

物理学与新型(功能)材料专题系列介绍 (V)

金刚石薄膜及其应用

邹广田 于 三

(超硬材料国家重点实验室 吉林大学原子与分子物理研究所, 长春 130023)

金刚石薄膜的气相合成及应用研究近年来取得了飞速发展, 气相合成金刚石薄膜的 CVD 方法已达 20 几种, 最大的沉积速度已达到每小时 $930\mu\text{m}$ 。硼掺杂金刚石薄膜的空穴载流子浓度已达到 10^{18}cm^{-3} , 电阻率已达到 $10^{-2}\Omega\cdot\text{cm}$, 在硅衬底表面实现了金刚石薄膜的选择性生长。金刚石薄膜热沉使半导体锁相阵列激光器的输出功率提高了 10% 左右, 金刚石薄膜作为刀具涂层使刀具的寿命得到提高, 金刚石热敏电阻、发光管、场效应管等器件原型电子器件在实验上已获得成功。

Abstract

The preparation and application of diamond films have seen great progress in recent years. More than 20 methods have been reported and a maximum growth rate for diamond films of about $930\mu\text{m}$ per hour has been achieved. For boron doped diamond films the maximum hole concentration measured is 10^{18}cm^{-3} and the specific resistance as low as 10^{-2}

子对时, 便不再对自旋极化有贡献。当 x 值很小时, 这种最近邻对形成的可能性很小, 但随着 x 的增大, Mn^{2+} 离子结合成对的可能性也随之增大, 因此实际上对局域磁化有贡献的有效 Mn^{2+} 离子数目并不再增加, 而是趋于饱和, 从而使得 BMP 的束缚能也趋于饱和。Mohan 等对 $n\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 中施主 BMP 束缚能的理论估算和实验结果^[4]符合得很好。

杂质 BMP 的形成增大了杂质的束缚能, 而外磁场对 BMP 有破坏作用, 因为当外磁场足够大时, 所有的 Mn^{2+} 离子自旋都将按磁场方向极化, 这时就没有什么 BMP 可言了。因此, 随着磁场的增大, BMP 效应愈来愈弱, 杂质束缚能变小, 从而使杂质电导率变大, 导致负磁阻。

本文以 SMSC 中 $\text{A}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}^{\text{VI}}$ 为例, 介绍了由于 $sp\text{-}d$ 交换相互作用的存在引起 SMSC 输运性质和杂质态行为产生的许多独特的物理现象。随着对 SMSC 的 $\text{A}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}^{\text{VI}}$ 体系实验和理论研究的进一步深入, 一些新型的 SMSC

材料也引起人们的关注, 例如含其他过渡金属离子 Fe, Co 等及含稀土金属离子的 II-VI 和 IV-VI 族三元体系, 它们的输运性质和杂质态行为有待于进一步探索。

- [1] J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.*, **64** (1988), R29.
- [2] 陈辰嘉, *物理* **17**(1988), 462.
- [3] M. Dobrowolska et al., *Solid State Commun.*, **28** (1977), 25.
- [4] T. Wojtowicz et al., *Physica B+C*, **117+118** (1983), 476.
- [5] T. Wojtowicz et al., *Phys. Rev. Lett.*, **56** (1986), 2419.
- [6] P. A. Wolff, in *Semiconductors and Semimetals*, Academic, Boston, **25** (1988), 413.
- [7] Chen Chenjia et al., *Rare Metal*, **9** (1990), 272.
- [8] A. Mycielski et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, Suppl **49**, (1980), 807.
- [9] T. Dietl et al., *Physica B+C*, **117+118** (1983), 491.
- [10] Y. Shapira et al., *Phys. Rev.*, **B34** (1986), 4187.
- [11] T. Wojtowicz et al., in *Proceedings of the International Conference on Application of High Magnetic Fields in Semiconductor Physics*, Springer, Berlin, **71** (1987), 442.
- [12] M. Nawrocki et al., *Phys. Rev. Lett.*, **46**(1981), 735.
- [13] L. R. Ram-Mohan et al., *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 1330.
- [14] M. Bugajski et al., *Phys. Rev.*, **B38** (1988), 10512.

