	微波模式转换器的工作原理·····	(68)
3.3.3	TE ₁₁ 模式的产生与抑制 ·····	(71)
3.4	光纤光谱仪联机检测·····	(72)
3.4.1	实验装置基本组成·····	(73)
3.4.2	测量原理·····	(74)
第4章	基片加热材料的温度场型及建模 ·····	(77)
4.1	微波等离子体区的均匀填充模型·····	(79)
4.2	微波等离子体区的非均匀填充模型·····	(83)
4.3	均匀介质基片加热材料加热区的温度场模型·····	(89)
4.4	介质材料温度场的摄动模型·····	(93)
4.5	基片加热材料的设计与优化·····	(97)
4.6	优化后的基片加热材料中的温度场分析 ·····	(107)
4.7	数值计算与仿真程序 ·····	(110)
第5章	谐振腔式 MPCVD 金刚石膜的制备 ·····	(118)
5.1	MPCVD 金刚石膜的工艺优化 ·····	(119)
5.1.1	基片表面处理的作用 ·····	(119)
5.1.2	气源系统的影响 ·····	(123)
5.1.3	沉积气压的影响 ·····	(125)

5.1.4	基片位置的影响	(126)
5.2	高取向(100)金刚石膜的制备	(129)
5.2.1	三种单晶金刚石的形貌及相互转化	(129)
5.2.2	气相反应基团的光纤光谱在线检测	(131)
5.2.3	高取向(100)金刚石膜的制备	(133)
5.3	透明金刚石膜的制备	(145)
5.3.1	透明金刚石膜的光学性质估算	(146)
5.3.2	透明金刚石膜的制备	(148)
第6章	金刚石薄膜应用的关键问题与展望	(153)
6.1	当前金刚石膜产业化中要解决的重要技术	(154)
6.1.1	高速大面积的金刚石膜沉积工艺技术	(154)
6.1.2	控制金刚石膜的晶界密度和缺陷密度	(155)
6.1.3	金刚石膜中的 n 型掺杂	(155)
6.1.4	控制金刚石膜的成核和生长过程	(155)
6.1.5	金刚石膜的低温生长	(156)
6.1.6	与应用密切相关的技术	(156)
6.2	展望	(160)
附录 A1	式(4-11)的推导	(162)
附录 A2	式(4-44)的推导	(168)
附录 A3	参数摄动技术简介	(172)
主要参考文献	(183)

第 1 章 金刚石的结构与主要性质

碳是元素周期表中第六号元素,原子核中有六个质子、六个中子,核外有六个电子,原子量为 12.011。碳原子由 98.9%的 C_{12} 和少量同位素组成。在地壳中碳含量为 0.032%,占第 16 位。自然界中碳的同素异形体有很多种,常见的有三种:石墨(Graphite)、金刚石(Diamond)和兰氏石(Lonsdaleite)。金刚石具有一系列独特的性质,加之金刚石晶体是固体物理领域中研究的主要对象,因此,它引起了许多人的注意。金刚石的晶体结构是 1913 年布拉格(W. L. Bragg)等测定的,是 X 射线晶体结构分析的第一批成果。多年来,金刚石的各种性质都详简不同地被研究过,并解释了某些性质之间的相互关系,它们的表现特征与晶体内部构造特点及结构缺陷之间的依赖关系。下面首先分析一下碳的原子结构。

1.1 碳的原子结构和金刚石的能带结构

1.1.1 碳的原子结构

碳原子有六个电子,在最外层的 k 层有两个,在外面的 l 层有四个,其中两个是配对的 s 电子,另外两个是未配对的 p 电子,所以碳的基态电子层结构是 $1s^2 2s^2 2p^2$,基态的原子价为二价。量子力学的研究结果指出, $2s$ 态电子的电子云对原子核是球形对称的, $2p$ 态电子的电子云呈哑铃形状,按角动量量子化条件可以在空间取三个互相垂直的方向(即 x 、 y 、 z 的方向),因此 $2p$ 态电子

