

甲烷-氢混合气相生长金刚石薄膜

王秀琼 陈本敬 李华 刘松元

(湖南大学物理系)

目前,金刚石的合成主要是以石墨为原料,采用高温高压法合成金刚石小颗粒。尽管从五十年代起,许多研究工作者以碳氢化合物为原料想在低气压下合成金刚石薄膜。但一直到七十年代初, S. Aissenberg^[1] 和 C. Weissmantel^[2] 等才用离子淀积法生长出了类金刚石薄膜(即膜的大部分为非晶碳结构)。八十年代以来, B. V. Spitsyn^[3] 提出的化学输运法, S. Matsumoto^[4] 提出的热丝化学气相淀积(CVD)法, Mutsukazu Kamo^[5] 等提出的微波等离子体 CVD 法和 A. Sawabe^[6] 提出的电子促进 CVD 法,都是以碳氢化合物为原料,混合大量氢气,才生长出真正的金刚石颗粒和薄膜。从文献上看,他们的工作,仍处在实验室阶段。作者从 1985 年以来,使用自己改制的设备,用 CVD 法或电子促进 CVD 法,都在硅、钼等衬底上长出了金刚石薄膜。

图 1 是我们使用的实验装置示意图,实验装置由两部分组成:一是 CH_4 , H_2 混合气体的纯化装置;另一是加热反应室。

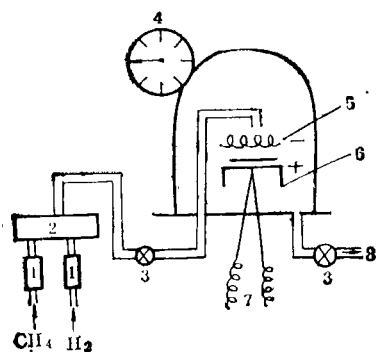


图 1 实验装置示意图

1—流量计; 2—纯化装置; 3—流量开关;
4—气压表; 5—灯丝; 6—衬底支架; 7—
热电偶; 8—接机械泵

加热反应室是由真空镀膜机改装成的。真空罩内装有灯丝和用钼片做的支架。它可以通大电流加热衬底。衬底温度用热电偶测量。真空室内的总气压用气压表测量。气体流量则用进气端和抽气端的流量控制开关控制。

实验方法如下:先将衬底用 CP 腐蚀,然后用蒸馏水反复清洗,烘干后置于衬底支架上,盖罩后,抽真空至少到 3×10^{-3} Torr。 CH_4 和 H_2 气体分别由流量计控制比例后通入纯化器混合并纯化,然后进入反应室。控制总气压不变,让室内气体始终处于动平衡态。调灯丝和衬底温度到需要值。若用电子促进 CVD 法,还需在灯丝、衬底支架间加电压,给电子提供加速电场。实验结果表明,有关参数值在下述范围内均可获得金刚石薄膜。

$\text{CH}_4:\text{H}_2$ 0.5:100—3:100

气压 10—100 Torr

流量 8—100 ml/min

衬底温度 700—1000 °C

当然,不同条件下生长的晶粒大小,薄膜的均匀性和石墨含量等是不同的。

我们在硅、钼片上生长了金刚石薄膜,并作了以下的观察和实验:

(1) 在矿相显微镜下观察,薄膜由象砂粒一样的晶体组成,透明,有的略带黄色。

(2) 用硅片刻划,硅片碎裂而膜无伤痕,表明膜的硬度大于硅片。

(3) 用电子探针作能谱分析,发现没有 Si, Mo, 只有 C, 说明薄膜不是碳化物。

(4) 进行 X 射线衍射实验。采用 Cu 靶时,在 43.9° 处出现 111 峰值,其值与 ASTM 卡片指出的符合得很好。只是金刚石膜很薄,衍射强度不大,较弱的谱线有时难以观察到。

我们认为,碳氢化合物和氢气相混合能生长出金刚石薄膜和颗粒,原因是 CH_4 和 H_2 在高温下会分解。按碳氢化合物平衡方程计算,在 2000°C 下,可能出现活性物质 CH_3 , C_2H_2 , CH 和 H 等,这些含碳物质在衬底表面形成过饱和和气压,同时,在表面被吸附,并沿表面移动到适当的晶格位置,再与氢原子 (H) 作用而成为被激发的碳原子,于是这些碳原子之间产生 sp^3 或 sp^2 杂化的碳-碳键。