Q • cm Selective deposition of diamond films on Si wafers has been achieved. By using diamond film heat sinks in the thermal design of phase-locked semiconductor laser diode arrays, the output power of the diodes has been increased by approximately 10%. The lifetime of tools has been increased by use of diamond coatings. Simple diamond devices, such as thermistors, light diodes and FET's have been fabricated in some laboratories.

金刚石,通常称为“宝石”,自古以来受到人们的珍视。随着人类的进步及科学的发展,人们对金刚石的物质形态及其科学价值的认识也不断深入。1704年牛顿首先提出金刚石是四族元素碳的单质的假设,随后,X射线衍射技术的发展从实验上证实了金刚石是由碳组成的具有立方结构的晶体。20世纪初,化学热力学的发展从理论上预言了金刚石是高温高压条件下碳的一种热力学稳定相。在此基础上人们提出了人工合成“宝石”的设想,并于1955年利用高温高压方法首次实现了金刚石的人工合成^[1],进而形成了人造金刚石及其制品工业。

另一方面,在金刚石的热力学亚稳态及石墨的热力学稳定态,即在压力低于1atm,温度在1000°C左右的条件下,所进行的低压气相合成金刚石的探索工作几乎与前者具有同样长的历史。然而真正地使气相合成金刚石作为一种新型的多功能材料受到人们高度重视的开创性工作,是日本无机材料研究所 Setaka 等人于80年代初报道的研究结果。Setaka 等人^[2-4]以甲烷等有机化合物气体与氢气混合作为原料气体,利用灯丝热解化学气相沉积(CVD)方法、微波等离子体 CVD 方法以及射频等离子体 CVD 方法分别在金刚石、单晶硅等衬底表面沉积出了金刚石薄膜,并且证实了气相合成金刚石薄膜与天然 II a 型立方结构金刚石具有相同的晶体结构及晶格常数,其物理化学性质与天然金刚石十分相近。

Setaka 等人的工作揭开了气相合成金刚石研究历史的新的-幕。我国于1987年首次利用灯丝热解 CVD 方法实现了金刚石的低压气相合成^[5]。在十年左右的时间里,金刚石薄膜气相合成研究工作得到了飞速的发展,到目前为止金刚石薄膜的气相合成方法已发展到了

20多种,金刚石薄膜的性质及应用研究也取得了可喜的成果,一个全球性的金刚石薄膜热方兴未艾。

一、金刚石薄膜

金刚石薄膜是指利用各种气相方法沉积于衬底表面的薄膜金刚石材料,目前主要是指多晶金刚石薄膜。它除具备一般金刚石的物理化学性质以外,还具有薄膜材料的一些特有的性质。金刚石是自然界中最硬的物质,具有高的机械耐磨特性、化学稳定性、高绝缘特性、高热特性、良好的光学透过特性和良好的声学保真特性。金刚石能够抗御几乎所有的有机和无机酸的腐蚀,室温下的热导率是铜的热导率的五倍,对从远红外到紫外的几乎所有波长的光(除其很弱的本征吸收外)均具有良好的透过特性。金刚石的能带结构与常规的半导体材料十分相似,但是由于其禁带宽度较大(5.5eV),通常情况下金刚石不导电,是绝缘体。

通过适当掺杂,引入浅能级后可以制备半导体金刚石薄膜。半导体金刚石具有许多常规半导体材料无法比拟的优点,大的禁带宽度,高的电子空穴迁移率,良好的导热特性,使得金刚石半导体材料适合于制作响应速度快、散热特性好及抗辐射本领强的电子器件。

金刚石中存在着各种发光色心及杂质发光带,因此金刚石还是一种大有前途的发光材料,尤其是金刚石中的短波长可见光发射特性更是独具魅力。金刚石薄膜的气相合成成为金刚石发光器件的制备创造了条件。