有三个取向不同的轨道,可分别记为 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 。由于两个 $2p$ 态电子之间存在排斥作用,它们要尽可能占据在两个不同的轨道上。当碳原子对外发生作用时,往往要发生一个 $2s$ 电子激发到 $2p$ 态的情形,这时碳原子的电子层结构可变为 $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$,从而有四个未成对的电子,都可以对外成键。根据杂化轨道理论,这些电子对外成键时,不一定按原有的轨道对外成键,而往往把它们的轨道“混合”起来,重新组合成新的所谓“杂化”轨道,然后对外成键^[1]。

碳原子的轨道杂化后,使 $2s$ 和 $2p$ 轨道电子的成键能力提高,降低了体系的能量,使其处于热力学更稳定的状态。

当碳原子构成金刚石时,碳原子的 $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 四个轨道将形成四个 sp^3 杂化轨道,它们的对称轴指向四面体的四个角。每个碳原子用这种杂化轨道与相邻的四个碳原子形成的 4 个等价的 σ 型共价键是饱和键,其中 s 成分占 $1/4$, p 成分占 $3/4$,四个键的电子轨道的形状相同,方向不同,从而构成一系列连续的三维刚性四面体键,方向性很强,分别指向以碳原子为中心的正四面体的四个顶角,任意两个键间的夹角为 $109^\circ 28'$ 。金刚石为面心立方结构,单位晶胞尺寸 $a_0 = 0.356\ 688 \pm 0.000\ 009\ \text{nm}$ (25°C), $\text{C}-\text{C}$ 键距为立方晶胞对角线的四分之一,即键长均为 $0.154\ \text{nm}$,单位晶胞中原子数 $Z=8$ 。原子位置: $(0\ 0\ 0)$ 、 $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$ 、 $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$ 、 $(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2})$ 、 $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})$ 、 $(\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4})$ 、 $(\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4})$ 、 $(\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4})$ 。烷烃类有机物中碳原子的电子也是 sp^3 杂化,甲烷中的碳原子与氢原子形成 σ 型共价键,也是四面体结构。

兰氏石是为纪念英国结晶学者 Kathleen Lonsdale 而命名,它最早是在陨石中发现的,属六方晶系结构,碳原子外层电子也是 sp^3 杂化,称为第三类金刚石 (Type III diamond, 或称六方金刚

石)²。金刚石与兰氏石的原子结构排列示意图见图 1.1。图中阴影部分表示碳原子的六边形环。由图可见,兰氏石与立方金刚石的区别在于:金刚石(111)面网沿(111)方向三层重复,为坐垫形交错形的三层结构,堆积顺序为 ABC,即第一层与第四层相同,重复周期为 $3 \times 0.206 \text{ nm} = 0.618 \text{ nm}$;而兰氏石(0001)面沿(0001)方向两层重复,兰氏石为船形重叠形的二层结构,堆积顺序为 AB,即第一层与第三层相同,重复周期为 $2 \times 0.206 \text{ nm} = 0.412 \text{ nm}$ 。

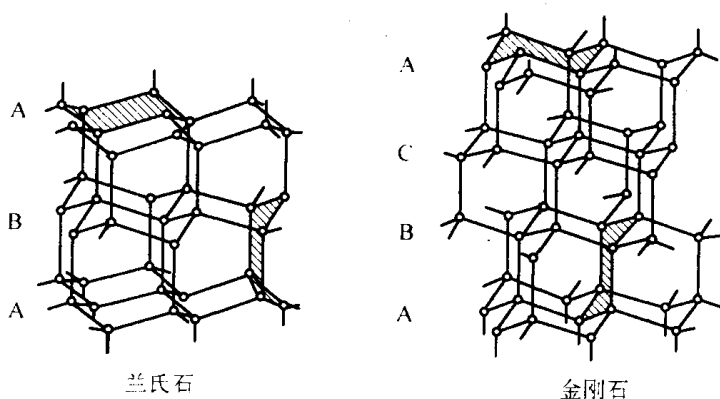


图 1.1 金刚石和兰氏石的原子结构排列示意图^[2]

立方金刚石和六方兰氏石的单元结构比较如图 1.2 所示。图 1.2 中(a)为堆积方向的 C-C 键侧视和俯视图,从中可以发现金刚石最相邻的 C-C 键为交错结构在堆积方向呈现折叠六环的坐垫结构,而兰氏石为重叠结构在堆积方向呈现折叠六环的船形结构,(b)为一个新平面正在成核的最初的碳结构,(c)为金刚石和兰氏石的基本结构单元,这也是新平面的成核核心。