B. V. Derjaguin 和 D. B. Fedoseev^[7] 指出,在 1000°C 下,气体中与石墨形成平衡的碳原子浓度比与金刚石形成平衡的碳原子浓度小二倍。这样一来,生长石墨的过饱和度低,而生长金刚石的过饱和度高。因此生长金刚石的同时,更可能生长石墨。不过在低气压下微晶的金刚石是稳态,而石墨是非稳态^[8]。如果有足够的氢原子与之作用,便可将石墨腐蚀掉。实验中,我们适当提高灯丝温度或用电子促进法

以增加氢原子,并同时适当降低衬底温度以减少碳,这样便有足够的氢原子将生成的石墨腐蚀掉,保留下生长的金刚石。结果生长出不含石墨或少含石墨的金刚石膜。

参 考 文 献

- [1] S. Aissenberg and R. Chabot, *J. Appl. Phys.*, **42** (1971), 2953.
- [2] C. Weissmantel et al., *Thin Solid Films*, **63**(1979), 315.
- [3] B. V. Spitsyn et al., *J. Crystal Growth*, **52**(1981), 219.
- [4] S. Matsumoto et al., *J. Materials Science*, **17**(1982), 3106.
- [5] Mutsukazu Kamo et al., *J. Crystal Growth*, **62**(1983), 642.
- [6] A. Sawabe, *Appl. Phys. Lett.*, **42-2** (1985), 46.
- [7] B. V. Derjaguin, D. B. Fedoseev, *Scientific American*, **233-5** (1975), 102.
- [8] Э. Ф. Цайковский, Г. Х. Розенберт *Докл. Акад. Наук.*, **276-6** (1984), 1375.

(上接第624页)

2. 电弧熔炼甩带机的优点

- (1) 熔化温度高,可以熔化任何金属合金。
- (2) 由铜坩埚带来的污染少。为了解熔体与铜坩埚的反应程度,我们对 $(\text{Mo}_6\text{Ru}_4)_{100-x}\text{B}_x$ 金属玻璃条带进行了等离子光谱分析,其结果见表2。它表明,用水冷铜坩埚制备出的金属玻璃条带的铜含量是相当少的,是在分析误差范围内。因此可以认为使用水冷铜坩埚对金属玻璃条带的污染很少。

表 2

| 样品 | B ₁₂ | B ₁₄ | B ₁₆ | B ₂₀ | B ₂₂ | B ₂₄ | B ₂₆ | B ₂₈ |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| wt%Cu | 0.046 | 0.04 | 0.04 | 0.15 | 0.08 | 0.14 | 0.1 | 0.09 |

(上接第636页)

参 考 文 献

- [1] I. 牛顿著,郑太朴译,自然哲学之数理原理,商务印书馆,(1935),3.
- [2] H. 武辛,伊萨克·牛顿,科学普及出版社,1979,60.
- [3] 许良英,范岱年,爱因斯坦文集(第一卷),商务印书馆,(1976),228.
- [4] マツハ,力学の発達と其の歴史的批判的考察,内田老

(3) 电弧熔炼甩带机比高频熔炼石英喷嘴甩带机经济。电弧熔炼甩带机电源是一台直流电焊机电源,较高频电源便宜。甩带机工作时虽然要消耗许多喷嘴,但由于电弧熔炼甩带机喷嘴是紫铜制造的,故比通常使用的石英喷嘴便宜。

(4) 使用电弧熔炼甩带机没有感应熔炼时产生的高频辐射伤害,对于操作者比较安全。

我们使用这台国内首次研制成功的电弧熔炼甩带机已经制备出了 $(\text{Mo}_6\text{Ru}_4)_{100-x}\text{B}_x$, $x=14-28$ 等金属玻璃条带和 $\text{Nb}_{71-82}\text{Si}_{18-25}$ 金属玻璃条带。这台设备已于1986年10月10日通过了鉴定。

鶴岡,昭和十六年,195.

- [5] W. C. 丹皮尔,科学史,商务印书馆,(1979),227.
- [6] 同[2], p. 52.
- [7] 同[3], p. 314.
- [8] 同[3], p. 273.
- [9] 同[3], p. 225.
- [10] 杨振宁,世界科学译刊, No. 1 (1979), 3.
- [11] 同[3], pp.14-15.