可以说金刚石集多种优异的材料特性于一身,是一种不可多得的多功能新材料。气相合成金刚石薄膜的成功使得金刚石的许多优异的

物理化学特性得以更加充分的发挥,尤其是为其作为新型的电子材料、光学窗口材料及机械加工涂层材料的应用创造了条件并预示了十分广阔的应用前景。

二、金刚石薄膜的气相合成技术

金刚石薄膜的各种等离子体 CVD 合成方法发展到今天,其种类已达到二十余种。按工作原理和等离子体激发方式,所有的合成方法可以分为两大类:一类是热激发等离子体方法,另一类是电磁激发等离子体方法。典型的热激发等离子体方法是灯丝热解 CVD 方法^[2]、化学反应输运法(CTR)^[6]和直流电弧热分解法^[7]。主要的电磁激发等离子体方法有微波等离子体 CVD 方法^[4]、直流等离子体喷射 CVD 方法(DC plasma jet CVD)^[8]、射频等离子体 CVD 方法、直流辉光放电 CVD 方法及氧-炔燃烧法^[9]等。以上两种激发方式相结合还发展了一些复合激发方法,其中以电子辅助灯丝热解 CVD 方法最为成熟^[10]。

各种方法的优劣主要表现在金刚石的生长速度和晶体品质两个方面。目前在生长速度方面具有明显优势的方法是直流等离子体喷射方法,文献报道的最大生长速度为 $930\mu\text{m}/\text{h}$ ^[8],这也是目前气相合成金刚石的最大生长速度。微波等离子体 CVD 方法和灯丝热解 CVD 方法虽然具有较小的生长速度,但此法合成金刚石薄膜具有好的晶体品质,工艺比较成熟,并可进行半导体掺杂等优点,因而受到大多数研究者的重视并被广泛采用。图 1 为灯丝热解 CVD 设备和微波等离子体 CVD 设备示意图。

目前的气相合成金刚石方法大都采用碳氢化合物、碳氧化物及碳氢氧化物气体为原料,常用的有 CH_4 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CO 等,上述化合物与氢气或氧气混合在热激发或电磁激发下产生具有一定能量和密度的等离子体,这种等离子体在具有一定温度的衬底表面上形成金刚石。目前作为衬底材料的主要有 Si、石英、各种耐高温金属、各种金属化合物及各种复合材

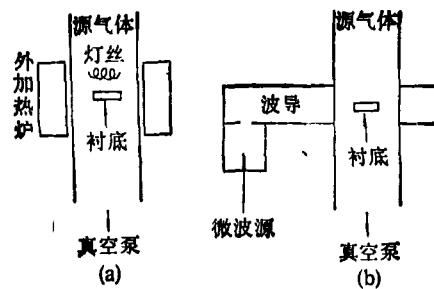


图 1 灯丝热解 CVD 设备和微波等离子体 CVD 设备示意图

料等。源气体中碳组分越少,所合成的金刚石的晶体品质越高,含碳等离子体的温度越高,金刚石的生长速度则越大。生长金刚石的衬底温度一般在 600°C 至 1200°C 的范围内。此外,在生长金刚石的碳氢等离子体中添加适量的氧可以改善金刚石的晶体品质,提高生长速度^[11]。

三、金刚石薄膜的材料性质

气相合成金刚石与天然金刚石具有相同的晶体结构及材料性质,这一点可以利用 X 射线衍射、拉曼光谱等方法得到实验证实。X 射线衍射表明,气相合成金刚石的晶格常数为 3.565 \AA ,其晶格常数及晶面间距与天然金刚石相同。

拉曼光谱观测到气相合成金刚石在 1333 cm^{-1} 波数具有明显的拉曼散射峰,其拉曼散射特征与天然金刚石相同。气相合成金刚石的拉曼光谱与天然金刚石的拉曼光谱具有一明显的差别,即除 1333 cm^{-1} 的拉曼散射峰外,在 $1500\text{—}1600\text{ cm}^{-1}$ 的波数范围内往往出现一强度较弱的宽带拉曼散射峰。这说明气相合成的金刚石薄膜中含有一定成分的石墨及非晶碳相,但考虑到石墨的拉曼散射因子一般为金刚石的 30—50 倍,因而实际上金刚石薄膜中非金刚石碳的含量是很低的。然而这少量的非金刚石的碳相的存在却直接影响金刚石薄膜晶体品质,是造成气相合成金刚石与天然金刚石材料性质差异的一个重要因素。薄膜中的非金刚石碳成分主要为晶体生长过程中伴随沉积的石墨类碳相,