当碳原子构成石墨时, $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 三个轨道将组合成三个 sp^2 杂化轨道,这三个杂化轨道的对称轴在同一平面上,并指向三角形的三个顶角,相互间成 120° 的夹角。当相邻的碳原子靠近时,每个碳原子有三个价电子沿三个 sp^2 杂化轨道与相邻三个碳

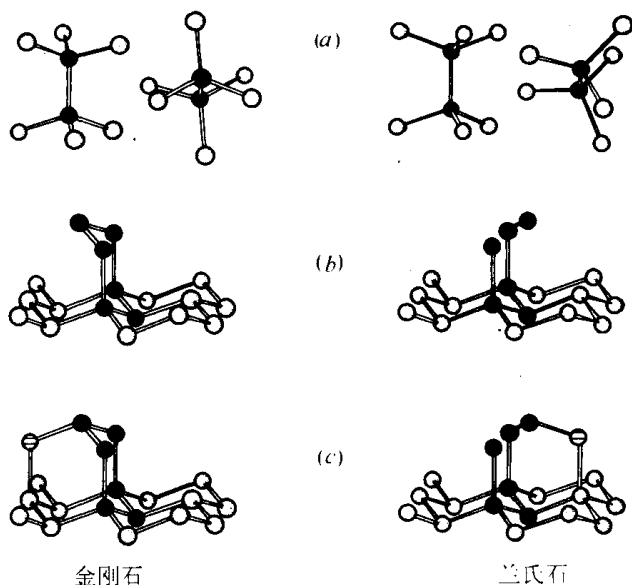


图 1.2 立方金刚石和六方兰氏石的单元结构比较
 (a)沿折叠方向的 C-C 键侧视和俯视图, (b)为一个新平面正在成核的
 最初的碳结构, (c)为金刚石和兰氏石的基本结构单元。^[2]

原子构成三个共价键,称为 σ 键,其方向在同一平面上,结果将使各碳原子形成正六边形的网状结构。这使得石墨晶体呈层状,层中每个碳原子的配位数为 3。此外,每个碳原子还多余一个 $2p_z$ 电子未参与杂化,它们的轨道都与层平面垂直,因此互相平行,层与层间是靠范得华(Van der Waals)键结合而成的。这里我们可以看到,由于 $2p_z$ 电子在层中较自由地活动,使得碳原子间每一个共价键上平均相当于还有 $2/3$ 个自由电子从侧面彼此来回进行联系形成特大 π 键,好象在每个共价键外还套有 $2/3$ 个电子的电子云管。它具有金属键的性质(因 $2p_z$ 电子在层内可以较自由地活动)。有时称这样的电子为 π 电子。为简单起见,我们可以称石墨

中的碳原子处于 $sp^2\pi$ 杂化状态。由此可见,石墨平面层上的键比单纯碳的共价键还要强一些。因此,石墨平面层上的碳原子间距(0.142 nm)比金刚石中的碳原子间距(0.154 nm)还要短,因为金刚石中的键是单纯碳的共价键。这就是石墨为什么能耐高温,而且是电的良导体的原因。石墨层间的垂直距离为 0.335 nm,由于层与层间靠范得华力结合,比较弱,故层间距要比层内原子间距大得多,且层与层间很易滑移。层与层之间的原子不是正对着,而是依次错开六方格子对角线长的一半(等于一个边长 0.142 nm),以使结构更加严密。这相似于密堆集球层间相互错开半个球的情形。

按各层错开的情况不同,石墨又可分为 ABCA 型(菱面体石墨)和 ABA 型(六面体石墨)。每隔两层,原子位置在垂直方向投视相重合的,称为 ABCA 型,这种石墨在天然石墨中约占 10%~20%;每隔一层,原子位置投视相重合的,称为 ABA 型,它在天然石墨中约占 80%~90%。两种石墨的结构如图 1.3 所示,层间距皆为 $0.335\text{ nm}^{[1]}$ 。

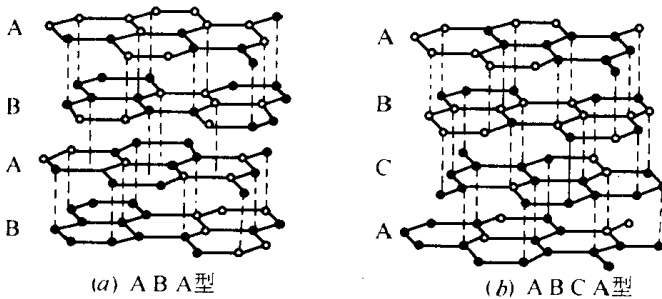


图 1.3 石墨的晶体结构^[1]

经过研磨等机械处理,可使 ABCA 型石墨的比重大大增加,在浓硫酸中煮后可使 ABCA 型石墨变成 ABA 型石墨。因为石墨层与层之间的相互作用力很弱,所以在研磨挤压等机械作用下,石

墨各层间容易滑移,可使 ABA 型向 ABCA 型转化。同时在一定的高温高压等条件下,ABCA 型石墨可直接转变为金刚石,ABA 型石墨经挤压滑移转变为 ABCA 型后,也能直接转变为金刚石。

1.1.2 金刚石的能带结构

金刚石是人们第一批计算能带结构的晶体之一,即计算电子能量与其波向量(准冲量)之间的关系,晶体中波向量的所有值,都在波向量空间布里渊区的某一体积内,金刚石的布里渊区如图 1.4 所示^[3]。有几个对称点标有字母,波向量空间中布里渊区的轴,与结晶学的轴相一致,例如 $\Gamma-X$ 方向与晶体(100)的方向一致,而 $\Gamma-L$ 方向则与晶体(111)方向一致。

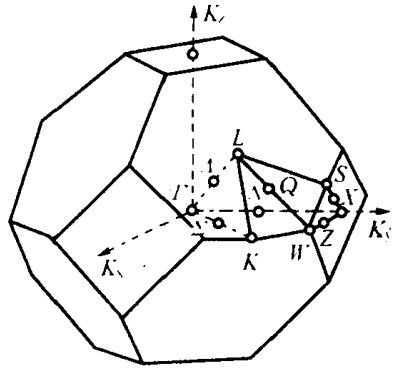


图 1.4 具有金刚石结构的晶体的布里渊区

赫尔曼(F. Herman)等人用正交平面波的方法,完成了金刚石区域结构的最初计算。对布里渊区几个方向的计算结果列于图 1.5 中^[3]。 Γ 点相应于布里渊区的中心,即相当于等于零的波向量值, X 点相应于在(100)方向中的布里渊区的边缘, L 点相应于(111)方向的边缘。从图 1.5 可见,碳原子的价电子构成一个带(价带),该带中的能量为波向量的平稳函数。图 1.5 中的金刚石价带是两个分支(次带),它们相交于 $\Gamma_{25'}$ 点。价带中的电子能量在该点上最大(区边)。价带上分支中的电子状态退化四倍,次带退化两倍。但在图 1.5 所列的结果中,在计算时并没有估计到电子作轨道运动时自旋与磁矩之间的相互作用。实际上,上分支按

自旋分裂成两个二次退化的次带,即所谓“轻”和“重”空穴带,只是在能带中心上,即点 Γ_{25}' ,退化作用才不消除。由于自旋轨道的相互作用,下分支向下移动到较低能带。这样一来,在点 Γ_{25}' 下次带就分离出去(带的自旋轨道裂变)。金刚石价带裂变的实验数值总共才为 0.006 eV (锗为 0.28 eV,硅为 -0.035 eV)。

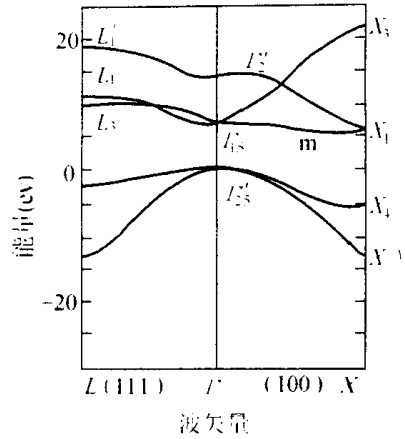


图 1.5 金刚石的能带

从图 1.5 可以看出,在价带与导带之间存在着很大的能隙——禁带。金刚石中的禁带宽度要比锗与硅中的禁带宽度大得多。因此,金刚石是一种良好的绝缘体。图 1.5 中的 m 点,相当于导带中电子最小能量或能带最小值。