并且这种非金刚石的碳成分主要存在于多晶金刚石的晶粒间界中。金刚石薄膜中的少量非金刚石的碳相的含量与合成条件有关,因而通过优化合成条件改进合成技术,最大限度地减少非金刚石碳的含量,是制备高品质金刚石薄膜的关键。气相合成的高品质金刚石薄膜的扫描电镜照片及拉曼光谱如图2所示。气相合成金刚石薄膜的红外吸收特征及能谱(XPS)探测到的价电子结合能^[12]均与天然金刚石相同。

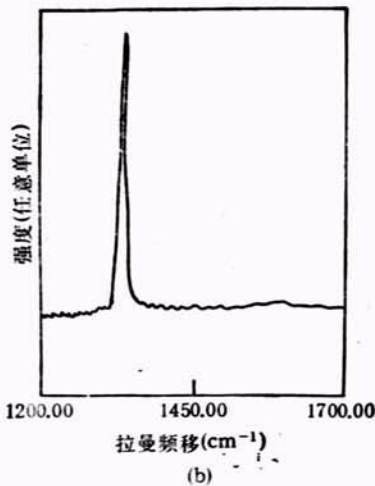


图2 气相合成高品质金刚石薄膜的扫描电镜照片(a)及拉曼光谱(b)

气相合成金刚石具有十分丰富的光发射特性,其阴极荧光及光致发光特征与天然金刚石既有共性又存在着一定的差异,并且通过适当

物理

的半导体掺杂可以使气相合成金刚石的光发射特性得到调制。图3给出在相同的合成条件下非掺杂金刚石薄膜与具有一定浓度的硼掺杂金刚石薄膜的阴极荧光特性的比较。这一现象具有一定的启发性,使人们容易联想到通过选择合适的掺杂剂及改变掺杂浓度获得具有期望波长的金刚石薄膜发光材料。这方面的研究工作尚待进一步的完善。

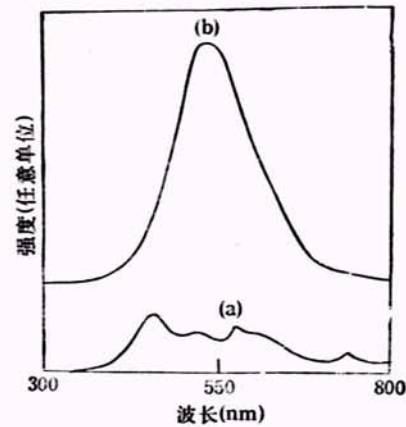


图3 非掺杂金刚石薄膜(a)与硼掺杂金刚石薄膜(b)的阴极荧光特性

四、金刚石薄膜的应用

金刚石制备电子器件的应用已取得了初步的结果,目前实现的金刚石薄膜半导体器件有金刚石薄膜发光管、金刚石薄膜场效应管、金刚石薄膜热敏电阻等。具有绿光发射的金刚石薄膜发光管的设计结构有两种(见图4):一种采用与ZnS发光管类似的结构设计,另一种利用肖特基结发光。这两种结构的发光管均已获得一定强度的荧光发射。然而上述的金刚石膜半导体器件还都是实验室研究结果,要实现工业应用尚有许多问题需要进一步解决。

针对金刚石薄膜在电子器件领域中的应用所进行的气相掺杂研究近年来也十分活跃,其中利用掺杂技术制备P型或n型半导体金刚石材料的研究正在成为一个引人注目的课题。硼掺杂制备P型半导体薄膜的研究已取得了较大的进展。用于硼掺杂金刚石薄膜制备的主要方

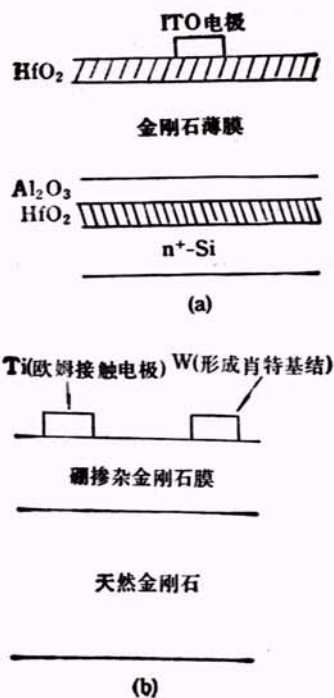


图4 金刚石薄膜发光管的设计结构

法是灯丝热解 CVD 和微波等离子体 CVD 方法, 掺杂剂为单质硼、氮化硼及 B_2H_6 , 目前实现的最低电阻率为 $10^{-7} \Omega \cdot cm^{[3]}$, 掺杂浓度为 $10^{20} cm^{-3}$, 载流子浓度为 $10^{18} cm^{-3}$, 并有良好的晶体品质^[4]。以磷为掺杂剂的 n 型半导体金刚石薄膜的制备已获得初步成功^[5], 但由于掺杂浓度及载流子浓度较低, 电阻率较高, 因而距实际应用还存在着一定的距离。在此基础上制备的多晶金刚石薄膜 p-n 结, 已观察到了初步的整流特性。

作为电子材料, 金刚石薄膜的定形加工是一个比较难于解决的问题, 因为金刚石具有很高的化学稳定性及机械强度。针对这一问题, Hirabayashi 等^[6]首先实现了金刚石薄膜的选择性生长, 即在衬底表面按照设计图形生长金刚石薄膜, 这种方法后来又得到了进一步的发展并已趋于完善。图 5 为在单晶硅衬底表面上制备的选择性生长金刚石薄膜的结果^[7]。金刚石薄膜的选择性生长技术对于开发其在电子器件中的应用具有十分重要的意义。

金刚石薄膜作为半导体锁相阵列激光器的

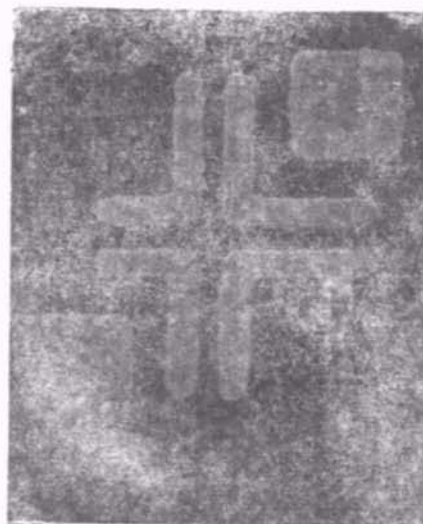


图5 硅衬底表面金刚石薄膜的选择性生长照片

散热热沉的应用研究结果已有报道^[8], 用于制备热沉的金刚石薄膜一方面要求具有一定的厚度, 另一方面还要求具有较好的晶体品质。首先利用准分子激光器将厚度为 $100 \mu m$ 的高晶体品质金刚石膜切割成几何尺寸为 $2 mm \times 2 mm \times 0.1 mm$ 的矩形块, 表面金属化后, 再依次蒸镀 Pt, Au 金属层, 实现热沉的制备。

金刚石膜热沉用于 GaAs/GaAlAs 锁相阵列激光器的散热, 使该激光器的散热特性得到了初步的改善, 室温连续最大光输出功率相对于铜热沉散热时提高了 10% 左右。图 6 给出

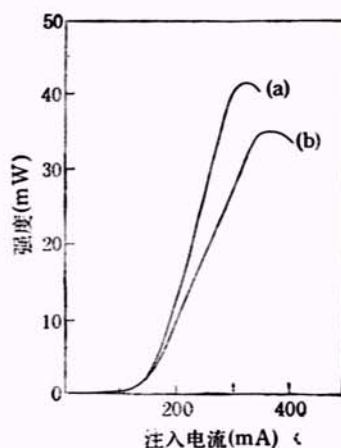


图6 利用金刚石膜热沉散热的半导体锁相阵列激光器的室温连续光输出特性

(a) 金刚石膜热沉散热; (b) 铜热沉散热

该激光器在铜热沉散热和金刚石膜热沉散热时的室温连续光输出功率特性的比较。

用于热沉制备的金刚石薄膜表面金属化是在常规的真空蒸镀设备上实现的。利用金属钛真空蒸镀及真空烧结,实现金刚石薄膜表面金属化后,表面金属层与金刚石薄膜基体的界面中形成一定量的TiC,从而改善了两者间的接触和粘接特性。