1.2 金刚石的晶体形态和分类

根据金刚石出现的晶体外形和内部构造,可将晶体分为单晶体和连生体。同时,按照晶体的形状以及晶体之间的相互关系,单晶体和连生体又可进一步分类。金刚石属于立方晶系,在自然界中所看到的金刚石的晶体形态是多种多样的,八面体最常见,菱形十二面体和立方体较少,三角三八面体和四角三八面体更少。除这种平面晶体外,还有曲面晶体,包括曲面八面体、曲面菱形十二面体、曲面立方体、曲面六八面体和曲面四六面体等单形,以及由这些平面晶体或平面与曲面晶体构成的聚形等,而且集合体要比形状规则的单晶体常见。由于地壳的运动以及自然的冲积作用,曲面晶体要比平面晶体多,如图 1.6 所示^[4]。

此外,金刚石晶体还常常连生在一起,组成连生体,当其有规

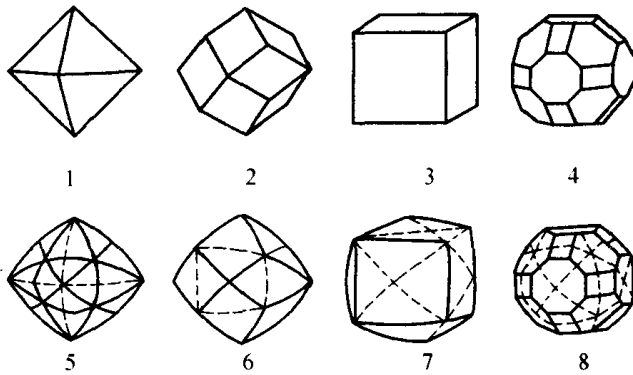


图 1.6 金刚石的常见晶体

1. 八面体; 2. 菱形十二面体; 3. 立方体; 4. 八面体、立方体与菱形十二面体的聚形;
5. 曲面八面体; 6. 曲面菱形十二面体; 7. 曲面立方体;
8. 曲面八面体、曲面立方体与曲面菱形十二面体的聚形

律地沿(111)面互相接触,或互相穿插,则形成“接触双晶”和“穿插双晶”,如图 1.7 所示^[4]。

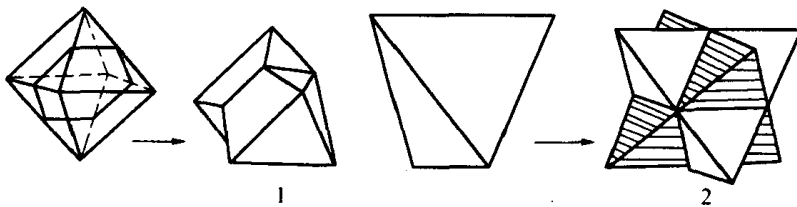


图 1.7 金刚石的双晶

1. 八面体按尖晶石律生成的接触双晶; 2. 由四面体构成的穿插双晶

自然界所见的金刚石晶体除了完整的晶形外,多数是不完整的,有的呈不规则状、浑圆状,也有呈碎片状,通常呈浑圆形,无明晰的晶棱及晶角,其晶面也不平整,常常由于生长或熔蚀形成阶梯状或凹凸不平的“晶面雕刻像”。曲面菱形十二面体常有阴暗条

纹；立方体上有时有平底的四边形凹坑；八面体上则出现倒三角形凹坑，三角形的晶角朝着八面体的晶棱。此外，在金刚石晶体的晶面上还有叠瓦状、棱柱状、瘤状、蛀穴状、毛玻璃状等蚀象，在晶体的曲面上还有塑性变形滑动线等。此外，在自然界还有少量聚晶（即微晶的集合体）出现，按其微晶聚合的结构特点，可分为圆粒金刚石、黑金刚石和球粒金刚石三种。

人造金刚石和天然金刚石在晶体形态方面相比较，有许多共同性，但也有一些明显的区别。就晶体形态而言，人造金刚石与天然金刚石的差异，其特点是有明晰的晶棱及顶角，而且晶面较平整。表 1.1 是天然金刚石晶体形态分类。

表 1.1 金刚石形态分类表