最近,Ito等人^[19]报道了金刚石薄膜作为刀具涂层材料的应用研究结果。在原有硬质合金材料刀具表面沉积了金刚石薄膜以后,刀具的使用寿命相对沉积前提高了10倍左右。

目前利用金刚石薄膜制造的初级工业化产品只有有限的几种,如金刚石膜高保真音响扬声器振动膜,金刚石薄膜X光窗口,气相合成金刚石手术刀等。由此可见,气相合成金刚石薄膜的许多优异的物理化学性质还没有得到很好的应用,金刚石薄膜的巨大潜在市场尚待进一步开发。

五、存在的问题

气相合成金刚石薄膜的历史发展到今天,合成技术与金刚石薄膜的性质研究已取得了长足的进步,然而应用开发还存在着许多问题,尽管许多人对未来的金刚石薄膜应用市场作过各种预测研究,但到目前为止,整个金刚石薄膜的应用市场几乎仍然是个空白。这说明若想真正地使金刚石薄膜这种新材料得到实际应用,现存的许多障碍需要进一步克服。非金刚石衬底表面上金刚石异质外延的实现,气相合成金刚石中晶体缺陷和杂质的有效控制,具有实用价

值的P型及n型半导体金刚石薄膜的制备,金刚石薄膜与其他衬底材料间的附着力的提高等都是进一步开发金刚石薄膜工业化应用所需解决的主要问题。此外,金刚石的气相生长机制尚未研究清楚。上述问题的真正解决必将导致金刚石薄膜应用研究的大发展,并使其工业化应用成为现实。

- [1] F. P. Bundy et al., *Phys. Chem.*, 10(1973), 213.
- [2] S. Matsumoto et al., *J. Mater. Sci.*, 21(1982), L183.
- [3] M. Kamo et al., *US Patent*, No. 4434188, (1984).
- [4] M. Kamo, et al., *J. Crystal Growth*, 62 (1983), 642.
- [5] 金曾孙等, *吉林大学自然科学学报*, No.2(1987), 127.
- [6] B. V. Spitsyn et al., *J. Crystal Growth*, 52 (1981), 219.
- [7] F. Akatsuka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27 (1988), L1600.
- [8] N. Ohataka and M. Yoshikawa, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1980), 717.
- [9] Y. Hirose et al., in the Proceedings of the First International Conference on Diamond and Diamond-Like Films, the Electrochem. Soc., USA, (1989), 80.
- [10] A. Sawabe, and T. Inuzuka, *Appl. Phys. Lett.*, 64 (1985), 164.
- [11] T. Kawato, and K. Kondo, *Jpn. Appl. Phys.*, 26 (1987), 1429.
- [12] 于三等, *科学通报*, 36(1991), 182.
- [13] W. Tsai et al., in the Proceedings of the Second International Conference on the New Diamond Science and Technology, the Materials Research Soc., USA, (1990), 837.
- [14] Yu San. et al., *Chin. Phys. Lett.*, 8(1991), 203.
- [15] K. Okano et al., in the Proceedings of The Second International conference on the New Diamond Science and Technology, the Materials Research Soc, USA, (1991), 917.
- [16] K. Hitabayashi et al., *Appl. Phys. Lett.*, 53 (1988), 1815.
- [17] San Yu, et al., *Materials Letters*, 10 (1991), 375.
- [18] 于三等, *人工晶体学报*, 5, (1991), 151.
- [19] T. Ito, in *Application of Diamond Films and Related Materials*, Ed. by Y. Tzeng et al., Elsevier Science Publishers, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, (1991), 77.